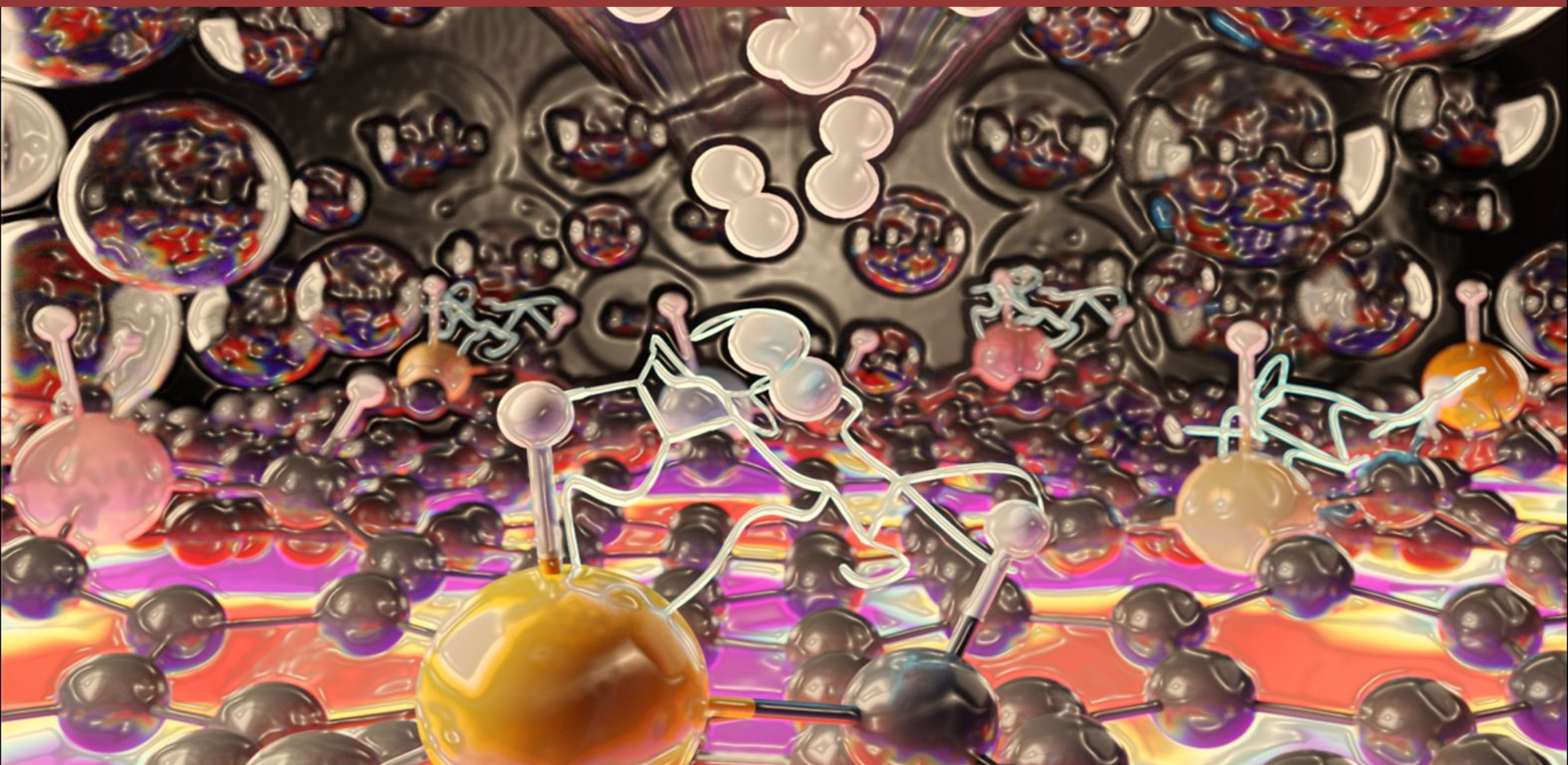


Универзитет у Београду –
Факултет за физичку хемију

Српска академија наука и уметности
Одељење хемијских и биолошких наука



Научни скуп

**Савремени правци истраживања водоника
као горива будућности**

**Contemporary research in the field of hydrogen
as the fuel of the future**

10. јун 2022.

**Српска академија наука и уметности
Сала 2, први спрат, 10 часова**

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Српска академија наука и уметности
Одељење хемијских и биолошких наука

Научни скуп / Scientific meeting

*Савремени правци истраживања
водоника као горива будућности*

*Contemporary research in the field of
hydrogen as the fuel of the future*

Београд 2022.

***Савремени правци истраживања
водоника као горива будућности***
***Contemporary research in the field of
hydrogen as the fuel of the future***

Књига сажетака / Book of Abstracts

Уредници

Проф. др Игор А. Пашти
Акад. проф. др Славко Ментус

Издавач

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију
Београд, Србија

За издавача

Проф. др Мирослав Кузмановић

Штампа

Сору Сентар – Београд

Тираж

60

ISBN 978-86-82139-84-3

БЕОГРАД, СРБИЈА 2022

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

662.769.2(082)

**НАУЧНИ скуп Савремени правци истраживања водоника као
горива будућности (2022)**

[Књига сажетака] / Научни скуп Савремени правци истраживања водоника као горива будућности = [Book of abstracts] / Scientific meeting Contemporary research in the field of hydrogen as the fuel of the future ; [уредници Игор А. Пашти, Славко Ментус]. - Београд : Универзитет, Факултет за физичку хемију, 2022 (Београд : Сору центар). - [14], 55 стр. : илустр. ; 25 cm

Сажети упоредо на срп. и енгл. језику. - На врху насл. стр.: Српска академија наука и уметности, Одељење хемијских и биолошких наука. - Стр. [5-8]: Предговор / Игор Пашти, Славко Ментус. - Библиографија уз сваки сажетак.

ISBN 978-86-82139-84-3

а) Водоник -- Коришћење -- Зборници

COBISS.SR-ID 67376137

Предговор / Preface

Водоник је од почетка 20. века, односно почетка глобалне индустријализације, важна индустријска сировина. Тако од 1913. проналаском Хаберовог процеса уведена индустријска производња амонијака из азота и водоника, као сировине за вештачка ђубрива. Током Првог светског рата амонијум нитрат је уместо као ђубриво коришћен првенствено као компонента експлозива, али је после рата наставио своју првобитну примену. 1930-тих уведен је процес крекинга нафте за обогаћивање лакшим фракцијама употребљивим у моторима са унутрашњим сагоревањем. Пошто водоник у природи није слободан него је готово сав везан у саставу воде, за наведене примене развијени су индустријски поступци за његово добијање из воде, реакцијом са природним гасом метаном, или угљеником. Како је број становника на Земљи растао, расла је потреба за вештачком ђубривима и моторним горивима, тако да је 2020. производња водоника достигла ~120 милиона тона.

Године 1973. дошло је до такозване нафтне кризе која је уздрмала свет и потакла идеје да се енергетика базира на потрошњи фосилних горива замени енергијом обновљивих извора. Прве идеје биле су да то буде водонична енергетика. Од тада траје убрзана истраживачка делатност на развоју електролитичког разлагања воде и горивних водонично кисеоничних ћелија, као и на развоју метода за магационирање водоника. Један од првих значајнијих успеха остварен је 1986. увођењем у производњу метал-хидридне батерије са анодом од хидрида легуре никла са смесом лантанида и катодом од оксида никла, преузете из алкалине никал-

Hydrogen has been an important industrial raw material since the beginning of the 20th century, i.e., the beginning of global industrialization. Thus, in 1913, with the discovery of the Haber process, industrial production of ammonia from nitrogen and hydrogen was introduced as a raw material for artificial fertilizers. During the First World War, ammonium nitrate was used primarily as a component of explosives instead of as a fertilizer, but it continued its original use after the war. In the 1930s, the process of oil cracking for enrichment with lighter fractions usable in internal combustion engines was introduced. Since hydrogen is not free in nature, but almost all of it is bound in water, industrial processes for its production from water, by reaction with natural gas, methane or carbon, have been developed for these applications. As the Earth's population grew, the need for artificial fertilizers and motor fuels grew so that in 2020, hydrogen production reached ~ 120 million tons.

In 1973, there was a so-called oil crisis that shook the world and encouraged the idea of replacing energy based on the consumption of fossil fuels with energy from renewable sources. The first ideas were focused on hydrogen energy. Since then, research work has accelerated toward the development of electrolytic decomposition of water and hydrogen-oxygen fuel cells and the development of hydrogen storage methods. One of the first significant breakthroughs was achieved in 1986, with the introduction of a metal hydride battery into production with an anode made of nickel alloy hydride with a mixture of lanthanide and a cathode made of nickel oxide, taken from an alkaline nickel-cadmium battery. The problems in the work of electrolyzers and fuel cells were sluggish hydrogen

кадмијумске батерије.

Проблем у раду електролизера и горивних ћелија био је спорост водоничне и, посебно, кисеоничне електродне реакције у нормалним амбијенталним условима, битних у оба ова вида примене. Проблем је решаван испитивањем механизма ових реакција и развојем погодних катализатора. Велики допринос у том смислу дали су наши научници проф. Милан Јакшић, и, по одласку у САД, проф. Ненад Марковић у Националној лабораторији Лоренс Беркли и проф. Радослав Аџић у Националној лабораторији Брокхејвен.

Значајан подстрек за увођење алтернативне енергетике догодио се последње деценије 20. века и почетком 21. века, када је постало јасно да је убрзана експлоатација фосилних горива узрок опасних климатских промена, које прете да значано погоршају, или потпуно онемогуће живот на Земљи. Од 2010. на нивоу Уједињених нација захтеван је прелаз на електрифициран транспорт, и у индустријски развијеним земљама почела је да се убрзава производња електричних аутомобила. За тај вид примене спремнија је у то време са економске стране била Li-јонска батерија, али то није зауставило напоре да се и горивне ћелије почну користити у те сврхе, тако да се у извесној мери већ у употреби појављују и аутомобили покретани струјом водонично-кисеоничних горивних ћелија. Нарочито велике улоге водоника се предвиђа у блиској будућности, у процесима нивелације излазне снаге соларних електрана и електрана на бази енергије ветра. При томе би била напуштена класична технологија добијања водоника која је велики извор емисије CO₂, а овладала би методологија електролизе воде коришћењем електричне енергије из обновљивих извора, првенствено соларне енергије и енергије ветра.

and, especially, oxygen electrode reaction under normal ambient conditions, which are important in both of these applications. The problem was solved by examining the mechanism of these reactions and developing suitable catalysts. A great contribution in that sense was given by our scientists, prof. Milan Jaksic, and, after moving to the USA, prof. Nenad Markovic at the Lawrence Berkeley National Laboratory and prof. Radoslav Adžić at the Brookhaven National Laboratory.

A significant impetus for the introduction of alternative energy occurred in the last decades of the 20th century and early 21st century when it became clear that the accelerated exploitation of fossil fuels is the cause of dangerous climate changes, threatening to worsen significantly or completely disable life on Earth. Since 2010, the transition to electrified transport has been required at the United Nations level, and the production of electric cars has begun to accelerate in industrialized countries. The Li-ion battery was more economically ready for this type of application at that time, but that did not stop the efforts to start using fuel cells for that purpose. So, to some extent, cars powered by current from hydrogen-oxygen fuel cells are already in use. A particularly large role of hydrogen is predicted in the near future in the processes of leveling the output power of solar power plants and wind power plants. At the same time, the classic technology of obtaining hydrogen, which is a large source of CO₂ emission, would be abandoned, and the methodology of electrolysis of water using electricity from renewable sources, primarily solar energy and wind energy, would prevail. In Serbia, the Ministry of Science has for decades supported research projects related to the transition of fossil fuel energy to renewable energy, within which

У Србији Министарство надлежно за науку је деценијама подржавало истраживачке пројекте везане за прелазак енергетике фосилних горива у енергетику обновљивих извора, у оквиру којих је дат значајан допринос развоју водоничне енергетике, објављивањем великог броја радова у значајним међународним научним часописима. Проф. Ментус је од 2002. руководио националним пројектом под називом „Структура, термодинамичке и електрохемијске особине савремених материјала за конверзију енергије и компоненте у електроници“, који је делом био посвећен хидрирању метала, а од 2010. води пројекат под насловом „Литијум-јон батерије и горивне ћелије-истраживање и развој“, који је знатним делом био посвећен развоју горивних ћелија и резултирао набавком савремене опреме за те сврхе. Проф. Гргур је своју докторску тезу урадио под руководством проф. Ненада Марковића, а од 2010. године руководи националним пројектом „Електрохемијска синтеза и карактеризација наноструктурних функционалних материјала за примену у новим технологијама“. Министарство науке финансира и пројект „Развој, карактеризација и примена наноструктурних катализатора и интерактивних носача у горивим спреговима и електролизи воде“, чији је руководилац проф. др Снежана Гојковић, са Технолошко-металуршког факултета у Београду. Др Јасмина Грбовић Новаковић се последње две деценије бави проблемима магационирања водоника у виду металних хидрида, и од 2010. руководи националним пројектом „Синтеза, процесирање и карактеризација наноструктурних материјала за примену у области енергије, механичког инжењерства, заштите животне средине и биомедицине“. Проф. Игор Пашти од 2020. води пројект из програма

significant contributions were made to the development of hydrogen energy by publishing a large number of papers in important international scientific journals. Since 2002, Prof. Mentus has led a national project entitled "Structure, thermodynamic and electrochemical properties of modern materials for energy conversion and components in electronics", partly dedicated to metal hydration. Since 2010 he has led a project entitled "Lithium-ion batteries and fuel cells – research and development", which was largely dedicated to the development of fuel cells and resulted in the purchase of modern equipment for these purposes. Prof. Grgur did his doctoral thesis under the guidance of Prof. Nenad Marković, and since 2010 he has been leading the national project "Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured functional materials for application in new technologies". The Ministry of Science has also financed the project "Development, characterization and application of nanostructured catalysts and interactive carriers in fuel cells and water electrolysis", whose leader was Prof. Dr. Snežana Gojković from the Faculty of Technology and Metallurgy in Belgrade. Dr. Jasmina Grbović Novaković has been dealing with the problems of hydrogen storage in the form of metal hydrides for the last two decades. Since 2010 she has led the national project "Synthesis, processing and characterization of nanostructured materials for energy, mechanical engineering, environmental protection and biomedicine". Since 2020, Prof. Igor Pašti has been leading a project from the PROMIS programme, entitled "Rational design of a multifunctional electrode interface for efficient electrocatalytic hydrogen production". This gathering is partly dedicated to completing this project as an integral part of the final

ПРОМИС, под називом „ Rational design of multifunctional electrode interface for efficient electrocatalytic hydrogen production “. Овај скуп је делимично посвећен завршетку овог пројекта, као саставни део завршног извештаја. Организатори скупа захваљују свим учесницима на излагању резултата својих истраживања, и тиме учињеном доприносу савременим процесима енергетске транзиције ка обновљивим изворима енергије. Организатори се захваљују и Српској академији наука и уметности, на спремности да своје просторије уступи за одржавање овог скупа, као и Одељењу хемијских и биолошких наука Академије на под чијим је покровитељством овај скуп организован.

report.

The conference organizers thank all the participants for presenting the results of their research and thus the contributions made to modern processes of the energy transition to renewable energy sources. The organizers also thank the Serbian Academy of Sciences and Arts for their readiness to donate their premises for holding this gathering and the Department of Chemical and Biological Sciences of the Academy under whose auspices this gathering was organized.

Проф. др Игор Пашти

Акад. проф. др Славко Ментус

Садржај / Content

Предавач / Presenting autor	Наслов / Title
С. Ментус S. Mentus	Неки аспекти водоничне привреде и енергетике / Some Aspects of Hydrogen Economy and Energy
Б. Гргур B. Grgur	Технологије за производњу „зеленог“ водоника / Technologies for the production of "green" hydrogen
Б. Ликозар B. Likozar	Ниско-угљенична словеначка економија: Од истраживања до малих водоничних долина / Low carbon Slovenian economy: From research to small hydrogen valleys
Н. Ходник N. Hodnik	Преглед истраживања ERC почетног гранта 123STABLE на Националном институту за хемију Словеније / Research overview of ERC Starting Grant 123STABLE at National Institute of Chemistry Slovenia
С. Гутић S. Gudić	Графени као подлога за електрокатализаторе: од хипербола до разноврсних реалних система / Graphenes as electrocatalyst supports: from hyperboles to diverse reality
И. Пашти I. Pašti	Скорашња истраживања електрохемијске конверзије енергије на Универзитету у Београду – Факултету за физичку хемију и фокус на „зелени“ водоник кроз пројекат RatioCAT / Recent electrochemical energy conversion research at the University of Belgrade – Faculty of Physical Chemistry and the focus on green hydrogen through the RatioCAT project
Ј. Грбовић-Новаковић J. Grbović-Novaković	Преглед истраживања о складиштењу водоника у оквиру Центра за водоничну енергетику и обновљиве изворе енергије – CONVINCЕ / Hydrogen Storage Research Overview within Center of Excellence for Hydrogen and Renewable Energy - CONVINCЕ
А. Доброта A. Dobrota	Површинске фазе на бази никла за поспешивање дисоцијације воде и производње водоника – теоријски увиди / Ni-based surface phases boosting H ₂ O dissociation and H ₂ production – theoretical insights
А. Јовановић A. Jovanović	Електродепоновани NirGO катализатори за ефикасну електрокаталитичку производњу водоника / Electrodeposited NirGO catalysts for efficient electrocatalytic hydrogen production
Л. Бијелић L. Bijelić	Испитивање утицаја параметара електродепозиције и различитих предтретмана за Ni електроде на њихову активност за реакцију еволуције водоника у алкалној

среди́ни/ Examining the effect of electrodeposition parameters and different pretreatments for Ni electrodes on their activity towards HER in alkaline media

Ж. Ивешаћ Ž. Ivešić	Површинске модификације електродепонованог NiMo@rGO – скалабилни приступи за побољшање активности за HER / Surface modifications of electrodeposited NiMo@rGO - scalable approaches for HER activity improvements
С. Крилашевић S. Krilašević	Утицај једноставних термалних модификација графен-оксида на каталитичку активност електродепонованих Ni@rGO композита / The effects of simple thermal modifications of graphene oxide on catalytic activity of electrodeposited Ni@rGO composites
М. Гатало M. Gatalo	Интерметални катализатори од легура платине нове генерације за PEM горивне ћелије: техничка и пословна изводљивост / Next-generation intermetallic platinum-alloy catalysts for PEM fuel cells: Technical and business feasibility
Л. Павко L. Pavko	Ка побољшању стабилности угљеничних носача у електрокатализаторима за горивне ћелије / Towards Improvement of Carbon Support Stability in Fuel Cell Electrocatalysts
М. Смиљанић M. Smiljanić	Напредни носачи за Pt наночестице – унапређена електрокаталитичка активност, селективност и стабилност / Novel supports for Pt nanocatalysts – enhanced electrocatalytic activity, selectivity and stability
У. Лачњевац U. Lačnjevac	Наночестице иридијума спонтано исталожене на протоноване TiO₂ нанотубуларне структуре као високоактивни електрокатализатори издвајања водоника у киселој среди́ни / Iridium nanoparticles spontaneously deposited on protonated TiO₂ nanotubular structures as highly active electrocatalysts for hydrogen evolution in acidic environment
М. Крстајић Пајић M. Krstajić Pajić	Високо ефикасне 3D електроде за производњу водоника алкалном електролизом – Ni-Sn легуре на Ni пенама / Highly efficient Ni-Sn/Ni foam 3D electrodes for hydrogen production by alkaline electrolysis
К. Баталовић K. Batalović	Примена машинског учења у дизајну ефикасних енергетских материјала / Applying machine learning to the design of efficient energy materials
И. Милановић I. Milanović	Танкови за складиштење водоника у чврстом стању / Solid-state hydrogen storage tanks: development and perspective

Неки аспекти водоничне привреде и енергетике

Славко В. Ментус

Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

Српска академија наука и уметности

slavko@ffh.bg.ac.rs

Some Aspects of Hydrogen Economy and Energy

Slavko V. Mentus

University of Belgrade - Faculty of Physical Chemistry

Serbian Academy of Sciences and Arts

slavko@ffh.bg.ac.rs

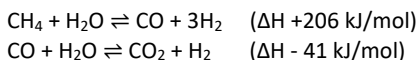
Водоник је један од најзаступљенијих елемената у природи (0,14 масених процената у кори Земље), али се не налази слободан него везан претежно у виду воде, и за његово добијање у чистом стању потребно је уложити енергију. До сада је за то скоро искључиво коришћена енергија фосилних горива, па је тај процес еколошки врло проблематичан. Деценијама уназад, користи се као важна индустријска сировина у синтези амонијака за вештачка ђубрива, и подједнако, у нафтној индустрији за превозиње тешких фракција у лакше фракције погодне за аутомобилска горива. У нешто већој количини него за претходне сврхе користи се и као полупроизвод, у смеси са CO, као сировина за различите хемијске синтезе или као редукционо средство у металургији. У блиској будућности планира се вишеструки пораст производње водника на еколошки прихватљив начин, на бази енергије обновљивих извора, као и вишеструки раст потрошње као енергента за погон лаких и тешких возила, грејање домаћинства, и стабилизацију енергетских централа које користе енергију обновљивих извора.

Производња водоника. Скоро сав водоник данас се производи реакцијом водене паре и природног гаса, фракција нафте или угљеника. Тај процес је еколошки врло непогодан, јер води значајној емисији CO₂. [1] Ако је полазна сировина метан, он се у смеси са воденом паром под притиском од 3-25 бара у присуству никленог катализатора, на 700 °C до 1000 °C претвара у смешу водоника и угљен монооксида (са малом количином угљен-диоксида), која је позната под називом водени гас ("syngas"). Та реакција је ендотермна. У наставку

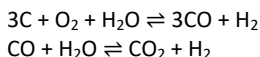
Hydrogen is one of the most abundant elements in nature (0.14 mass percent in the Earth's crust), but it is not free but bound mostly in the form of water, and, to obtain it in its pure state, it is necessary to invest energy. So far, the energy of fossil fuels has been used almost exclusively for that, so this process is very environmentally problematic. For decades, it has been used as an important industrial raw material in the synthesis of ammonia for fertilizers and, equally, in the oil industry, converting heavy fractions into lighter fractions suitable for automotive fuels. It is used in a slightly larger amount than for the aforementioned purposes as a semi-finished product, in a mixture with CO, as a raw material for various chemical syntheses or as a reducing agent in metallurgy. In the near future, it is planned to multiply the production of hydrogen in an environmentally friendly way, based on renewable energy, as well as considerable growth of consumption as an energy source for light and heavy vehicles, household heating, and stabilization of power plants using renewable energy.

Hydrogen production. Today, almost all hydrogen is produced by the reaction of water vapor and natural gas, oil or carbon fractions. This process is environmentally very unfavorable, as it leads to significant CO₂ emissions. [1] If the starting material is methane, it is converted into a mixture of hydrogen and carbon monoxide (with a small amount of carbon dioxide) in a mixture of water vapor under a pressure of 3-25 bar in the presence of a nickel catalyst at 700 °C to 1000 °C. is known as water gas ("syngas"). This reaction is endothermic. In the

процеса, водена пара на 360 °C, у присуству оксида гвожђа као катализатора, егзотермном реакцијом претвара угљен моноксид у угљен диоксид.



Ако је полазна сировина угаљ, поред водене паре неопходно је присуство и кисеоника из ваздуха. Реакција тече при високој температури, по једначинама:

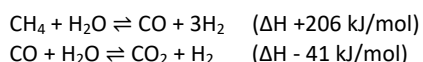


Из финалне смеса издваја се чист водоник одвајањем CO₂ кондензацијом под високим притиском или снижавањем температуре. Око 76% чистог водоника се добија из метана а 23 % се добија из гасификације угља. Изражено у процентима глобалне производње, око 6% укупне производње природног гаса и око 2 % укупне производње угља, троше се на производњу водоника. Производња водоника на описани начин коришћењем фосилних реактаната спада у еколошки проблематичне технологије. Наиме по законима стехиометрије – на сваку тону водоника произведеног употребом фосилних сировина ствара се најмање 11 тона CO₂. Према процени International Energy Agency (IEA), у 2019. се овим путем ослободило у атмосферу 830 милиона тона CO₂.

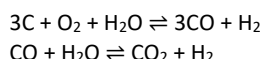
Извесна, много мања количина водоника добија се као споредан производ електролитичких индустријских синтеза, на пример код производње хлора. Тај водоник је врло чист, обично се компримује у челичне боце, и може да се користи за рад горивних ћелија, Према IEA, током 2020. електролитичким путем је добијено само пар процената од укупно произведеног водоника.

Како се данас користи водоник у индустрији. Водоник је важна индустријска сировина. Око половине годишње производње чистог водоника се користи за прављење азотних ђубрива путем Хаберовог процеса (уведеног у производњу у BASF 1913), а друга половина се користи за крекинг процес (пронашао га E.J. Hurdy 1937)

continuation of the process, water vapor at 360 ° C, in the presence of iron oxide as a catalyst, converts carbon monoxide into carbon dioxide by an exothermic reaction.



If the starting material is coal, in addition to water vapor, the presence of oxygen from the air is necessary. The reaction proceeds at high temperature, following the equations:



Pure hydrogen is separated from the final mixture by separating CO₂ by condensation under high pressure or lowering the temperature.

About 76% of pure hydrogen is obtained from methane and 23% from coal gasification. Expressed as a percentage of global production, about 6% of total natural gas production and about 2% of total coal production are spent on hydrogen production. Hydrogen production in the described way using fossil reactants is one of the ecologically problematic technologies. Namely, according to stoichiometry laws, for every ton of hydrogen produced using fossil raw materials, at least 11 tons of CO₂ are generated. According to the International Energy Agency (IEA), in 2019, 830 million tons of CO₂ were released into the atmosphere.

A certain, much smaller amount of hydrogen was obtained as a by-product of electrolytic industrial syntheses, for example in the production of chlorine. That hydrogen is very pure, usually compressed into steel bottles, and can be used to run fuel cells. However, according to the IEA, during 2020, only a few percent of the total hydrogen produced was obtained electrically.

How hydrogen is used in industry today. Hydrogen is an important industrial raw material. About half of the annual production of pure hydrogen is used to make nitrogen fertilizers through the Haber process (introduced in BASF 1913), and the other half is used for the cracking process (found by E.J. Hurdy 1937) which converts heavier crude oil

којим се теже фракције сирове нафте претварају у лакше фракције погодне за течна горива за моторе са унутрашњим сагоревањем. Раст становништва и глобалне привреде условљава раст потрошње водоника, и то графички приказује слика 1 за период 1975. до 2018.

Према IEA [1] укупна светска годишња потрошња водоника у чистој форми у 2018. износила је око 74 милиона тона (Mt), од чега 38,2 Mt у преради нафте, а 31,5 Mt у производњи амонијака за азотна ђубрива. Интермедијерни продукт из процеса индустријског добијања водоника, водени гас, једним мањим делом (од око трећине укупне производње) се директно користи у специфичним индустријским процесима. Тако је 2018. осим чистог водоника, још око 42 Mt водоника у саставу воденог гаса директно искоришћено, од тога делом (12 Mt) у производњи метанола и делом (4 Mt) за добијање гвожђа редукцијом оксида (DRI). Збирна глобална потрошња водоника (као чистог гаса и као састојка воденог гаса) у 2018. износила је 116 милиона тона. [1]

Коришћење водоника у енергетици данас и предвиђање за блиску будућност. Још од прве нафтне кризе 1973. трају појачани напори електрохемичара да пронађу алтернативне изворе енергије за замену нафте у погону аутомобила. Од 1990. тај напор је додатно појачан јасним назнакама да је велика потрошња фосилних горива узрок климатским променама опасним по опстанак живота на земљи. Од 2010. на нивоу ОУН појачано се ради на постепеном смањењу до потпуног укидања потрошње фосилних горива и њихове замене обновљивим изворима енергије (углавном сунца и ветра).

Трагање за новим хемисјским изворима ишло је генерално у два правца: ка развоју водонично-кисеоничних горивних ћелија и ка развоју батерија. Период током 80-тих био је златно доба електрокатализе водоничне и кисеоничне реакције, када је испитивана зависност кинетике ових реакција од кристалографске оријентације користећи металне монокристале различите кристалографске оријентације [2]. У практичном смислу, 1989. комерцијализована је метал хидридна батерија (MeH) која је по перформансама, а нарочито по

fractions into lighter fractions suitable for liquid fuels for internal combustion engines. The growth of the population and the global economy is conditioned by the growth of hydrogen consumption, and this is graphically shown in Figure 1 for the period 1975 to 2018.

According to IEA [1], the total global annual consumption of pure hydrogen in 2018 was about 74 million tons (Mt), of which 38.2 Mt in oil refining and 31.5 Mt in ammonia production for nitrogen fertilizers. An intermediate product from the process of industrial production of hydrogen, water gas, in a small part (of about a third of the total production), is directly used in specific industrial processes. Thus, in 2018, in addition to pure hydrogen, about 42 Mt of hydrogen in the composition of water gas was directly used, of which partly (12 Mt) in methanol production and partly (4 Mt) for iron production by oxide reduction (DRI). The total global consumption of hydrogen (as a pure gas and as a component of water gas) in 2018 amounted to 116 million tons. [1]

Using hydrogen in energetic today and predicting for the near future. Ever since the first oil crisis in 1973, electrochemists have intensified their efforts to find alternative energy sources to replace oil in car propulsion. Since 1990, this effort has been further strengthened by clear indications that high fossil fuel consumption is the cause of climate change threatening the survival of the earth. Since 2010, the UN has been working hard to gradually reduce the consumption of fossil fuels and replace them with renewable energy sources (mainly solar and wind).

The search for new chemical sources generally went in two directions: towards the development of hydrogen-oxygen fuel cells and towards the development of batteries. The period during the 80 's was the golden age of electrocatalysis of hydrogen and oxygen reactions, when the dependence of the kinetics of these reactions on crystallographic orientation using metal single-crystals of different crystallographic orientations was investigated [2]. In practical terms, in 1989 a metal hydride battery (MeH) was commercialized, which competed with

еколошким критеријумима, у великој мери конкурисала Ni/Cd батерији [3]. Недуго затим, 1990, пронађена је Li-јонска батерија [4] која је захваљујући знатном скоку густине енергије, постала доминантна на тржишту хемијских извора струје. Од 2010. када, потакнута напорима ОУН и уз знатну финансијску подршку развијених земаља, креће масовна производња електричних аутомобила, горивне ћелије су се показале као мање конкуретне за комерцијално коришћење, па је та улога припала батеријама. Количина енергије уграђене у Li-јон батерије 2020. године је износила 125 GWh, а процењује се да ће износити 390 GWh у 2030 [5], а њихова широка употреба базира се на високој достигнутој практичној густини енергије од преко 200 Wh/kg (у поређењу са ~35 Wh/kg савремених оловних акумулатора).

Међутим, развој горивних ћелија упркос привременом заостатку конкурентности, није се зауставио и многи проблеми везани за масовну практичну примену (висока цена катализатора, низак степен искоришћења и ограничен век трајања катализатора) су до данас решени [6]. Има произвођача аутомобила који се базирају баш на употреби водоника: Hyundai и Toyota су доминантни играчи на тржишту градских електричних возила са горивним ћелијама. Ове две компаније улажу у унапређење технологије горивних ћелија и користе их у својим моделима хибридних возила.

Други пример, горивне ћелије компаније Hyzon Motors са седиштем у Њујорку, која производи тешка возила, постигле су рекордну вршну густину снаге изнад 6 kW/L. Њихова најновија генерација горивних ћелија са протонски измењивом мембраном (PEM) има издржљивост и дуг радни век у складу са захтевима за тешка комерцијална возила и машине. Према доступним подацима већина модула горивних ћелија који се до сада користе у тешким возилима испоручују континуирану снагу око 100 киловата (kW). До 2025, Hyzon планира годишњу производњу од 40.000 возила са погоном на горивне ћелије [7].

Иако је инсталисан енергетски капацитет горивних ћелија још увек занемарљиво мали у односу на глобални енергетски капацитет Li-јон батерија, водоничној енергетици се, у

Ni/Cd batteries in terms of performance, and especially in terms of environmental criteria [3]. Shortly afterwards, in 1990, a Li-ion battery was found [4], which, thanks to a significant jump in energy density, became dominant in the market for chemical power sources. Since 2010, when, motivated by the efforts of the United Nations and with significant financial support from developed countries, mass production of electric cars began, fuel cells have proven to be less competitive for commercial use, so the role has belonged to batteries. The amount of energy installed in Li-ion batteries in 2020 was 125 GWh and is estimated to be 390 GWh in 2030 [5], and their widespread use is based on the high achieved practical energy density of over 200 Wh/kg (compared with ~35 Wh/kg of modern lead-acid batteries).

However, the development of fuel cells, despite the temporary lag in competitiveness, has not stopped, and many problems related to mass practical application (high catalyst cost, low efficiency and limited catalyst life) have been solved to date [6]. There are manufacturers of cars that are based on the use of hydrogen: Hyundai and Toyota are the dominant players in the market of urban electric vehicles with fuel cells. The two companies are investing in improving fuel cell technology and using them in their hybrid vehicle models.

Another example is New York-based heavy-duty fuel cell Hyzon Motors, which has achieved record peak power densities above 6 kW / L. Their latest generation of proton-exchange membrane (PEM) fuel cells has durability and a long service life in line with the requirements for heavy commercial vehicles and machinery. According to available data, most fuel cell modules used so far in heavy vehicles deliver continuous power of about 100 kilowatts (kW). By 2025, Hyzon plans the annual production of 40,000 fuel cell vehicles.

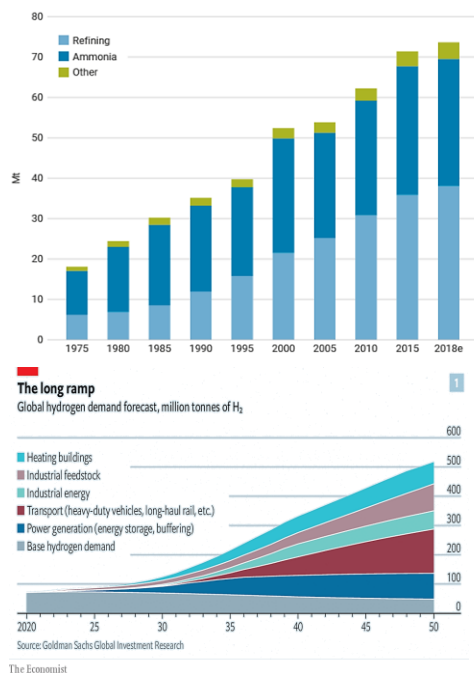
Although the installed energy capacity of fuel cells is still negligibly small compared to the global energy capacity of Li-ion batteries, hydrogen energy is planned to grow in connection with plans to decarbonize the industry, so hydrogen consumption could

вези планова за декарбонизацију индустрије, планира растућа улога, па би потрошња водоника у односу на данашњих ~115 милиона тона годишње, могла да порасте на изнад 500 милиона тона годишње у 2050. Слика 2 приказује планирани раст потрошње водоника до 2050. по разним секторима потрошње.

У том плану, производња водоника помоћу фосилних горива треба да се редукује у односу на данашњи ниво (доња сива површина), али се планира знатан раст производње на бази електричне енергије обновљивих извора (сунца, ветра), дакле без емисије CO₂. У сврхе електролитичке производње неопходна је примена анодних и катодних катализатора, какви се користе и у горивним ћелијама, и стога је рад на њиховом усавањању континуиран предмет интересовања електрохемичара. Потрошња водоника у блиској будућности (слика 2) се планира у сектору грејања домаћинстава, као индустријске сировине, за добијање енергије за потребе индустрије, за транспорт, за магационирање вишкова енергије обновљивих извора у периодима превисоке производње (од тога, у задња два сектора - комбинацијом електролизера и горивних ћелија).

grow to over 500 million tons per year in 2050, compared to current ~ 115 million tons per year. Figure 2 shows the planned growth of hydrogen consumption by 2050 by various consumption sectors.

In this plan, the production of hydrogen using fossil fuels should be reduced compared to today's level (lower gray area), but a significant increase in production based on electricity from renewable sources (sun, wind) is planned, i.e., without CO₂ emissions. For the purposes of electrolytic production, it is necessary to use anode and cathodic catalysts, such as those used in fuel cells, and therefore the work on their improvement is a continuous subject of interest of electrochemists. Hydrogen consumption in the near future (Figure 2) is planned in the household heating sector, as industrial raw materials, for energy for industry, for transport, for storage of surplus energy from renewable sources in periods of overproduction, of which in the last two sectors - a combination of electrolyzers and fuel cells).



Слика 1. Светска потрошња чистог водоника у милионима тона од 1975. до 2018. Светлоплаво-потрошња у рафинацији нафте, тамноплаво-потрошња за синтезу амонијака. (Овај дијаграм не обухвата водоник који се у саставу воденог гаса одваја за друге индустријске процесе) [1].

Figure 1. World consumption of pure hydrogen in millions of tons from 1975 to 2018. Light blue - consumption in oil refining, dark blue - consumption for ammonia synthesis. (This diagram does not include hydrogen which is separated in the composition of water gas for other industrial processes) [1].

Слика 2. Планирана потрошња водоника по секторима у периоду 2020-2050. [8]

Figure 2. Planned hydrogen consumption by sectors in the period 2020-2050. [8]

Референце / References

- [1] <https://www.world-nuclear.org/information-library/energy-and-the-environment/hydrogen-production-and-uses.aspx>
- [2] N. Marković, H.A. Gasteiger and P.N. Ross, Jr., Oxygen reduction on platinum low-index single crystal surfaces in sulfuric acid solution: Rotating ring-Pt(hkl) disk studies, *J.Phys.Chem.*, 99 (1995) 3411-3415
- [3] S. Ovshinsky, Nickel-metal hydride batteries, U.S. Patent No. 4,623,597 (1982)
- [4] A. Yoshino, K. Sanekika, T. Nakajima, Secondary batteries, USP4,668,595 and JP1989293, May 10, 1985.
- [5] G. Zubi, R. Dufo-Lopez, M. Carvalho, G. Pasaoglu, The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives, *Renew Sustain Energ Rew* 89 (2018) 292-308
- [6] S. Mentus: BOOK REVIEW, Platinum Monolayer Electrocatalysis, Authors: Radoslav Adžić and Nebojša Marinković, *J. Serb. Chem. Soc.* 86 (0) 1–14 (2021)
- [7] <https://www.hyzonmotors.com/>
- [8] Making the Hydrogen Economy Possible: Accelerating Clean Hydrogen in an Electrified Economy (energy-transitions.org)

Технологије за производњу „зеленог“ водоника

Бранимир Н. Гргур

Универзитет у Београду – Технолошко-металуршки факултет

Technologies for the production of "green" hydrogen

Branimir N. Grgur

University of Belgrade – Faculty of technology and metallurgy

Данас се водоник може добити путем више технолошких поступака, електролизом воде, гасификацијом или реформингом биогорива, применом микроорганизама, фото-електрохемијским разлагањем воде. Међутим, електролиза воде је најзаступљенији начин, пошто се чист водоник може добити у великим количинама коришћењем електричне енергије добијене из обновљивих извора.

Електролиза воде. Данас постоје четири технологије за електролизу воде: Алкални електролизери; Електролизатори са полимер-електролитном мембраном; Електролизери са чврстим оксидом и Електролизери са мембранама са анјонском разменом [1], чији принципи рада ће бити разматрани. Од набројаних, алкални електролизери су међу најзаступљенијима, док остала три налазе делимичну примену али су још увек у R&D фази. Теоријска енергија, за добијање 1 kg H₂ је 33 kWh, док су реалне, узимајући цео систем електролизера реда 40-100 kWh по 1 kg H₂ са струјом од 26,8 kA. У смислу побољшавања карактеристика система, најбитније је повећање степена ефикасности с обзиром на пораст цене електричне енергије, што се може постићи развојем нових каталитичких материјала, смањењем отпорности сепаратора и мембрана.

Гасификација биомасе. Гасификација је термохемијска конверзија чврстог горива (биомасе) у производни гас у присуству специфичног агенса за гасификацију на температурама од 700-1000 °C. Гасификација нуди велики потенцијал могућих примена производног гаса и постоје различите технологије гасификације доступне за биомасу, а као продукти реакције се добија синтететски гас (син гас) који се састоји у зависности од технологије углавном од водоника (35-75%), метана

Today, hydrogen can be obtained through several technological processes, electrolysis of water, gasification or reforming of biofuels, the use of microorganisms, and the photo-electrochemical decomposition of water. However, water electrolysis is the most common method, as pure hydrogen can be obtained in large quantities using electricity obtained from renewable sources.

Electrolysis of water. Today there are four technologies for water electrolysis: Alkaline electrolyzers; Polymer-electrolyte membrane electrolyzers; Electrolyzers with solid oxide and Electrolyzers with membranes with anion exchange [1], which principles will be considered. Of these, alkaline electrolyzers are among the most common, while the other three are partially used but are still in the R&D phase. Theoretical energy for obtaining 1 kg of H₂ is 33 kWh, while they are realistic, taking the entire system of electrolyzers of the order of 40-100 kWh per 1 kg of H₂ with a current of 26.8 kA. In terms of improving the characteristics of the system, the most important thing is to increase the degree of efficiency given the increase in electricity prices, which can be achieved by developing new catalytic materials and reducing the resistance of separators and membranes.

Biomass gasification. Gasification is the thermochemical conversion of solid fuel (biomass) into production gas in the presence of a specific gasification agent at temperatures of 700-1000 °C. Gasification offers great potential for possible applications of production gas and there are various gasification technologies available for biomass, and as reaction products, a synthetic gas is obtained which consists depending on the technology mainly of hydrogen (35-75%),

(~10%), угљен-монооксида (8-30%), угљен-диоксида (6-25%) и катрана [2-6]. Свеукупно се може констатовати да за имплементацију гасификације биомасе за добијање водоника, производњи је неопходна државна подршка и субвенције. Нарочито у првих 15 година развој ка тржишној зрелости и стабилном раду и производњи, политичка подршка је неопходна. Кључни изазови за производњу водоника путем гасификације биомасе укључују смањење трошкова повезаних са капиталном опремом и сировинама биомасе. Продукти гасификације, се поред добијања водоника могу након пречишћавања користити и у когенерацији електричне и топлотне енергије у горивним спреговима са чврстим оксидом.

У раду ће такође бити дата процена потенцијала добијања биоводоника електролизом у Републици Србији из обновљивих извора енергије и као и његова примена у електромотоциклама са горивним галванским спреговима и супституцији природног гаса [9].

methane (~ 10 %), carbon monoxide (8-30%), carbon dioxide (6-25%) and tar [2-6]. Overall, it can be stated that the implementation of biomass gasification for hydrogen production requires state support and subsidies. Especially in the first 15 years of development towards market maturity and stable work and production, political support is necessary. Key challenges for hydrogen production through biomass gasification include reducing the costs associated with biomass capital equipment and raw materials. Gasification products, in addition to obtaining hydrogen, can also be used in the cogeneration of electric and thermal energy in fuel couplings with solid oxide after purification.

The paper will also assess the potential of obtaining biohydrogen by electrolysis in the Republic of Serbia from renewable energy sources and its application in electric fuel cells vehicles and natural gas substitution [9].

Референце / References

- [1]. IRENA (2020), Green hydrogen cost reduction: scaling up electrolyzers to meet the 1.5°C climate goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [2]. T. Lepage, M. Kammoun, Q. Schmetz, A. Richel, Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment, *Biomass and Bioenergy*, 144 (2021) 105920. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105920>
- [3]. Chan, F.L. and Tanksale, A., Catalytic steam gasification of cellulose using reactive flash volatilization. *ChemCatChem*, 6 (2014) 2727-2739. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402434>
- [4]. M. Binder, M. Kraussler, M. Kuba, M. Luisser, *Hydrogen from biomass gasification*, Edited by Reinhard Rauch, 2018 IEA Bioenergy.
- [5]. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-biomass-gasification>
- [6]. Ciliberti C, Biundo A, Albergo R, Agrimi G, Braccio G, de Bari I, Pisano I. Syngas derived from lignocellulosic biomass gasification as an alternative resource for innovative bioprocesses, *Processes*. 8(12) (2020) 1567. <https://doi.org/10.3390/pr8121567>
- [7]. R. Carlanescu, M. Enache, R. Maier, A. Alcea, R. Condruz, C. Stoica, M. Ghilvacs, Calculation of the main parameters involved in the combustion process of CH₄-H₂ mixtures at different proportions, 9th International Conference on Thermal Equipments, Renewable Energy and Rural Development (TE-RE-RD 2020), E3S Web of Conferences, 180 (2020) 01013. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202018001013>
- [9]. Energy Sector Development Strategy of the Republic of Serbia for the period by 2025 with projections by 2030, Ministry of Mining and Energy 2016. <http://arhiva.mre.gov.rs/dokumenta-efikasnost-izvori.php>

Ниско-угљенична словеначка економија: Од истраживања до малих водоничних долина

Блаж Ликозар, Петра Пропс

Low carbon Slovenian economy: From research to small hydrogen valleys

Blaž Likozar, Petra Props

Друштвени споразум у решавању изазова снабдевања енергијом, њеног складиштења и енергетске независности у ширем европском контексту је од великог значаја за одрживу и цикличну будућност. Европска унија (ЕУ) усвојила је Париски споразум и обавезала се у Европском зеленом споразуму да ће постићи климатску неутралност до 2050. путем праведне транзиције. Ова транзиција подразумева декарбонизацију свих сектора привреде, укључујући енергетски сектор и секторе које је тешко декарбонисати. Прелазак на чисте енергетске системе мора да обезбеди сигурно снабдевање енергијом по приступачној цени. Већина земаља у ЕУ водоник види као део решења за декарбонизацију транспорта и индустријских процеса, посебно у областима складиштења енергије, снабдевања и повећаног коришћења енергије из обновљивих извора. Главни изазови са којима се тренутно суочавамо у области водоника нису само у области истраживања, већ и на нивоу политике, у интеграцији технологија у привреду и индустријске процесе и у области логистике. Ови изазови су универзални и превазилазе националне оквире. Стога је важно да кључни актери траже рјешења на међурегионалном нивоу и да сарађују између сектора. Једно од предложених решења је стварање (малих) водоничних долина.

Типичне карактеристике водоничних долина. „Долина водоника“ је водонични екосистем који обухвата специфично и ограничено (географско) подручје, које може да буде на нивоу од града, региона, острва или индустријског кластера све до одређеног националног или међународног региона. Вишеструке примене водоника су комбиноване у локално интегрисани екосистем који покрива цео ланац вредности водоника: производњу, складиштење, дистрибуцију и крајњу употребу у различитим крајњим секторима као што су индустрија, мобилност и енергија, где последње две деле

Social consensus in addressing the challenge of energy supply, its storage and energy independence in the wider European context is of great importance for a sustainable and circular future. The European Union (EU) has adopted the Paris Agreement and committed in the European Green Agreement to achieve climate neutrality by 2050 through a fair transition. This transition means decarbonizing all sectors of the economy, including the energy sector and sectors that are difficult to decarbonize. The transition to clean energy systems must ensure a secure energy supply at an affordable price. Hydrogen is seen by most countries in the EU as part of the solution for decarbonizing transport and industrial processes, especially in the areas of energy storage, supply and increased use of energy from renewable sources. The main challenges we currently face in the field of hydrogen are not only in the area of research, but also at the policy level, in the integration of technologies into the economy and industrial processes, and in the area of logistics. These challenges are universal and go beyond the national framework. Therefore, it is important that key stakeholders seek solutions at the interregional level and collaborate between sectors. One of the proposed solutions is the creation of (small) hydrogen valleys.

Common characteristics of a Hydrogen Valleys

A "hydrogen valley" is a hydrogen ecosystem that encompasses a specific limited (geographic) area, which can range from a city, region, island, or industry cluster to a specific national or international region. Multiple hydrogen applications are combined into a locally integrated ecosystem that covers the entire hydrogen value chain: production, storage, distribution, and end use in different end

заједничку инфраструктуру снабдевања водоником. (Weichenhain, 2021). Екосистем водоника је чист извор енергије, троши значајну количину водоника и побољшава регионални економски и индустријски развој као и отварање нових радних места. Према Заједничком предузећу за гориве ћелије и водоник (eng. *Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, FCH 2 JU*), постоје три типичне манифестације водоничних долина: локални, мали пројекти и пројекти оријентисани на мобилност; локалне, средње и индустријско оријентисане варијанте; и пројекти великих размера који су извозно оријентисани. Платформа водоникових долина показује да постоји 21 долина водоника у Европи и још две у Великој Британији. Више од 85% водоничних долина је још увек у различитим фазама развоја, док је мање од 15% у потпуности имплементирано. Ови пројекти, када буду сазрели, имају за циљ да формирају мала чворишта водоника која би могла да послуже као одскачна даска ка водоничној економији широм ЕУ и развоју нових индустрија (Weichenhain, 2021).

Развој водоничних долина важан је за климу, економију и енергетску безбедност, као и за развој технологија заснованих на водонику и њихов развој у одржив део зеленије економије. Оквир се може поставити на европском нивоу, али имплементација је на регионалном нивоу, формирањем нових кластера и иницијатива и решавањем регионалних изазова за постизање секторске интеграције (Biebuyck, 2020).

Тренутне препреке развоју водоничних долина. Према *FCH 2 JU* (Weichenhain, 2021), главне препреке при успостављању долине водоника су убедљив концепт пројекта који покрива цео ланац вредности водоника, користи локална средства (нпр. обилне обновљиве изворе енергије) и бави се локалним потребама (нпр. декарбонизација локалне индустријске производње). Развијање одрживог пословног модела који повезује конкурентну производњу чистог водоника за који су купци спремни да плате, и прикупљање средстава (јавних и приватних) (потенцијално из више извора) за попуњавање преосталих недостатака у финансирању остаје критично. Технолошка спремност и даље представља баријеру, тако да је висок степен флексибилности и

сектора таква као индустрија, мобилност, и енергија, где се ове крајње примене деле инфраструктуру за заједничку водоник (Weichenhain, 2021). The hydrogen ecosystem is a clean energy source, consumes a significant amount of hydrogen, and enhances regional economic and industrial development and job creation. According to the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH 2 JU), there are three typical manifestations of hydrogen valleys: local, small-scale, and mobility-oriented projects; local, medium-scale, and industry-oriented variants; and large-scale and export-oriented projects. The Hydrogen Valleys Platform shows that there are 21 hydrogen valleys in Europe and two more in the UK. More than 85% of Hydrogen Valleys are still in various stages of development, while less than 15% have been fully implemented. These projects, once mature, aim to form small hydrogen hubs that could serve as stepping stones towards an EU-wide hydrogen economy and the development of new industries (Weichenhain, 2021).

The development of hydrogen valleys is important for the climate, the economy, and energy security, as well as for scaling up hydrogen-based technology and its development into a viable part of a greener economy. The framework can be set at the European level, but implementation is at the regional level, forming new clusters and initiatives and solving regional challenges to achieve sectoral integration (Biebuyck, 2020).

Current obstacles to the development of Hydrogen Valleys

According to *FCH 2 JU* (Weichenhain, 2021), the main barriers to establishing a Hydrogen Valley are a compelling project concept that covers the entire hydrogen value chain, leverages local assets (e.g., abundant renewable energy sources), and addresses local needs (e.g., decarbonisation of local industrial production). Developing a viable business model that links competitive clean hydrogen production with customer willingness to pay, and raising funding (public and private) (potentially from multiple sources) to fill remaining funding gaps remain critical. Technology readiness is

ефикасног рада и одржавања од критичне важности. Регулаторни захтеви за зелени водоник, дозволе и стандардизација су такође важна препрека. Да би превазишли ову препреку, креатори политике морају имати јасну визију будуће економије водоника у региону или земљи и створити неопходно регулаторно окружење за њену реализацију. Ово укључује дефинисање националних стратегија за водоник које обезбеђују оквир за развој водоничне долине, попуњавање празнина у процесима издавања дозвола и деловање као локални фасилитатори како би се омогућило успостављање водоничних долина (Weichenhain, 2021).

Мале водоничне долине. Према FCH 2 JU (Weichenhain, 2021), тренутно постоје три архетипске конструкције ланца вредности:

1) Локално интегрисани, мали произвођачи и потрошачи водоника фокусирани на примене у мобилности – пројекти обично укључују локално засноване водоничне долине које производе и троше водоник унутар региона. Ови пројекти укључују многе локалне заинтересоване стране. Често их воде јавно-приватна партнерства или регионалне власти и често су природно еволуирали из претходних демонстрационих пројеката за појединачне примене. На овај начин се гради локална водонична инфраструктура и повећава друштвену прихватљивост.

2) Локално интегрисани, средњи произвођачи и потрошачи водоника фокусирани на индустријске сировине - Водоник (плави или зелени) се производи и троши локално са фокусом на једног или више већих потрошача, обично из индустрије или енергетског сектора (нпр. рафинерије), стварајући критичну потражњу за чистим водоником. Ово омогућава локално повећање тржишта и експлоатација водоника у већем обиму декарбонизацијом индустрије и енергетског сектора.

3) Велика производња водоника и међународна извозна оријентација. Долине водоника великих размера, где се јефтин и претежно зелени водоник производи и складишти за међународни транспорт на велике удаљености до купаца у иностранству, имају за циљ да премосте географски јаз између региона са повољним условима за производњу зеленог водоника и будућих

still a barrier, so a high degree of flexibility and efficient operations and maintenance services are critical. Regulatory requirements for green hydrogen, permitting, and standardization are also an important barrier. To overcome this hurdle, policymakers must have a clear vision of a region's or country's future hydrogen economy and create the necessary regulatory environment for its realization. This includes defining national hydrogen strategies that provide the framework for hydrogen valley development, closing the gaps in permitting processes, and acting as local facilitators to enable the establishment of hydrogen valleys (Weichenhain, 2021).

Small hydrogen valleys

According to FCH 2 JU (Weichenhain, 2021), there are currently three archetypal value chain constructs:

1) Locally integrated, small-scale producers and consumers of hydrogen focused on mobility applications - projects typically involve locally based hydrogen valleys that produce and consume hydrogen within a region. These projects involve many local stakeholders. They are often led by public-private partnerships or regional authorities and have often evolved organically from previous demonstration projects for single applications. This builds a local hydrogen infrastructure and increases community acceptance.

2) Locally integrated, medium-scale producers and consumers of hydrogen focused on industrial feedstocks - Hydrogen (blue or green) is produced and consumed locally with a focus on one or more larger consumers, typically from industry or the energy sector (e.g., refineries), creating critical demand for clean hydrogen. This allows for local scale-up of the market and reaping the benefits of hydrogen at a larger scale by decarbonizing industry and the energy sector.

3) Large-scale hydrogen production and international export orientation. Large-scale hydrogen valleys, where low-cost and predominantly green hydrogen is produced and stored for long-distance international transport to customers abroad, are intended to bridge the geographic gap between regions with favourable conditions

глобалних центара за потражњу водоника који се налазе другде. Овај архетип повећава укупну географску покривеност водоничним производима и услугама док истовремено омогућава најисплативији потенцијал водоника.

Од истраживања до малих водоничних долина: словеначке могућности за економију са ниским садржајем угљеника.

Неколико словеначких региона (Засавска, Шалешка) има индустријске секторе који зависе од фосилних горива и интензивни су емитери гасова стаклене баште, а прелазак на угљеничну неутралност представља изазов. Циљ словеначког Интегрисаног националног енергетског и климатског плана (eng. *Integrated National Energy and Climate Plan, NEPN*) је да обезбеди прелазак на друштво са неутралним емисијама угљеника кроз сигурно и конкурентно снабдевање енергијом, како би се постигли циљеви одрживог развоја (eng. *Sustainable Development Goals, SDGs*) стварањем повољног окружења за економски развој и стварање радних места, за побољшање квалитета живота и повећање еколошке одговорности, као и за пружање прихватљивих енергетских услуга становништву и привреди. Ова транзиција је могућа само кроз примену нових и иновативних технологија са ниским садржајем угљеника. Постојећи системи државних механизма подршке за развој и иновације (eng. *Research Development and Innovation, RDI*), центри изврности и стратешко партнерство за истраживање и иновације (eng. *Strategic Research and Innovation Partnership, SRIP*) помогли су да се развије база из које се могу одабрати најперспективнија нискоугљенична решења за индустрију у Словенији. Подизање ових технологија на виши ниво развоја захтева одговарајуће развојно партнерство како би се дао приоритет зеленим технологијама за појединачне секторе и фокусирало финансирање на демонстрације имплементације пројекта како би се елиминисао ризик.

Словенија има неколико региона са енергетски интензивним секторима који су погодни за формирање екосистема који би омогућио прелазак сектора на неутралност угљеника, посебно кроз демонстрационе

for green hydrogen production and future global hydrogen demand centres located elsewhere. This archetype increases the overall geographic coverage of hydrogen products and services while unlocking the most cost-effective hydrogen potential.

From research to small hydrogen valleys: Slovenian opportunities for a low-carbon economy

Several Slovenian regions (Zasavska, Šaleška) have industrial sectors that depend on fossil fuels and are intensive emitters of greenhouse gasses, and the transition to carbon neutrality is a challenge. The goal of the Slovenian *Integrated national energy and climate plan* (NEPN) is to ensure the transition to a carbon-neutral society through a secure and competitive energy supply, to achieve the Sustainable Development Goals (SDGs) by creating a favourable environment for economic development and high value-added job creation, to improve the quality of life and increase environmental responsibility, and to provide acceptable energy services to the population and the economy. This transition is only possible through the deployment of new and innovative low-carbon technologies. The current systems of state support mechanisms of Research Development and Innovation (RDI), centers of excellence and Strategic Research and Innovation Partnership (SRIP) have helped to develop a base from which the most promising low-carbon solutions for industry in Slovenia can be selected. Moving these technologies to a higher level of development requires an appropriate development partnership to prioritize green technologies for individual sectors and focus funding on pilot demonstrations of project implementation to eliminate risk.

Slovenia has several regions with energy-intensive sectors that are suitable for the formation of an ecosystem that would enable the transition of sectors to carbon neutrality, particularly through pilot and demonstration models of low-carbon technologies at the pilot level in the so-called "Great Valley of Death" (TRL 5-8), where key low-carbon and circular economy technologies could be developed and tested. The purpose of such pilots would be

моделе нискоугљеничних технологија у оквиру тзв. „Велике долине смрти“ (TRL 5-8), где би се могле развити и тестирати кључне технологије ниске емисије угљеника и технологије циркуларне економије. Сврха оваквих демонстрација би била подизање технолошке зрелости нових и иновативних технологија на довољно висок ниво како би се могле применити у већим комерцијалним демонстрационим пројектима (TRL9). Ово би смањило ризик од примене нових технологија које би иначе омогућиле знатно мањи угљенични отисак од конвенционалних технологија. То би такође допринело развоју тржишта обновљивих извора енергије и омогућило енергетски продор обновљивих гасова, што би повећало комерцијалну привлачност производње обновљивог гаса и развој домаћих обновљивих извора као тржишних активности у регионима. Један од изазова у Словенији за транзицију ка нискоугљеничном друштву и одрживој економији је недостатак људских ресурса и додатних знања потребних за имплементацију и управљање нискоугљеничним технологијама (NEPN, 2020). Одговарајући приступ би био повезивање заинтересованих страна у истраживању, индустрији, предузетништву и образовању подржавањем формалног и неформалног образовања у нискоугљеничним технологијама и циркуларне економије на различитим нивоима (основне и средње школе, високо образовање и универзитети) и кроз промовисање менторских, дипломских, магистарских и докторских радова. Један од најважнијих циљева мора бити и отварање радних места за висококвалификовано особље у перспективним секторима. Успостављање демонстрационих пројеката ће развити зелена и кружна решења, као и локалне и регионалне ланце снабдевања и физичку инфраструктуру за имплементацију претходног. У Словенији је приступ финансијама (велики пројектни конзорцијуми) такође кључан за све заинтересоване стране, чак и за најмања *start-up* предузећа. Дугорочно, ово би повећало конкурентност ових сектора у регионима и унапредило технолошки развој. Оно што Словенији такође треба је јасна визија будуће водоничне економије земље и

to raise the technological maturity of new and innovative technologies to a sufficiently high level so that they can then be deployed in larger commercial demonstration projects (TRL9). This would reduce the risk of deploying new technologies that would otherwise enable a significantly lower carbon footprint than conventional technologies. This would also contribute to the development of the renewable energy market and enable energy penetration of renewable gases, which would increase the commercial attractiveness of renewable gas generation and the development of domestic renewables as market activities in the regions.

One of the challenges in Slovenia for the transition to a low-carbon society and sustainable economy is the lack of human resources and additional knowledge needed for the implementation and management of low-carbon technologies (NEPN, 2020). An appropriate approach is to link research, industry, entrepreneurship, and education stakeholders by supporting formal and non-formal education in low-carbon technologies and the circular economy at different levels of difficulty (elementary and secondary schools, higher education and universities) and by promoting mentoring, diploma, master's, and doctoral theses. One of the most important goals must also be the creation of jobs for highly qualified personnel in promising sectors. The establishment of pilot demonstration projects will develop green and circular solutions, as well as local and regional supply chains and physical infrastructures for the implementation of the latter. In Slovenia, access to finance (large project consortia) is also crucial for all stakeholders, even for the smallest start-ups. In the long term, this would increase the competitiveness of the sectors in the regions and promote technological development.

What Slovenia also needs is a clear vision of the country's future hydrogen economy and a national hydrogen strategy that sets the framework for hydrogen valley development, which is still lacking. One step towards the development of hydrogen valleys is to set the policy framework

национална стратегија за водоник која поставља основу за развој водоничне долине, која још увек недостаје. Један корак ка развоју водоничних долина је постављање оквира политике кроз документ *Roadmap on Hydrogen Technologies in Slovenia and Austria*, припремљену као део пројекта *Interreg SI-AT H₂GreenTECH*. Пројекат има за циљ јачање међународних истраживачких и иновационих капацитета у области напредних водоничних технологија развојем синергије између компанија, центара за истраживање и развој и универзитета. Пројекат се бави међурегионалним потенцијалом многих напредних истраживачко-развојних институција, универзитета и компанија које послују у међународном подручју које не сарађују ефикасно у стварању одрживе, зелене, кружне и нискоугљеничне економије која се може постићи увођењем нове, чисте, иновативне технологије, укључујући технологије водоника.

У циљу продубљивања сарадње и умрежавања и јачања критичне масе водоничних технолошких капацитета, успоставља се одржива међународна истраживачка и индустријска мрежа у виду Центра за водоник. Његов циљ је да комбинује регионалне снаге истраживачког и развојног потенцијала за рад сектора водоничне технологије и да компанијама омогући приступ инфраструктури и новим развојним знањима и технолошким достигнућима. Платформа Водоник центар, као пружалац информација, пружиће могућност сарадње истраживачких институција, предузећа и индустрије, јавне управе и универзитета својом стручношћу, развојним и истраживачким радом, знањем, вештинама и искуством и допринеће стварању водоничних ланаца вредности и развоју (водоничних) технологија са ниским садржајем угљеника и њихова повећана употреба у (међународном) региону.

through the emerging Roadmap on Hydrogen Technologies in Slovenia and Austria, prepared as part of the Interreg SI-AT H₂GreenTECH project. The project aims to strengthen cross-border research and innovation capacities in the field of advanced hydrogen technologies by developing synergies between companies, R&D centres and universities. The project addresses the interregional potential of many advanced R&D institutions, universities, and companies operating in the cross-border area that are not effectively collaborating to create a sustainable, green, circular, and low-carbon economy that can be achieved through the introduction of new, clean, innovative technologies, including hydrogen technologies.

In order to deepen cooperation and networking and to strengthen the critical mass of hydrogen technology capacities, a sustainable cross-border research and industry network in the form of a Hydrogen Center is establishing. Its goal is to combine the regional strengths of research and development potential for the operation of the hydrogen technology sector and to provide companies with access to infrastructure and new development knowledge and technological achievements. The Hydrogen Center platform, as an information provider, will offer the opportunity for cooperation between research institutions, enterprises and industry, public administration and universities with their expertise, development and research work, knowledge, skills and experience, and will contribute to the creation of hydrogen value chains and the development of low-carbon (hydrogen) technologies and their increased use in the (cross-border) region.

Референце / References

- [1] Biebuyck B., "Solutions for a hydrogen economy, from 'valleys' to islands" The European Files, 2020.
- [2] NEPN - Integrated national energy and climate plan, Government of the Republic of Slovenia, 2020.
- [3] Weichenhain U. *et al.*, "Hydrogen Valleys" Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2021 © FCH 2 JU, 2021.
- [4] H2GreenTECH project, <https://www.h2greentech.eu/>, 2020-2022

Преглед истраживања ERC почетног гранта 123STABLE на Националном институту за хемију Словеније

Нејц Ходник

Research overview of ERC Starting Grant 123STABLE at National Institute of Chemistry Slovenia

Nejc Hodnik

Словеначка стратегија за водоничне технологије тек добија свој коначан облик. Међутим, она ће пратити своје активности Паметне специјализације које је покренула Европска комисија како би унапредила и подржала бољу сарадњу и улагање у заједничке пројекте индустријских сектора и институција у области истраживања, развоја и иновација. У програмском периоду 2021-2027, нова Стратегија паметне специјализације у Словенији поставила је циљ зелене транзиције, коју сматрамо као „иновативне, ниско-карбонске, дигиталне и на знању засноване трансформације привреде и друштва“. Извештај о продуктивности 2021 (UMAR, 2022) [1] поставља питање продуктивности као централно питање за опоравак након пандемије и наглашава да прелазак на циркуларну економију са ниским садржајем угљеника није само еколошка неопходност, већ и све важнији фактор у обезбеђивању дуготрајног раста продуктивности и отпорности. Економски опоравак од кризе ковид-19 и утицај рата у Украјини ће стога бити уско повезани са циљевима значајног смањења нето емисија гасова стаклене баште за најмање 55% до 2030. у поређењу са нивоом из 1990. године, смањујући зависност од увоза фосилних горива и коначно постизање климатске неутралности до 2050. (eng. *European Green Deal*) [2]. Према Интегрисаном националном енергетском и климатском плану (на словеначком језику: *Nacionalni Energetski in Podnebni Načrt, NEPN*) [3], кључни циљеви за 2030. идентификовани у НЕПН-у су (1) смањење укупне емисије гасова стаклене баште за 36%, од чега 20% одговара не-ЕТС сектору (што је 5 процентних поена изнад одређености Словеније), (2) најмање 35% побољшања енергетске ефикасности, што је више од циља постављеног на нивоу ЕУ (32,5%), (3) најмање

Slovenian strategy for hydrogen technologies is still getting its final form. However, it will follow its Smart Specialization activities initiated by the European Commission to improve and support better cooperation and investment in joint projects of the industry sectors and institutions in the field of research, development and innovation. In the programming period 2021-2027, the new Smart Specialization Strategy in Slovenia set the goal of a green transition, which we understand as "innovative, low-carbon, digital and knowledge-based transformations of the economy and society". The Productivity Report 2021 (UMAR, 2022) [1] raises the issue of productivity as a central issue for recovery after the pandemic and emphasizes that the transition to a low-carbon circular economy is not only an environmental necessity but an increasingly important factor in ensuring long-term productivity growth and resilience. The economic recovery from the covid-19 crisis and the impact of the war in Ukraine will thus be closely linked to the goals of significantly reducing net greenhouse gas emissions by at least 55% by 2030 compared to 1990 levels, lowering dependence on fossil fuel imports and finally achieving climate neutrality by 2050 (*European Green Deal*) [2]. According to Integrated National Energy and Climate Plan (in Slovenian language: *Nacionalni Energetski in Podnebni Načrt, NEPN*) [3] the key targets for 2030 identified in the NEPN are (1) reduction of total greenhouse gas emissions by 36%, of which by 20% in the non-ETS sector (which is 5 percentage points above Slovenia's commitment), (2) at least 35% improvement in energy efficiency, which is higher than the target set at EU

27% обновљивих извора енергије, при чему је Словенија, због релевантних националних околности, првенствено еколошких ограничења, морала пристати на нижи циљ од циља ЕУ (32%) у настојању да повећа амбиције у следећем ажурирању НЕПН-а (2023/24.) и (4) 3% улагања у истраживање и развој, од чега 1% припада јавним средствима. На основу количине компетенција везаних за водоник у словеначкој паметној специјализацији фокусираној на климатске циљеве, идентификована су следећа међусекторска фокусна подручја: (1) водоничне технологије за складиштење, конверзију, дистрибуцију и употребу енергије и декарбонизацију и (2) системи за производњу, складиштење и коришћење водоника у микро мрежама.

Све већа потражња за енергијом постаје један од највећих глобалних изазова модерног времена, изазивајући и економске и егзистенцијалне кризе. Суочени смо или са сагоревањем више фосилних горива, која су планети већ нанела непоправљиву штету, или са трком у проналажењу алтернативних и чистих начина производње, складиштења и коришћења енергије. Економија водоника је дугорочна визија која покушава да радикално промени тренутни енергетски пејзаж са фосилних горива на обновљиви водоник као носилац енергије путем ефикасности горивних ћелија (eng. *fuel cells*, FC) као уређаја за трансформацију хемијске енергије у електричну енергију и топлоту. Водоник као гас је идеалан кандидат због највеће густине енергије међу хемијским горивима и нулте емисије загађивача током хемијске конверзије. Међутим, као енергетски вектор, водоник се мора добити из других обновљивих извора енергије у процесима који постижу нето нулту емисију угљеника. Додатни аргументи за обновљиве технологије су чињеница да свет производи све више обновљиве електричне енергије по економским ценама и како би снабдевање фосилним горивима могло постати ограничавајући фактор за одређене нације, све је важније да га складиштимо или чак користимо за производњу хемикалија велике вредности.

Електрохемијска производња водоника из

level (32.5%), (3) at least 27% of renewable energy sources, where Slovenia, due to relevant national circumstances, primarily environmental constraints, had to agree to a lower target than the EU target (32%) in an effort to increase ambition in the next NEPN update (2023/24) and (4) 3% of investment in research and development, of which 1% of public funds. Based on the concentration of hydrogen-related competencies in Slovenian smart specialization focused on climate goals, the following cross-cutting focus areas were identified: (1) hydrogen technologies for energy storage, conversion, distribution and use, and decarbonization and (2) systems for the production, storage and use of hydrogen in micro-networks.

The increasing energy demand is becoming one of the major global challenges of modern time, causing both economic and existential crises. We are faced with either burning more fossil fuels, which have already caused irreparable damage to the planet or racing to find alternative and clean ways of producing, capturing and utilizing energy. The hydrogen economy is a long-term vision that attempts to radically change the current energy landscape from fossil-based fuels to renewable hydrogen as an energy carrier via the efficiency of fuel cells (FCs) as devices to transform energy into electricity and heat. Hydrogen gas is an ideal candidate because of the highest energy density among chemical fuels and the zero-emission of pollutants during chemical conversion. As an energy vector, however, hydrogen must be obtained from other renewable energy sources in processes that achieve net-zero carbon emissions. Additional arguments to push renewable technologies is the fact that the world is producing more and more renewable electricity at economic prices and as fossil fuel supply could become a bottleneck for certain nations it is increasingly important to store it or even use it to produce added value chemicals.

Electrochemical production of hydrogen from aqueous electrolytes is one of the

водених електролита је један од најперспективнијих приступа који се уклапају у чисти и одрживи енергетски циклус, опет, све док се електрична енергија за електролизу снабдева из обновљивих извора неутралног угљеника. Тренутно постоје три технологије за електролитичку производњу водоника: електролиза воде путем киселе протонске мембране (eng. *proton exchange membrane, PEM*), електролиза алкалне воде и хлор-алкална електролиза. Због проблема са стабилношћу, кисело окружење ограничава избор материјала који се користе за катализу електролизе воде на скупе и ретке метале платинске групе (eng. *platinum group metals, PGM*), чинећи ову технологију неодрживом за масовну примену јер једноставно нема довољно *PGM*-а у свету, а осим тога, тренутно је индустријски непривлачан у поређењу са конвенционалним техникама за производњу водоника као што је реформисање паре. Ипак, ова технологија се може сматрати погодном за специфичне сврхе. *PEM* електролиза воде је веома обећавајућа технологија за одрживу производњу водоника користећи обновљиву електричну енергију са огромним флукуацијама. Одличне перформансе и динамичко понашање за складиштење електричне енергије као водоника омогућавају *PEM* електролизу да покрије широк јаз између повремене производње енергије (сунце и ветар) и потражње у мрежи у различитим временским оквирима. Сметња *PEM* електролизи је употреба иридијума, који је још ређи од платине. Због тога су његова оптимална употреба и дугорочна стабилност од огромног значаја.

С друге стране, алкални и неутрални електролити нуде много блажу околину, где и не-*PGM* катализатори могу ефикасно да функционишу. Отприлике 10% глобалне електричне енергије се већ користи у хлоралкалном процесу, што га чини једном од енергетски најинтензивнијих индустрија. Стога, осим што би економију водоника учинила ефикаснијом, производња хлора и натријум хидроксида (каустичне соде) би такође имала велике користи од напретка у технологији. Тренутно, један од најчешће коришћених не-*PGM* метала у индустријској

more promising approaches that fit into the clean and sustainable energy cycle, again, as long as the electricity for the electrolysis is supplied by a carbon-neutral renewable source. There are three technologies currently in place for electrolytic hydrogen production: acidic proton exchange membrane (PEM) water electrolysis, alkaline water electrolysis and chlor-alkali electrolysis. Due to stability issues, the acidic environment limits the choice of materials used for catalyzing the water electrolysis on the expensive and scarce platinum group metals (PGMs), making this technology unviable for mass deployment as there are just not enough PGMs in the world and also currently industrially unattractive to compete with conventional techniques for hydrogen production such as steam reforming. Still, this technology can be considered more of a niche for specific purposes. PEM water electrolysis is a very promising technology for sustainable hydrogen generation using renewable electrical energy with huge fluctuations. The excellent performance and dynamic behavior for storing electrical energy as hydrogen allow PEM electrolysis to cover the wide gap between the intermittent power production (sun and wind) and the grid demand at different time horizons and scales. Hindrance of the PEM electrolysis is the use of iridium, which is even more scarce than platinum. Therefore its optimal utilization and long-term stability are of immense importance.

On the other hand, alkaline and neutral electrolytes offer a much milder environment, where also non-PGM catalysts can effectively work. Roughly 10 % of global electricity is already used in the chloralkali process, which makes it one of the most energy-intensive industries. Therefore besides making hydrogen economy more efficient also the production of chlorine and sodium hydroxide (caustic soda) would greatly benefit from advancements in the technology. Currently, one of the most used non-PGM metals in industrial-scale alkaline water and (neutral) chlor-alkali electrolysis

алкалној електролизи и (неутралној) хлор-алкалној електролизи је никл, који се сматра старом технологијом која довољно добро функционише. Међутим, један од највећих изазова за електрокаталитичку производњу водоника у електролитима са скоро неутралним и алкалним pH вредностима је спора природа реакције еволуције водоника (eng. *hydrogen evolution reaction, HER*) што доводи до ниже ефикасности целог процеса. Очекује се да ће FC напајани водоником наћи широку примену у стационарним и мобилним апликацијама. Употреба оскудних и скувих катализатора на бази Pt који покрећу и реакцију оксидације водоника (eng. *hydrogen oxidation reaction, HOR*) на аноди и реакцију редукције кисеоника (eng. *oxygen reduction reaction, ORR*) на катоди озбиљно ограничава широку комерцијализацију ових уређаја. Још једно критично питање је ограничени животни век електрокатализатора на бази Pt узрокован њиховом деградацијом и каснијим губитком перформанси. Тачније, у поређењу са мотором са унутрашњим сагоревањем, трошкови везани за PEMFC технологију су и даље превисоки. Док ће трошкови већине делова PEMFC-а имати велике користи од масовне производње, трошкови који се односе на племените метале, првенствено Pt која се налази у електрокатализатору, неће, и могли би се чак повећати са већим продором PEMFC-а на тржиште. Већи део Pt је потребан за повећање каталитичке активности споре реакције редукције кисеоника (ORR) на катодној страни PEMFC. Од данас, једини систем електрокатализатора који је већ достигао фазу производње састоји се од чистих наночестица Pt (eng. *nanoparticles, NPs*) нанетих на угљенике велике површине (Pt/C). Међутим, према постојећим информацијама и резултатима истраживања, масовна комерцијализација PEMFC технологије неће бити могућа без спуштања количине Pt по возилу на нивое упоредиве са онима у возилима са унутрашњим сагоревањем. Сходно томе, у протеклим деценијама значајни напори су уложени ка следећој генерацији система електрокатализатора за које је пројектовано да достигну фазу производње—легирање Pt са другим, јефтинијим и мање племенитим 3d

is nickel, which is considered an old technology that works well enough. However, one of the biggest challenges for electrocatalytic hydrogen production in electrolytes with near neutral and alkaline pH values is the sluggish nature of hydrogen evolution reaction (HER) resulting in lower efficiencies of the whole process.

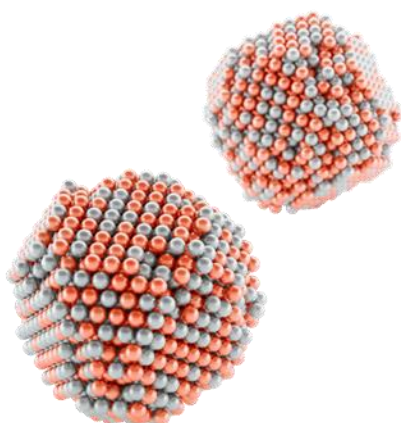
Hydrogen-fed FCs are expected to find a broad application in both stationary and mobile applications. Usage of scarce and expensive Pt-based catalysts that run both hydrogen oxidation reaction (HOR) at the anode and oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode is severely hindering the widespread commercialization of these devices. Another critical issue is the limited lifetime of Pt-based electrocatalysts caused by their degradation and subsequent loss of performance. More specifically, in comparison to the internal combustion engine, the costs related to the PEMFC technology are still too high. While the cost of most of the parts of the PEMFC will benefit highly from the economies of scale, the costs related to the precious metals, primarily Pt found in the electrocatalyst will not and might even increase at higher PEMFC market penetration. Most of the Pt is required for enhancing the catalytic activity of sluggish oxygen reduction reaction (ORR) on the cathode side of the PEMFC. As of today, the only electrocatalyst system to already reach the production phase is comprised of pure Pt nanoparticles (NPs) supported on high-surface-area carbons (Pt/C). However, according to the existing information and research results, mass commercialization of PEMFC technology will not be possible without bringing the Pt amount per vehicle down to levels comparable to that in the internal combustion vehicles. Consequently, significant efforts in the past decades have also gone toward the next generation electrocatalyst system projected to reach the production phase—the so-called dealloyed Pt-alloys with other, less expensive and less noble 3d transition metals such as Co, Ni or Cu. Cost reduction

прелазним металима као што су Co, Ni или Cu. Смањење трошкова коришћењем Pt-легура је могуће због две кључне карактеристике: (i) Pt-легура разблажују атоме Pt унутар NP језгра и на тај начин побољшавају укупну искоришћеност Pt и (ii) промовишу већу кинетичку активност према ORR-у због комбинација ефеката лиганда, напрезања, координационог броја и/или ефекта неуређености површине. Међутим, док је предност у смислу активности Pt-легура постала прилично јасна, њихова комерцијализација је тренутно отежана недостатком разумевања њихове стабилности, односно њихове деградације. Док је стабилност електрокатализатора од општег значаја, његов значај постаје још већи за његову примену у тешким теретним возилима због дужих путних раздаљина у поређењу са лаким путничким возилима, а самим тим и знатно већих захтева за животним веком система. Пошто је деградација електрокатализатора од легуре Pt узрокована разним изузетно компликованим појавама, потребно је уложити значајне напоре у разликовање и разумевање појединачних механизма. Студије фокусиране на метални катализатор у последњим деценијама, посебно у горивим ћелијама и електролизи, показале су значајан напредак у фундаменталном разумевању и контроли електрохемијских интерфејса на атомском нивоу. Као главни принцип управљања, активност електрокатализатора је прилично добро установљена, односно однос структура-активност. Међутим, основе стабилности су још увек слабо схваћене у смислу односа структура-стабилност. *European Horizon 2020 ERC* стартни грант - пројекат под називом „*Towards Nanostructured Electrocatalysts with Superior Stability*“ са акронимом 123STABLE [4] који води доц. проф. Нејц Ходник предлаже да се користи (1) идентична локација, (2) онлајн анализа и (3) моделирање структурне трансформације наночестица на бази племенитих метала уз помоћ најсавременије опреме за електронску микроскопију и онлајн аналитику растварања и еволуције коришћењем проточне електрохемијске ћелије у комбинацији са масеним

using Pt-alloys is possible due to two key features: (i) Pt-alloys dilute Pt-atoms inside the NPs core and thus improve Pt overall utilization and (ii) they promote a higher kinetic activity toward the ORR due to a combination of a ligand, strain, coordination number, and/or surface disorder effects. However, while the activity benefit of Pt-alloys has become rather clear, their commercialization is currently hindered by the lack of understanding of their stability, namely degradation behavior. While electrocatalyst stability is of general importance, its significance becomes even more decisive for its application in heavy-duty vehicles resulting from longer travel distances in comparison to passenger light-duty vehicles and, thus, significantly higher system lifetime requirements. Because the degradation of Pt-alloy electrocatalysts is caused by various extremely complicated phenomena, significant efforts have to be invested into distinguishing and understanding individual mechanisms. Studies focused on the metal catalyst in the last decades, especially in the fuel cell and electrolysis, have exhibited significant progress in fundamental understanding and controlling electrochemical interfaces at atomic levels. As the main principle controlling, the activity of electrocatalysts is quite well established, namely the structure-activity relationship, the fundamentals of stability are still poorly understood in sense of the structure-stability relationship. The European Horizon 2020 ERC starting grant Project entitled *Towards Nanostructured Electrocatalysts with Superior Stability* with acronym 123STABLE [4] lead by assoc. prof. Nejc Hodnik proposes to employ (1) identical location, (2) online analysis and (3) modeling of noble metals-based nanoparticles structural transformation with the state-of-the-art electron microscopy equipment and online dissolution and evolution analytics using electrochemical flow cell coupled to mass spectrometers. Projects unique methodology approach in combination with sub-atomic scale

спектрометрима. Јединствени методолошки приступ пројекта у комбинацији са микроскопским увидима и симулацијама на суб-атомској скали предвиђа нове атомистичке увиде у корозију и реконструкцију реалних електрокатализатора на бази платине и иридијума. Приступ идентичне локације заснива се на посматрању истих наночестица пре и после електрохемијског третмана где се слабе и стабилне атомске карактеристике, које су далеко од идеалних облика (слика 1), и догађаји могу препознати, пратити, разумети и коначно искористити за производњу супериорнијих катализатора. Након (1) допинга, (2) декорације и (3) других синтетичких модификација наночестица, као што су промена величине и облика, предвиђа се даља стабилизација. На пример, блокада места површинских дефеката, осетљивих на наночестице попут степеника или кинкова, племенитијим металом би у принципу могла зауставити или значајно успорити њихову деградацију. Конкретно, пројекат *123STABLE* се бави наноструктурама заснованим на платини и иридијуму као модел системима за увођење јединственог „123“ приступа, пошто они идаље поседују најбоља електрокаталитичка својства за будућу електрификацију друштва кроз економију водоника. Међутим, њихова електрохемијска стабилност још увек није задовољавајућа. Уз чињеницу да је њихово снабдевање отежано изузетно оскудним, ретким и неједначеним геолошким распоредом, повећање њихове стабилности је од огромног значаја.

microscopy insights and simulations foresees novel atomistic insights into the corrosion and reconstruction of real platinum- and iridium-based electrocatalysts. The identical location approach is based on observations of the same nanoparticles before and after electrochemical treatment where weak and stable atomic features, which are far from ideal shapes (Fig. 1), and events can be recognized, tracked, understood and finally utilized to produce superior catalysts. Upon (1) doping, (2) decoration and (3) other synthetic modifications of nanoparticles like a change in size and shape further stabilization is envisioned. For instance, blockage of nanoparticle vulnerable defected sites like steps or kinks by more noble metal could in principle stop or significantly slow down their degradation. More specifically, the *123STABLE* project features platinum- and iridium-based nanostructures as a model system to introduce a unique “123” approach, as they still possess the best electrocatalytic properties for the future electrification of society through the Hydrogen economy. However, their electrochemical stability is still not sufficient. Coupled with the fact that their supply is hindered by extremely scarce, rare and uneven geological distribution, the increase in their stability is of immense importance.



Слика 1: Лого 123STABLE ERC StG Пројекта на коме су приказане две неидеалне, реалистичне, наночестице легуре платине са бакром. Акценат је на томе да ниједне две наночестице нису потпуно исте у реалности.

Figure 1: Logo of 123STABLE ERC StG project showing two nonideal, namely realistic, platinum copper alloy nanoparticles. Emphasis is on the cast that no two nanoparticles are the same in reality.

Референце / References

- [1] https://www.umar.gov.si/en/public-info/news/release/news/porocilo-o-produktivnosti-2021-rast-produktivnosti-v-casu-post-covid-gospodarskega-okrevanja/?tx_news_pi1%5Bcontroller%5D=News&tx_news_pi1%5Baction%5D=detail&cHash=239c7b534d7441f770d1260c08be5574
- [2] https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_en
- [3] <https://www.gov.si/zbirke/projekti-in-programi/nacionalni-energetski-in-podnebni-nacrt/>
- [4] <https://cordis.europa.eu/project/id/852208>

Графени као подлога за електрокатализаторе: од хипербола до разноврсних реалних система

Сањин Ј. Гутић

Универзитет у Сарајеву - Природно-математички факултет, Одсек за хемију, Сарајево, Босна и Херцеговина

Graphenes as electrocatalyst supports: from hyperboles to diverse reality

Sanjin J. Gutic

University of Sarajevo – Faculty of Science, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

Од прве успешне припреме графена механичком ексфолијацијом пилингом, појавиле су се различите методе припреме и процедуре за одвајање графенских листова од графитне структуре и еволуирале до нивоа који омогућава коришћење материјала на бази графена у различитим реалним системима. Истовремено, почетна фасцинација овим материјалима еволуирала је до реалнијег погледа, који узима у обзир низ различитих структурних и хемијских карактеристика које дефинишу њихово стварно макроскопско понашање. Данас знамо да се графени, чак и са значајним бројем структурних дефеката, не могу сматрати dobrим електрокатализаторима, барем за реакцију издвајања водоника. Међутим, структурни дефекти су енергетски повољне локације где се атоми метала и кластери могу везати. Ова карактеристика, заједно са високом површином и одличном проводљивошћу графена, омогућава одличну дисперзију металних (суб)наночестица на проводној површини, што је потребно за висок однос површина катализатора/маса. Штавише, јаке интеракције између металних (суб)наночестица и површине графена изазивају различите синергистичке ефекте на границама фаза, што доводи до побољшања стварних електрокаталитичких перформанси. Фундаментална истраживања у области електрокаталитичке производње и коришћења водоника у Босни и Херцеговини фокусирана су на систематско истраживање могућности примене материјала на бази графена, у облику њихових композита са површински модификованим металним наночестицама, као електрокатализатора за електролизу воде и водоничне горивне ћелије. Општи препаративни приступ катализатора заснива се на електродепозицији метала на филмове на

Since the first successful preparation of graphene by mechanical exfoliation, different preparation methods and procedures for the separation of graphene sheets from graphite structure emerged and evolved to the level that allows graphene-based materials utilization in different real systems. Concurrently, the initial fascination with these materials evolved to the more realistic view, which takes into account a number of different structural and chemical features that define their real macroscopic behavior. Today we know that graphenes, even with a significant number of structural defects, cannot be considered as good electrocatalysts, at least for hydrogen evolution reaction. However, structural defects are energetically favorable locations where metal atoms and clusters can be anchored. This feature, together with large surface area and excellent conductivity of graphene, enables excellent dispersion of metallic (sub)nanoparticles on a conductive surface, required for a high catalyst surface area/mass ratio. Furthermore, strong interactions between metallic (sub)nanoparticles and graphene surface induce different synergistic effects at phase boundaries, leading to improvements of real electrocatalytic performance.

Fundamental research in the field of electrocatalytic hydrogen production and utilization in Bosnia and Herzegovina is focused on systematic investigation of application possibilities of graphene-based materials, in form of their composites with surface-modified metallic nanoparticles, as electrocatalysts for water splitting and hydrogen fuel cells. General catalyst preparative approach is based on electrochemical deposition of metals on graphene-based films or codeposition from

бази графена или истовременој депозицији из ГО суспензија. На каталитичку активност може значајно утицати низ различитих фактора, од дистрибуције величине честица графитних прекурсора до суптилних хемијских или физичких модификација финалног материјала. Разумевање главних фактора који утичу на електрокаталитичке перформансе катализатора који садрже графен је важно за контролу њихове производње у великим размерама, ако би се ови материјали користили у стварним системима. Овај аспект нашег рада постаје веома важан, јер су се недавно појавили планови за прво постројење за производњу зеленог водоника у Босни и Херцеговини, заједно са све већим интересовањем за улагања у технологије зеленог водоника. Међутим, разумевање фундаменталних процеса и механизма реакција издвајања водоника и редукције кисеоника на овим материјалима, користећи теоријске и експерименталне приступе, и даље је централна тачка нашег интересовања, јер даје правце за побољшање стварне електрокаталитичке активности материјала. Фундаментални и апликативни аспект нашег истраживања тренутно финансира један национални пројекат (Министарство образовања и науке и БиХ) и НАТО пројекат Science for peace са Хемијским институтом у Љубљани и Факултетом за физичку хемију Универзитета у Београду.

У овој презентацији биће обрађена кратка историјска позадина *развоја истраживања издвајања водоника на Природно-математичком факултету Универзитета у Сарајеву, уз кључну подршку Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду*. Преглед и најбитнији делови нашег истраживања биће дати кроз примере (i) утицаја времена електродепозиције различитих метала на графен-оксид на електрокаталитичку активност, (ii) утицаја електрохемијске оксидације M@rGO на њихову активност, (iii) разлика између депозиције на делимично и потпуно редуковане ГО филмове и депозиције уз истовремену редукцију високооксидованог графена, (iv) ефеката термалног и ултразвучног претретмана суспензија графен-оксида на каталитичку активност и стабилност M@rGO, и (v) Припрема M@rGO редукцијом

GO suspensions. Bulk catalytic activity can be significantly affected by a number of different factors, from particle size distribution of graphite precursor to subtle chemical or physical modifications of the final material. Comprehension of major factors that influence electrocatalytic performance of graphene-containing catalysts is important for controlling their production at large scale, if these materials are to be used in real systems. This aspect of our work is becoming very important, as plans for the first green hydrogen production plant in Bosnia and Herzegovina recently emerged, together with growing interest for investments in green hydrogen technologies. However, understanding the fundamental processes and mechanisms of hydrogen evolution and oxygen reduction reactions on these materials, using theoretical and experimental approaches, is still the central point of our interest, as it provides directions for improvements of materials real electrocatalytic activity. Fundamental and applicative aspect of our research is currently funded by one national project (Federal Ministry of Science and Education of B&H) and NATO Science for Peace project with National Institute of Chemistry in Ljubljana and University of Belgrade – Faculty of Physical Chemistry.

In this presentation, a brief historical background on *research evolution of hydrogen evolution* at the Faculty of Science – University of Sarajevo, with crucial support from University of Belgrade – Faculty of Physical Chemistry, will be addressed. Overview and highlights of our research will be given through examples of (i) the effects of electrodeposition time of different metals on graphene oxide on their electrocatalytic activity, (ii) the impact of electrochemical oxidation of M@rGO on their activity, (iii) the difference between deposition on partially and fully reduced GO films and deposition with simultaneous reduction of highly oxidized graphene, (iv) the effects of thermal pretreatment and sonication of graphene oxide suspensions on M@rGO catalytic activity and stability, and (v) M@rGO preparation by reduction of metal-ion-soaked graphene oxide films. Mild thermal pretreatment of graphene

филмова графен-оксида натопљених металним јонима. Благ термални претретман графен-оксида не доводи до уклањања значајне количине редуцибилних група, што се лако може потврдити цикличном волтаметријом, већ доводи до њихове дифузије преко базалне равни и формирања кластера, док се делимичном редукцијом производи материјал са мањом количином расутих функционалне групе. Оба ова „третмана“ утичу на нуклеацију метала и раст наночестица на површини графена, са утицајем на електрокаталитичку активност као и на стабилност катализатора. Графени добијени после дужег ултразвучног третмана суспензија графен-оксида имају измењене редукционе потенцијале и наелектрисања, што утиче на активност и стабилност електродепонованог M@rGO. Медијум који се користи за ултразвучни третман (на пример, концентровани H₂SO₄ или HF или чиста вода) такође утиче на коначне перформансе графен-оксида и M@rGO. Сви ови ефекти су вероватно узроковани разликом у морфологији и реалној површини добијених депозита. С друге стране, ефекти времена електродепозиције и електрохемијске оксидације M@rGO настају као последица формирања граница фаза метал/графен и метал/метал-оксид, што отвара могућност за нове елементарне кораке у механизму реакције издвајања водоника. Редукција филма графен-оксида натопљеног металним јонима је занимљив приступ за припрему високо диспергованих металних (суб)наночестица на материјалу на бази графена, који се користи за припрему Pt@rGO катализатора за реакције издвајања водоника и редукције кисеоника. Овај приступ користи ултрамале количине метала и може се извести на различитим подлогама, користећи различите графен-оксиде.

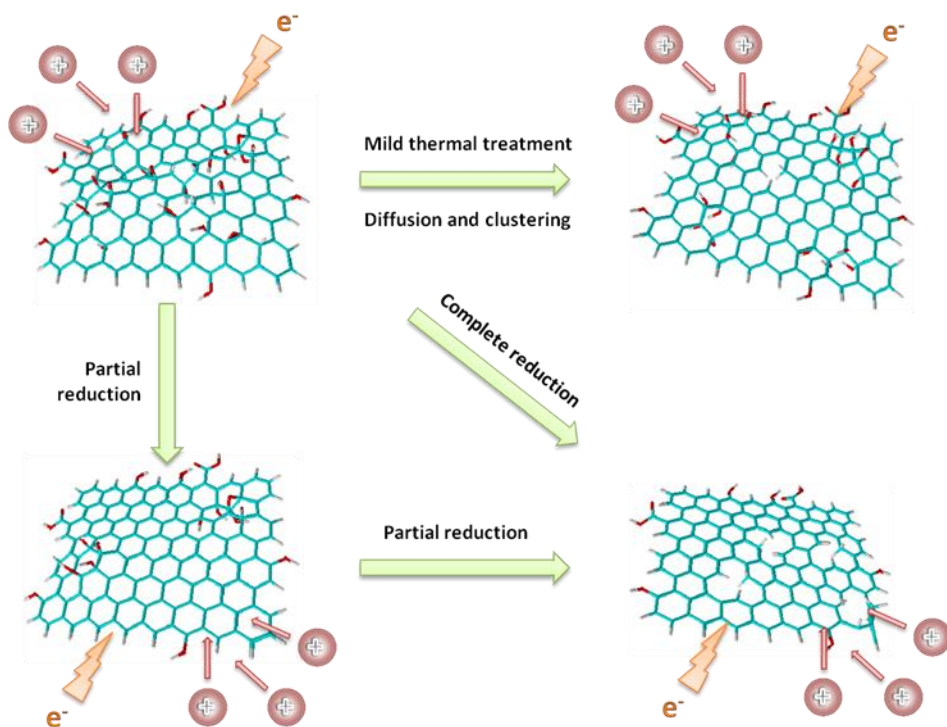
Укратко, наш рад је првенствено фокусиран на подлоге катализатора и процесе који се могу извести да би се побољшале њихове перформансе у електрокаталитичким композитима. Дефинисање поузданих процедура за производњу оптимизованих материјала за примену у воденим електролизерима и водоничним горивним ћелијама, као и обезбеђивање побољшања заснованих на фундаменталном знању и лабораторијском искуству је наша перспектива у погледу

oxide does not induce removal of significant quantity of reducible groups, which can easily be confirmed by cyclic voltammetry, but leads to their diffusion over the basal plane and formation of clusters, while partial reduction produces material with smaller amount of scattered functional groups. Both of these „treatments“ have the effect on metal nucleation and nanoparticle growth on the graphene surface, with the impact on electrocatalytic activity as well as the catalyst stability. Graphenes obtained after prolonged ultrasonic treatment of graphene oxide suspensions have altered reduction potentials and charges, which affects activity and stability of electrodeposited M@rGO. Medium used for ultrasonic treatment (for example, concentrated H₂SO₄ or HF or pure water) also affects final performance of graphene oxide and M@rGO. All these effects are probably caused by the difference in morphology and real surface area of obtained deposits. On the other hand, the effects of electrodeposition time and electrochemical oxidation of M@rGO arise as a consequence of the formation of metal/graphene and metal/metal oxide phase boundaries, which opens up the possibility for new elementary steps in the hydrogen evolution reaction mechanism. Reduction of metal-ion-soaked graphene oxide film is an interesting approach for preparation of highly dispersed metallic (sub)nanoparticles on graphene-based material, used for preparation of Pt@rGO for hydrogen evolution and oxygen reduction reaction catalysis. This approach uses ultra small quantities of metal and can be performed on different substrates, using different graphene oxides.

In summary, our work is focused primarily on catalyst supports and processes which can be performed to improve their performance in electrocatalytic composites. Defining reliable procedures for production of optimized materials for application in water electrolyzers and hydrogen fuel cells, as well as providing improvements based on fundamental knowledge and laboratory scale experience is in our perspective

материјала на бази графена.

concerning graphene-based materials.



**Скорашња истраживања електрохемијске конверзије енергије на
Универзитету у Београду – Факултету за физичку хемију и фокус на
„зелени“ водоник кроз пројекат RatioCAT**

Игор А. Пашти

*Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију, Студентски трг 12-16,
11158 Београд, Србија, igor@ffh.bg.ac.rs*

**Recent electrochemical energy conversion research at the University of
Belgrade – Faculty of Physical Chemistry and the focus on green hydrogen
through the RatioCAT project**

Igor A. Pašti

*University of Belgrade – Faculty of Physical Chemistry, Studentski trg 12-16, 11158
Belgrade, Serbia, igor@ffh.bg.ac.rs*

Београдска школа електрохемије је у прошлом веку постала надалеко позната, са реномираним стручњацима из Београда, као и преко својих бивших студената који обављају врхунска истраживања у великом броју истраживачких институција у иностранству. Са два главна огранка, једним на Технолошко-металуршком факултету и другим на Факултету за физичку хемију (ФХ), који су релативно самостално расли, београдска школа електрохемије је достигла критичну масу способну да одговори на једно од кључних питања савременог друштва – конверзију и складиштење енергије.

Група за електрохемију ФХ-а, коју води академик Славко Ментус, у последњих 15 година израсла је у највећу истраживачку групу на факултету, која броји преко 15 чланова активно укључених у истраживање, од редовних професора до истраживача. Раст је подстакнут набавком нове опреме и интензивирањем истраживања у практично свим областима електрохемијске конверзије и складиштења енергије, као и свестраношћу истраживања - од стриктно експерименталног до теоријског и комбинованог експерименталног и рачунарског приступа. Главно језгро данашње групе за електрохемију на ФХ формирано је 2011. године националним пројектним циклусом. Такозвани „троструко И“ пројекат „Батерије и горивне ћелије – истраживање и развој“, који води академик Ментус, а финансира Министарство науке Републике Србије, окупио је истраживаче

Belgrade School of electrochemistry has become widely known in the last century with well-recognized experts situated in Belgrade, as well as through its alumni performing top-level research in a number of research institutions abroad. With the two main branches, the one at the Faculty of Technology and Metallurgy and the one at the Faculty of Physical Chemistry (FPC), growing relatively independently, the Belgrade school of electrochemistry reached a critical mass capable of responding to one of the key issues of modern society – energy conversion and storage.

In the last 15 years, the Electrochemistry group at FPC, led by academician Slavko Mentus, has grown into the largest research group at the Faculty, counting over 15 members actively involved in research, from full professors to researchers. The growth was stimulated by acquiring new equipment and intensifying research into practically all the areas of electrochemical energy conversion and storage and diversification of research from strictly experimental to theoretical and combined experimental and computational approaches. The main core of the current Electrochemistry group at FPC was formed in 2011 with the national project cycle. The so-called “triple I” project “Batteries and Fuel Cell – Research and Development”, led by academician Mentus and funded by the Ministry of Science of the Republic of Serbia, assembled researchers from FPC and other research institutions in

ФФХ и других истраживачких институција у Србији, укључујући Институт „Винча“ и Хемијски факултет, поставио је пут за истраживања која су у току. Током овог пројекта, који је више пута продужаван до краја 2019. године, формирана је јака мрежа сарадње. Ова мрежа је разграната у неколико праваца. Група за електрохемију сарађује са другим истраживачким групама на ФФХ, различитим истраживачким институцијама у Србији, али има и веома јаку међународну сарадњу са истраживачким центрима у Словенији, Босни и Херцеговини, Црној Гори, Аустрији, Немачкој, Шведској, Португалу и многим другим земљама.

Национално финансиран пројекат „Батерије и горивне ћелије – истраживање и развој“ подигао је читаву нову генерацију електрохемичара и научника из области науке о материјалима на ФФХ и послужио као полазна тачка за изградњу различитих смерова истраживања на ФФХ-у. Тренутно се на ФФХ-у активно истражују електрокатализа, батерије и електрохемијски кондензатори. Међутим, следећи кључни корак који је омогућио раст групе за електрохемију је успостављање „званичне“ међународне сарадње кроз међународне истраживачке пројекте. Ово је постигнуто кроз пројекат DURAPEM, NATO програм науке за мир и безбедност, који су водили академик Ментус (ФФХ) и проф. Габершчек (Национални хемијски институт, Љубљана, Словенија) 2015. године. Осим набавке значајних комада опреме, укључујући скенирајући електронски микроскоп, група је добила преко потребну међународну димензију свог истраживања. Везе изграђене у оквиру овог пројекта су веома јаке и тренутно група за електрохемију на ФФХ спроводи два додатна NATO пројекта Науке за мир и безбедност: „Батерије засноване на угљенику и суперкондензатори“ и „Оптимизација стабилности катализатора горивих ћелија након интеграције са реформом“, од чега је последњи пројекат директан наставак DURAPEM-а.

Следећи изазов у даљем јачању и развоју групације за електрохемију било је реструктурирање финансирања науке у Србији кроз формирање Фонда за науку

Serbia, including Vinca Institute and Faculty of Chemistry, and set the path for the ongoing research. A strong collaboration network was formed during this project, which was extended several times up to the end of 2019. This network is branched in several directions. The electrochemistry group collaborates with other research groups at FPC, and different research institutions in Serbia, but it also has very strong international collaboration with research centers in Slovenia, Bosnia and Herzegovina, Montenegro, Austria, Germany, Sweden, Portugal and many other countries. Nationally-funded project “Batteries and Fuel Cell – Research and Development” raised an entirely new generation of electrochemists and materials scientists at FPC and served as a starting point for building different research directions at FPC. Currently, electrocatalysis, batteries, and electrochemical capacitors are actively investigated at FPC. However, the next key step that enabled the Electrochemistry group's growth was establishing the “official” international collaboration through international research projects. This was achieved through the project DURAPEM, NATO Science for Peace and Security Programme, led by academician Mentus (FPC) and Prof. Gaberšček (National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovenia) in 2015. Besides gaining significant pieces of equipment, including a scanning electron microscope, the group obtained a much-needed international dimension of its research. The connections built within this project are very strong. Currently, the Electrochemistry group at FPC is implementing two additional NATO Science for Peace and Security projects: “Carbon-Based Batteries and Supercapacitors” and “Optimizing Fuel Cell Catalyst Stability upon Integration with Reforming”, the latter one being a direct continuation of DURAPEM.

The next challenge in further strengthening and developing the Electrochemistry group was re-architecting science funding in Serbia through the formation of the Science Fund of the Republic of Serbia. In its first call

Републике Србије. У свом првом позиву ПРОМИС, одобрена су три пројекта којима координира ФФХ, од чега су два пројекта фокусирана на електрохемијску конверзију и складиштење енергије: „Електроде високог капацитета за водене пуњиве мултивалентне јонске батерије и суперкондензаторе: наредни корак ка хибридном моделу“ (HiSuperBat) и „Рационални дизајн мултифункционалних фазних граница за ефикасну електрокаталитичку производњу водоника“ (RatioCAT).

Главни циљ RatioCAT пројекта био је да се покаже изводљивост мултифункционалних фазних граница са супериорном каталитичком активношћу према реакцији издвајања водоника (HER) у алкалним срединама. Удруживањем претходних фундаменталних знања и најсавременије комбинације теоријског моделовања и експерименталног дизајна, RatioCAT је имао за циљ да развије нову генерацију електрокатализатора за HER, који не садрже платину. Нови катализатори се базирају на рационално одабраним комбинацијама метала, носача катализатора (у нашем случају редукованог оксида графена – rGO) и хидроксида 3d прелазног метала (означено $\text{TM}(\text{OH})_2$). Свака од ових компоненти игра кључну улогу у формирању H_2 из H_2O . Главни циљеви RatioCAT пројекта су били: (i) потврда концепта дизајна комплексних мултифункционалних $\text{TM}(\text{OH})_2\text{-TM@rGO}$ интерфејса за побољшану HER активност, у поређењу са $\text{TM}(\text{OH})_2\text{-TM}$ и TM@rGO пандимима, и (ii) оптимизација катализатора да би се достигла активност платине, коришћењем HER наднапона потребног за густину струје од -10 mA cm^{-2} (геометријски) као циља. Истраживања изведена током имплементације пројекта била су фундаментална, али са јасним потенцијалом за примену. Циљеви су били у вези са интегрисаном соларном технологијом електролизе воде и имплементација резултата пројекта у такве уређаје могла би имати огроман утицај на даљи развој одрживе енергије. Основна идеја пројекта RatioCAT била је формирање мултифункционалних фазних граница (слика 1) комбиновањем две стратегије за побољшање HER: (1) формирање

PROMIS, three projects coordinated by FPC were granted funding, including two projects focused on electrochemical energy conversion and storage – “High-capacity electrodes for aqueous rechargeable multivalent-ion batteries and supercapacitors: Next step towards a hybrid model” (HiSuperBat) and “Rational design of multifunctional electrode interface for efficient electrocatalytic hydrogen production” (RatioCAT).

The main objective of the RatioCAT project was to demonstrate the feasibility of multifunctional electrode interfaces with superior catalytic activity towards hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline media. By joining previous fundamental knowledge and the state-of-the-art combination of theoretical modeling and experimental design, RatioCAT aimed to develop a new generation of platinum-free HER electrocatalyst. New catalysts are based on rationally selected combinations of metal, catalyst support (in our case, reduced graphene oxide – rGO) and 3d transition metal oxy-hydroxides (for brevity marked as $\text{TM}(\text{OH})_2$). Each of these components plays a crucial role in H_2 formation from H_2O . The main objectives of RatioCAT project were: (i) Confirmation of the design concept of complex multifunctional $\text{TM}(\text{OH})_2\text{-metal@rGO}$ interfaces for improved HER activity compared to $\text{TM}(\text{OH})_2\text{-metal}$ and metal@rGO counterparts, and (ii) Optimization of the catalyst in order to reach the activity of platinum, using HER overpotential needed for a current density of -10 mA cm^{-2} (geometric) as a target. The work undertaken during the project implementation was fundamental but with clear application potential. The targets were in connection with the integrated solar water splitting technology, and the implementation of Project results into such devices could have a tremendous impact on further sustainable energy development. The main idea of the RatioCAT project was the formation of multifunctional interfaces (Fig. 1) by combining two strategies for HER enhancement: (1) formation of bi-functional

бифункционалног $\text{TM}(\text{OH})_2$ - TM интерфејса и (2) формирање фазне границе TM - rGO . Корак (1) појачава дисоцијацију воде и формирање H_{ads} [1], док ће корак (2) убрзати формирање гасовитог водоника преко „преливања“ H_{ads} на rGO , обезбеђујући синергистички каталитички ефекат [2]. Циљ је био да се превазиђу данашња најсавременија достигнућа и демонстрира нови концепт у HER електрокатализи.

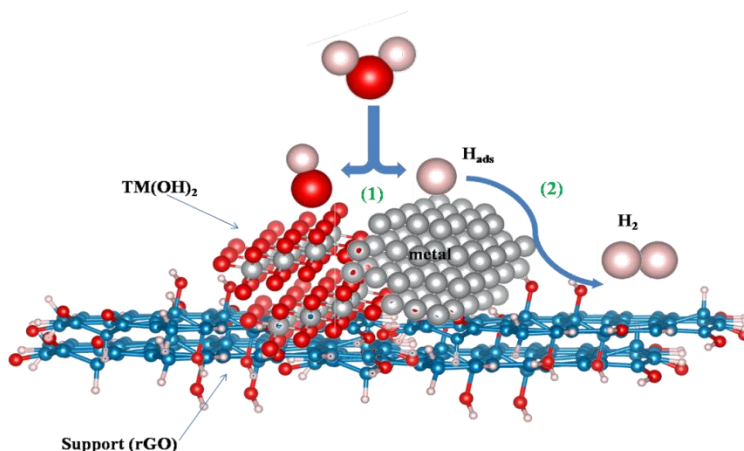
Методолошки, пројекат RatioCAT је комбиновао моделовање на бази теорије функционала густине (DFT), кинетичке Монте Карло (KMC) симулације и ригорозне експерименталне стратегије за одабир нових катализатора и верификацију њиховог учинка у реалним условима. DFT, KMC и експериментални рад су били чврсто повезани, што је довело до оптимизованог Ni@rGO катализатора који може да обезбеди 2-5 веће густине струје у поређењу са онима који се тренутно користе у индустријским процесима алкалне електролизе воде. То значи да је цена тако произведеног „зеленог“ H_2 нижа за исти фактор, иако је потребна и одговарајућа анода која би пратила побољшање катодне активности.

Верујемо да ће резултати добијени током пројекта RatioCAT имати значајан утицај на даље правце истраживања производње „зеленог“ водоника. Не само да је показано како се „кројење“ фазних граница може користити за поспешивање производње H_2 , већ је демонстриран и нови концепт тандем-интерфејса. Како цене (традиционално) јефтених материјала за производњу H_2 , попут никла, тренутно расту, наши резултати указују и на стратегије рационализације и економизације употребе метала.

$\text{TM}(\text{OH})_2$ -metal interface and (2) formation of the metal- rGO interface. Step (1) enhances water dissociation and H_{ads} formation [1], while step (2) will speed up the formation of gaseous hydrogen via H_{ads} spillover to rGO , providing a synergistic catalytic effect [2]. The goal was to go beyond state-of-the-art and demonstrate a new concept in HER electrocatalysis.

Methodologically, the RatioCAT project combined Density Functional Theory modeling (DFT), Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations and rigorous experimental strategies to select novel catalysts and verify their performance under realistic conditions. DFT, KMC, and experimental work were tightly connected, leading to an optimized Ni@rGO catalyst that can provide 2-5 higher current densities than the ones currently used in industrial alkaline water electrolysis processes. Effectively, this means that the price of such produced green H_2 is lower by the same factor, although one also needs an appropriate anode that follows the cathode activity improvements.

We believe that the results obtained during the RatioCAT project will significantly impact the further research directions on green hydrogen production. Not only has it been shown how interface tailoring can be used to boost H_2 productions, but also a novel concept of tandem interfaces has been demonstrated. As the prices of (traditionally) low-cost materials for H_2 production, like nickel, are currently rising, our results also point to the strategies of metal usage rationalization and economization.



Слика 1. Принцип рада мултифункционалних фазних граница – у кораку (1) вода дисосује на граници фаза TM(OH)_2 -метал и на површини метала се формира H_{ads} . У кораку (2) H_{ads} се „прелива“ на rGO где се рекомбинује у H_2 . Узети у обзир да су величине неких атомских врста повећане ради јасноће слике. Такође, покривеност катализатора са H_{ads} није представљена реално. Црвене тачке у TM(OH)_2 фази представљају OH групе.

Figure 1. Operation of multifunctional interfaces – in step (1) water dissociates at TM(OH)_2 -metal interface, and H_{ads} is formed on the metal surface. In step (2) H_{ads} spills to rGO where it recombines to H_2 . Please note that the sizes of some of the species are increased for clarity. Also, the coverage of the catalyst by H_{ads} is not represented realistically. Red dots in TM(OH)_2 phase represent OH groups.

Референце / References

- [1] Science 334 (2011) 1256, Nat. Mater. 11 (2012) 550, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 12495
- [2] PCCP 19 (2017) 13281, Int. J. Hydrogen Energy 43 (2018) 16846

Преглед истраживања о складиштењу водоника у оквиру Центра за водоничну енергетику и обновљиве изворе енергије - CONVINCЕ

Јасмина Грбовић Новаковић, Сања Милошевић Говедаровић, Сандра Курко, Игор Милановић, Бојана Паскаш Мамула, Никола Новаковић

Центар за водоничну енергетику и обновљиве изворе енергије – CONVINCЕ, Институт за нуклеарне науке „Винча” – институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитет у Београду, Београд, Србија

Hydrogen Storage Research Overview within Center of Excellence for Hydrogen and Renewable Energy - CONVINCЕ

Jasmina Grbović Novaković, Sanja Milošević Govedarović, Sandra Kurko, Igor Milanović, Bojana Paskas Mamula, Nikola Novaković

CONVINCE Center of Excellence for Hydrogen and Renewable Energy, VINČA Institute of the Nuclear Sciences, National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

Док потенцијал водоника као извора енергије и кључног састојка у многим перспективним пољима људског рада остаје значајан, изазови у успостављању водоничне економије су и даље велики. Ово је углавном зато што препреке и недостаци морају да се решавају у оквиру свих компоненти водоничне економије истовремено: производње, складиштења, транспорта и дистрибуције. Складиштење водоника је кључ за развој сигурне и ефикасне водоничне економије. Водоник има највећу специфичну енергију од било ког горива; међутим мала запреминска густина при стандардним условима има за резултат ниску густину енергије, што захтева развој иновативних метода складиштења како би се постигла већа густина енергије. Водоник се физички може складиштити као гас или течност. Складиштење водоника као гаса обично захтева резервоаре под високим притиском (350-700 бара). Складиштење водоника у течном стању захтева ниске температуре јер је тачка кључања водоника при притиску једне атмосфере $-252,8^{\circ}\text{C}$. Водоник се такође може складиштити на површини чврстих супстанци (адсорпцијом) или унутар њих (апсорпцијом). Крајњи циљ за гравиметријски капацитет складиштења за мобилне примене, постављен од стране Министарства енергетике САД, је $2,2\text{ kW/kg}$ или $6\text{ wt.}\%$. Међу металним хидридима, магнезијум хидрид (MgH_2) може да испуни ове потребе. MgH_2 је један од материјала за складиштење водоника који највише обећава јер се

While the potential of hydrogen as an energy source and crucial ingredient in many prospective fields of human endeavor remains significant, the challenges in establishing a hydrogen economy are still significant. This is mostly because obstacles and drawbacks have to be addressed within all components of the hydrogen economy simultaneously: production, storage, transportation, and distribution. Hydrogen storage is the key for the development of safe and efficient hydrogen economy. Hydrogen has the highest energy per mass of any fuel; however, its low volumetric density at ambient temperature results in a low energy per unit volume, therefore requiring the development of innovative storage methods that have potential for higher energy density. Hydrogen can be stored physically as either a gas or a liquid. Storage of hydrogen as a gas typically requires high-pressure tanks (350–700 bar). Storage of hydrogen as a liquid requires cryogenic temperatures because the boiling point of hydrogen at one atmosphere pressure is -252.8°C . Hydrogen can also be stored on the surfaces of solids (by adsorption) or within solids (by absorption). The ultimate goal for gravimetric storage capacity of mobile applications set by the U.S. Department of Energy (DOE) is 2.2 kW/kg or $6\text{ wt.}\%$. Among the metal hydrides, magnesium hydride (MgH_2) can fulfill this requirement. MgH_2 is one of the most promising hydrogen storage materials

директно формира реакцијом Mg са гасовитим водоником и достиже висок специфични капацитет (7,6 wt.%). Термодинамичке баријере у разградњи магнезијум хидрида у облику праха или танког филма су предмет многих научних истраживања, пре свега кроз процес дестабилизације структуре хидрида [1]. Најчешће коришћена метода за дестабилизацију хидрида је наноструктурирање механичким млевењем које доводи до смањења величине честица и кристалита праха MgH_2 . Методе озрачивања јонима се такође користе [2]. Наноструктурирање се често комбинује са додатком катализатора и формирањем композита [3-7]. Стога, својства складиштења водоника могу се прилагодити додавањем мале количине прелазних метала (Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu), оксида прелазних метала (WO_3 , CeO_2 , VO_2 , TiO_2) или борида (TiB_2) [3-7]. У зависности од уложене енергије током процеса млевења, типично време млевења за магнезијум или магнезијум хидрид се креће од 15 min до 20 h за високоенергетске млинове и од 20 до 150 h за нискоенергетске млинове. Највећи део истраживања усмерен је на морфолошке, структурне и термодинамичке ефекте типичне за дуго време млевења, док су у овом раду праћене промене које се дешавају при кратком времену млевења.

Даље, процеси који се одвијају током десорпције водоника из танких филмова Mg/MgH_2 након модификације јонским озрачивањем су такође били у фокусу нашег истраживања. Зрачење је коришћено да се добије тачна количина тачкастих дефеката унутар добро дефинисане дубинске дистрибуције. Показано је да величина, облик и концентрација Mg језгара насталих током десорпције водоника из танких филмова MgH_2 зависе од карактеристика и дистрибуције индукованих дефеката. У неозраченим узорцима облик језгара Mg је сферичан, док је у озраченим узорцима веома неправилан. Варијације у боји узорка су примећене током десорпције водоника и пре стварања Mg језгара. DFT прорачуни су показали да се уочене варијације у оптичким својствима узорака могу објаснити променама у електронској структури MgH_2 и појавом траке H-ваканције унутар енергетског

because it is directly formed from the reaction of Mg metal with gaseous hydrogen and reaches a high mass capacity (7.6 wt. %). A matter of thermodynamic barriers in the decomposition of magnesium hydride in both powder or thin film form is the subject of many scientific studies, primarily through the process of destabilization of the hydride structure [1]. The most commonly used method for hydride destabilization is nanostructuring by mechanical milling which leads to reduction in the particle and crystallite size of the MgH_2 powder. Further, ion irradiation is also used [2]. Nanostructuring is often combined with catalyst addition and composite formation [3-7]. Therefore, the H storage properties can be tailored by addition of small amount of transition metals (Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu), transition metal oxides (WO_3 , CeO_2 , VO_2 , TiO_2), or borides (TiB_2) [3-7]. Depending on the energy input during the milling process, the typical milling time for magnesium or magnesium hydride ranges from 15 min to 20 h for high-energy mills and from 20 to 150 h for low-energy mills. Most of the research is focused on the morphological, structural and thermodynamic effects typical for long milling times, while we have followed the changes taking place under short milling time.

Further, processes taking place during hydrogen desorption from Mg/MgH_2 thin films upon modification by ion irradiation were also in focus of our investigation. Irradiation was used to produce exact quantities of point defects within well-defined depth distribution. It was shown that the size, shape, and concentration of Mg nuclei formed during hydrogen desorption from MgH_2 thin films depend on the characteristics and distribution of the induced defects. In non-irradiated samples the shape of Mg nuclei is spherical, while in irradiated samples it is highly irregular. Variations in sample color were observed during hydrogen desorption and before the creation of Mg nuclei. DFT calculations showed that the observed variations in the optical properties of samples can be explained by changes in MgH_2 electronic structure and the appearance of an H-

процеса MgH_2 . С друге стране, модификација изазвана затварањем са TiO_2 не утиче на облик језгара. Облик је сферичан и не зависи од дебљине филма. Величина и концентрација језгара је повезана са дебљином филмова. Обе модификације (додавање адитива или тачкастих дефеката) доводе до смањења почетне температуре за десорпцију и побољшања кинетике процеса [8].

Део нашег истраживања посвећен је процени хемијског везивања и стабилности једноставних металних хидрида и MgH_2 допираног прелазним металима путем анализе топологије густине наелектрисања како на локалном (Бадерова теорија атома у молекулима) тако и на интегралном (нековалентне интеракције) нивоу. Трендови у макроскопским својствима (температуре топљења, укупна термодинамичка стабилност, еластична својства итд.) уочени у серијама једињења као што су алкални хидриди и халогениди, могу се приписати постојању суптилних разлика у топологијама густине наелектрисања. Ове разлике на локалном нивоу могу се описати коришћењем различитог броја и дистрибуције стационарних (критичних) тачака густине наелектрисања. На широј скали, региони привлачних и одбојних интеракција могу се идентификовати коришћењем концепта нековалентних интеракција. Локални концепт је недовољан да опише тополошки прелаз између $\text{LiH} - \text{NaH} - \text{KH}$. Иако LiH и NaH припадају различитим тополошким класама, нелокални приступ открива да је NaH заправо прелазни случај, у ком привлачне H-H концентрације наелектрисања нису довољне да испуне услов везивања. Комплексна структура нековалентне интеракције смањеног градијента густине наелектрисања у јонском MgH_2 са првим и другим суседним атомима замењена је израженијим усмереним везивањем са првим суседним атомима у MgH_2 допираном прелазним металима.

vacancy band within the MgH_2 energy gap. On the other hand, the modification induced by capping with TiO_2 does not affect the shape of nuclei. The shape is rather spherical and does not depend on film thickness. The size and concentration of nuclei is related to the thickness of films. Both modifications (addition of additives or point defects) lead to reduction of temperature onset for desorption and improved kinetics [8].

The part of our research is devoted to assessment of chemical bonding and stability of simple metal hydrides and transition metal doped MgH_2 by means of charge density topology analysis on both local (Bader concept of atoms in molecules) and integral (concept of non-covalent interactions) level. Trends in macroscopic properties (melting temperatures and overall thermodynamic stability, elastic properties etc.) observed in compound series such as alkali hydrides and halides, could be attributed to the existence of subtle differences in charge density topologies. These differences on the local level can be described using different number and distribution of charge density stationary (critical) points. On the broader scale, regions of bonding attraction and repulsion can be identified using non-covalent interactions concept. The local concept is insufficient to describe topological transition between $\text{LiH} - \text{NaH} - \text{KH}$. Although LiH and NaH belong to different topological classes, the non-local approach reveals that NaH is actually a transition case, with attractive H-H charge concentrations not sufficient to fulfill bonding condition. Complex structure of non-covalent interaction reduced charge density gradient in ionic MgH_2 with first and second neighbor bonded atoms is replaced with more pronounced directional first neighbor bonding in transition metal doped MgH_2 .

Референце / References

1. S. Milošević, I. Milanović, B. Paskaš Mamula, A. Đukić, D. Rajnović, L. Pasquini, J. Grbović Novaković, Int. J. Hydrogen Energy, 38 (27) (2013) 12223-12229
2. S. Kurko, I. Milanovic, S. Milosevic, Z. Raskovic-Lovre, J.F Fernandez, J.R Ares Fernandez, Lj. Matovic, Int. J Hydrogen Energy 38(27) (2013) 12199-12206
3. J. Grbović Novaković, N. Novaković, S. Kurko, S. Milošević Govedarović T. Pantić, B. Paskaš Mamula, K.

- Batalović, J. Radaković, J. Rmuš, M. Shelyapina, N. Skryabina, P. de Rango, D. Fruchart. *ChemPhysChem*, 20(10) (2019) 1216-1247
4. T. Pantić, I. Milanović, M. Lukić, J. Grbović Novaković, S. Kurko, N. Biliškov, S. Milošević Govedarović, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45(14) (2020) 7901-7911
 5. S. Milošević, S. Kurko, L. Pasquini, Lj. Matović, R. Vujasin, N. Novaković, J. Grbović Novaković, *J. Power Sources* 307 (2016) 481- 488
 6. R. Vujasin, A. Mraković, S. Kurko, N. Novaković, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, S. Milošević *Int. J. Hydrogen Energy*, 41(8)(2016) 4703-4711
 7. I. Milanović, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, N. Novaković, R. Vujasin, Lj. Matović, J. F. Fernández, C. Sánchez, J. Grbović Novaković, *Ceram. Int.* 39(4) (2013) 4399-4405
 8. R. Vujasin, J. Grbović Novaković, N. Novaković, S. Giusepponi, M. Celino, J. *Alloys Compd* 696 (2017) 548-559.

Површинске фазе на бази никла за поспешивање дисоцијације воде и производње водоника – теоријски увиди

Ана С. Доброта, Игор А. Пашти

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију, Студентски трг 12-16, 11158 Београд, Србија

Ni-based surface phases boosting H₂O dissociation and H₂ production – theoretical insights

Ana S. Dobrota, Igor A. Pašti

University of Belgrade – Faculty of Physical Chemistry, Studentski trg 12-16, 11158 Belgrade, Serbia

Наше друштво се залаже за нова, одржива енергетска решења, при чему је „зелени“ водоник једна од централних парадигми. Међутим, производња H₂ електролизом воде није економски привлачна због високе цене тако произведеног H₂. Велики губици енергије су повезани са ниском активношћу катода у процесу алкалне електролизе воде и генерално успореном кинетиком еволуције кисеоника на анодној страни. Дакле, свако побољшање у уштеди енергије и смањењу наднапона аноде и катоде за индустријски релевантне услове електролизе доводи „зелени“ водоник ближе стварности. Већ више од деценије познато је да интерфејси окси-хидроксида прелазних метала са металном фазом подстичу дисоцијацију воде – кључни корак у еволуцији H₂ у алкалним медијима. Ово је довело до активног истраживања где се показало да различити композитни материјали обезбеђују појачану активност еволуције H₂. Међутим, у овом приступу је интерфејс између окси-хидроксидне фазе и метала од кључног значаја и прецизна модификација површине метала, на пример коришћењем електрохемијских модификација, могла би имати исте ефекте на производњу H₂ док би рационализовала употребу хемикалија у процесу припреме катализатора. Користећи прорачуне на бази теорије функционала густине, показујемо да присуство различитих површинских фаза на никлу, укључујући његов оксид, оксалат, сулфид, нитрид, селенид, телурид и друге, могу да појачају дисоцијацију H₂O, не утичући на енергетику адсорбованог водоника на Ni металној фази. Ова запажања смањују број параметара у

Our society is urging for new sustainable energy solutions, with green hydrogen being one of the central paradigms. However, H₂ production via water electrolysis is not economically attractive due to the high price of the so produced H₂. High energy losses are associated with low activity of cathodes in the alkaline water electrolysis process and generally sluggish oxygen evolution kinetics at the anode side. Thus, any improvements in energy saving and reduction of anode and cathode overpotential for industrially relevant electrolysis conditions bring green hydrogen closer to reality. For over a decade, it has been known that transition metal oxy-hydroxides interfaced with metal phase boost water dissociation – a crucial step in H₂ evolution in alkaline media. This led to active research where various composite materials were shown to provide enhanced H₂ evolution activity. However, in this approach, the interface between the oxy-hydroxide phase and metal is of crucial importance, and precise modification of the metal surface, for example, using electrochemical modifications, could have the same effects on H₂ production while rationalizing the use of chemicals in the catalyst preparation process. Using DFT calculations, we show that different surface phases on nickel, including oxide, oxalate, sulfide, nitride, selenide, telluride, and others, can boost H₂O dissociation, not affecting H_{ads} energetics on Ni metal phase. These findings reduce the parametric space in the search for novel catalytic interfaces and enable the selection of new catalytic materials. Further,

потрази за новим каталитичким интерфејсима и омогућавају избор нових каталитичких материјала. Додатно, кинетичке Монте Карло симулације указују на то да модификација металног никла различитим површинским фазама за појачану производњу H_2 захтева прецизну оптимизацију покривености метала како би се максимизовала брзина издвајања H_2 .

Kinetic Monte Carlo simulations point out that modification of metallic nickel by different surface phases for H_2 production enhancement requires precise optimization of metal coverage in order to maximize the H_2 evolution rate.

Захвалница: Ово истраживање је финансирано од стране Фонда за науку Републике Србије у оквиру пројекта RatioCAT. / Acknowledgement: This work was supported by the Science Fund of Republic of Serbia within the project RatioCAT.



Електродепоновани Ni₂GO катализатори за ефикасну електрокаталитичку производњу водоника

Александар З. Јовановић¹, Игор А. Пашти¹, Сањин Ј. Гутић², Лидија Рафаиловић³

¹Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију, Београд, Србија,

²Универзитет у Сарајеву - Природно-математички факултет, Одсек за хемију,

Сарајево, Босна и Херцеговина, ³Институт Ерх Шмидт, Леобен, Аустрија

Electrodeposited Ni₂GO catalysts for efficient electrocatalytic hydrogen production

Aleksandar Z. Jovanović¹, Igor A. Pašti¹, Sanjin J. Gutić², Lidija Rafailović³,

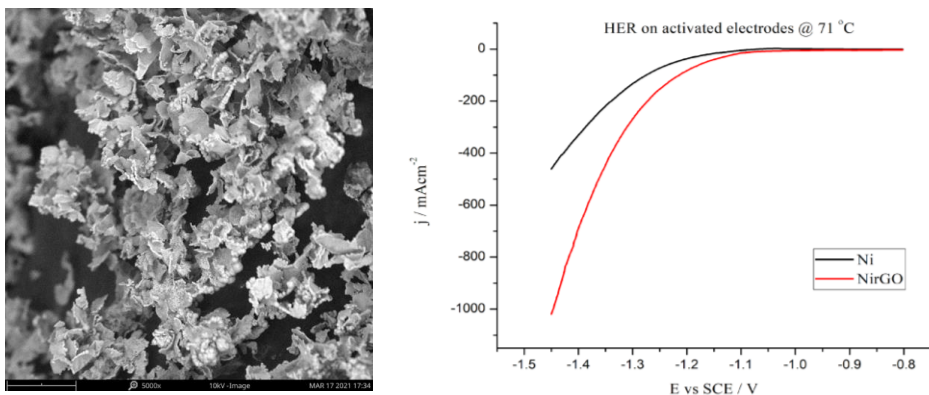
¹University of Belgrade – Faculty of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, ²University of

Sarajevo, Faculty of Science, Department of Chemistry, Sarajevo, Bosnia and

Herzegovina, ³Erich Schmidt Institute, Leoben, Austria

Ефикасна и приуштива производња водоника путем електролизе воде захтева коришћење доступних електроодних материјала, као и њихов рационалан дизајн. Прелазни метали и њихови оксиди, као нпр. Ni, су се показали као добра замена за скупе метале платинске групе. У овом раду користили смо једновремену електродепозицију за развој напредних електрокаталитичких материјала и површина на бази Ni. Електродепозиција омогућава прецизну контролу каталитичке активности контролисањем електрохемијски активне површине или формирањем комплексних фазних граница које повећавају брзину електрохемијских процеса. Додатком графен-оксида (GO) у купатило за депозицију, омогућено је једновремена редукција GO и депозиција метала, што даље појачава каталитичку активност због веће активне површине и „spillover“ ефекта водоника са Ni на графен. Добијени материјали имају високу каталитичку активност за реакцију издвајања водоника (HER) у базним срединама, показујући при томе високу стабилност, и достижући густине струје до 1 A cm⁻², умногоме премашујући тренутне индустријске стандарде.

Efficient and affordable hydrogen production by water electrolysis requires a move towards more abundant electrode materials and rational material design. Transition metals and their oxides, such as Ni, have shown great promise in replacing expensive platinum group metals. In this work, we have used one-step electrodeposition to develop advanced Ni-based electrocatalytic materials and surfaces. Electrodeposition allows for precise control of catalytic activity through controlling the electroactive surface or via the formation of complex interfaces that increase the rates of electrocatalytic processes. By adding graphene oxide (GO) into the deposition bath, simultaneous GO reduction and metal deposition give rise to a further increase in catalytic activity due to higher surface area and a hydrogen “spillover” from Ni onto graphene. As a result, these materials possess high catalytic activities for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline media, showing great stability in these harsh conditions, and reaching current densities up to 1 A cm⁻², greatly surpassing the current industry standards.



Слика 1. SEM микрографија NirGO депозита (лево), и резултати активности за HER (десно)
Figure 1. SEM image of NirGO deposit (left) and the HER measurements of Ni and NirGO electrodes (right).

Захвалница: Ово истраживање је финансирано од стране Фонда за науку Републике Србије у оквиру пројекта RatioCAT. / Acknowledgement: This work was supported by the Science Fund of Republic of Serbia within the project RatioCAT.



Испитивање утицаја параметара електродепозиције и различитих предтретмана за Ni електроде на њихову активност за реакцију еволуције водоника у алкалној средини

Лазар Бијелић, Александар Јовановић, Игор Пашти

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију, Београд, Србија

Examining the effect of electrodeposition parameters and different pretreatments for Ni electrodes on their activity towards HER in alkaline media

Lazar Bijelić, Aleksandar Jovanović, Igor Pašti

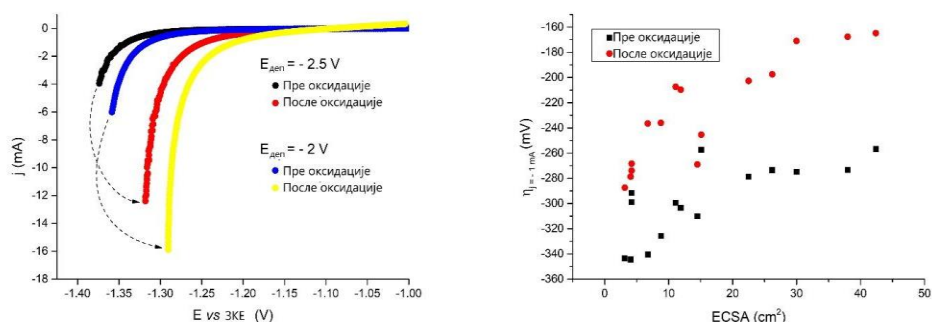
University of Belgrade – Faculty of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia

У потрази за економски исплативим електрокатализаторима за реакцију еволуције водоника (енг. *Hydrogen Evolution Reaction, HER*), никл је добио доста пажње. Показано је да су електроде базиране на Ni врло успешне за HER у алкалној средини, која, у поређењу са реакцијом у киселој средини, резултује мањим еколошким загађењем и корозијом материјала. Коришћењем NiSO_4 депозиционог купатила, Ni је електродепозицијом нанет на Ti мрежу, која има улогу носача. Депозиција је вршена у потенциостатичком режиму, за различите потенцијале депозиције, у опсегу од $-1,25\text{V}$ до $-2,5\text{V vs ZKE}$. Након депозиције, резултујуће HER активности у 1M KOH су измерене. Испитани су утицаји оксидације електродног материјала, галванске измене са родијумом, као и интермитентне електролизе на активност електроде. Генерално, оксидација електроде и измена са Rh доводи до повећања активности. Примена и оксидативног предтретмана и измене са Rh доводи до интересантнијег резултата, где се утицаји ове две модификације на активност у одређеној мери поништавају. Мерења стабилности показују задовољавајуће резултате, и долази до врло благог смањења густина струје. Електрохемијски активна површина (енг. *Electrochemical Surface Area, ECSA*) је процењена применом две методе. Снимљени су циклични волтамограми у не-фарадејском опсегу потенцијала, из којих су израчунати капацитети електрода, на основу којих су се вредности ECSA могле приближно одредити. Други приступ је подразумевао израчунавање пренесеног наелектрисања у реакцији

In the pursuit of cost-efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER), nickel has gained much attention. Ni-based electrodes have been demonstrated to be especially successful for HER in alkaline media, which, compared to that in acidic media, results in less overall environmental pollution and equipment corrosion. Using a NiSO_4 deposition bath, Ni was electrodeposited on a titanium mesh substrate. The deposition was carried out in a potentiostatic regime for different deposition potentials, ranging from -1.25V to -2.5V vs. SCE . Following the deposition, the resulting HER activity in 1M KOH was measured. Furthermore, the effects of electrode material oxidation, galvanic exchange with rhodium, as well as intermittent electrolysis on the electrode activity were analyzed. In general, electrode oxidation and Rh-exchange tend to increase the overall activity for HER. Applying both oxidation and Rh pretreatment leads to a more interesting result, in which case the coupling of these two alterations seems to act diminishingly. Stability tests showed satisfying results, with only a slight decline in current density. The ECSA was estimated by employing two different methods. Cyclic voltammograms in the non-faradaic potential region were recorded, the capacitance values were then extracted from them, from which ECSA values could be approximately determined. The second approach involved calculating the charge transferred during the $\text{Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{NiO(OH)}$ reaction, by integrating the

$\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{NiO}(\text{OH})$, тако што је интегрален одговарајући пик на цикловолтамограму никла. Ова метода није могла да се искористи за одређивање апсолутне вредности *EC*SA, али је била коришћена за поређење површина различитих депозита/електрода. На крају, анализирано је еквивалентно коло помоћу импедансне спектроскопије. Морфологија и храпавост површине, као и хемијски састав су анализирани путем скенирајуће електронске микроскопије са енергетски дисперзивном спектроскопијом *x*-зрачења. Овај рад показује на који начин различити третмани *Ni* електроде утичу на њену активност за *HER*. Резултати овог истраживања дају увид о оптималним параметрима припреме *Ni* електрода.

corresponding peak in the CV of *Ni*. This method could not be used to determine the absolute value of *EC*SA, but was used for comparison between different deposits/electrodes. Finally, an equivalent circuit analysis was performed. Surface morphology and roughness and the chemical composition were analyzed by scanning electron microscopy with energy dispersive *X*-ray analysis. This work demonstrates how different treatments of a *Ni*-deposited electrode impact its *HER* activity. In addition, results of this study give insights regarding the optimal preparation parameters for *Ni*-deposited electrodes.



Слика 1. Реакција еволуције водоника на *Ni* електродама за различите потенцијале депозиције, пре и после оксидативног третмана (лево). Наднапони неопходни за струје од -1 mA за *Ni* електроде различитих *EC*SA (десно).

Figure 1. Hydrogen evolution reaction on *Ni*-deposited electrodes for different deposition potentials, before and after oxidation treatment (left). Overpotentials required to reach a current of -1 mA for *Ni* electrodes of different *EC*SA values (right).

Захвалница: Ово истраживање је финансирано од стране Фонда за науку Републике Србије у оквиру пројекта RatioCAT. /
Acknowledgement: This work was supported by the Science Fund of Republic of Serbia within the project RatioCAT.



Површинске модификације електродепонованог NiMo@rGO – скалабилни приступи за побољшање активности за HER

Жана Ивешаћ, Алма Маслар, Сенад Крилашевић, Сањин Ј. Гутић

Универзитет у Сарајеву - Природно-математички факултет, Одсек за хемију, Сарајево, Босна и Херцеговина

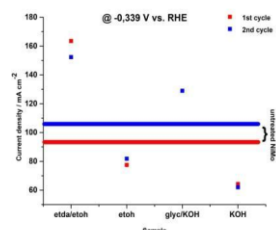
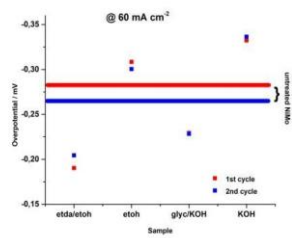
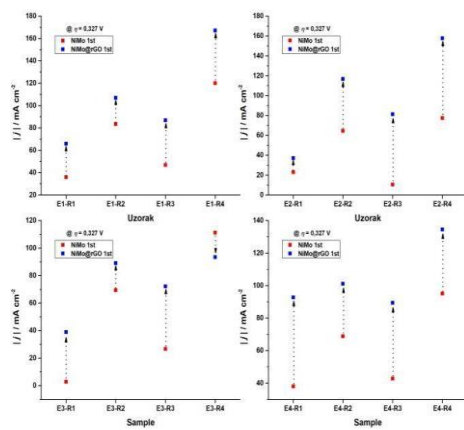
Surface modifications of electrodeposited NiMo@rGO – scalable approaches for HER activity improvements

Žana Ivešić, Alma Maslar, Senad Krilašević, Sanjin J. Gutić

University of Sarajevo – Faculty of Science, Department for Chemistry, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

Легуре никл-молибдена (NiMo) су материјали са високом активношћу за издвајање водоника и одличном отпорношћу на корозију у базним срединама. Поред металуршких путева, ови материјали се могу добити електродепозицијом из одговарајућих електролита. На каталитичку активност NiMo утиче састав електролита, густина струје и време таложења. Даље, активност NiMo се може побољшати ако се таложење врши на филму графен-оксида, уз његову истовремену редукцију, као и различитим облицима неорганских или органских модификација површине. Овде ћемо приказати једноставне и скалабилне процедуре за побољшање активности NiMo кроз модификације површине различитих NiMo и NiMo@rGO композита помоћу глицина и етилендиамина. NiMo и NiMo@rGO су електродепоновани из четири различита електролита у четири различита режима. Примећено је да депозиција NiMo на графен-оксидни филм доводи до значајног побољшања активности, без обзира на састав електролита и услове електродепозиције. Побољшање каталитичке активности се такође постиже модификацијом површине NiMo, као и NiMo@rGO материјала. Високе активности се одржавају након неколико десетина сати, при густини струје изнад 100 mA cm⁻².

Nickel-molybdenum (NiMo) alloys are materials with high hydrogen evolution activity and excellent corrosion stability in alkaline environments. Apart from the metallurgical routes, these materials can be obtained by electrodeposition from suitable electrolytes. NiMo catalytic activity is affected by electrolyte composition, current density and deposition time. Furthermore, activity of NiMo can be improved if deposition is carried on the graphene oxide film, with the simultaneous reduction of the latter, as well as with different forms of inorganic or organic surface modifications. Here we report simple and scalable procedures for NiMo activity improvement through the surface modifications of different NiMo and NiMo@rGO composites by glycine and ethylenediamine. NiMo and NiMo@rGO materials were electrodeposited from four different electrolytes in four different regimes. We observe that deposition of NiMo onto the graphene-oxide film leads to significant improvement of activity, regardless of the electrolyte composition and electrodeposition conditions. Improvement of catalytic activity is also achieved through surface modification of NiMo, as well as NiMo@rGO materials. These high activities are maintained after several tens of hours at current densities above 100 mA cm⁻².



Утицај једноставних термалних модификација графен-оксида на каталитичку активност електродепонованих Ni@rGO композита

Сенад Крилашевић, Жана Ивечић, Сањин Ј. Гутић

Универзитет у Сарајеву - Природно-математички факултет, Одсек за хемију, Сарајево, Босна и Херцеговина

The effects of simple thermal modifications of graphene oxide on catalytic activity of electrodeposited Ni@rGO composites

Senad Krilašević, Žana Ivešić, Sanjin J. Gutić

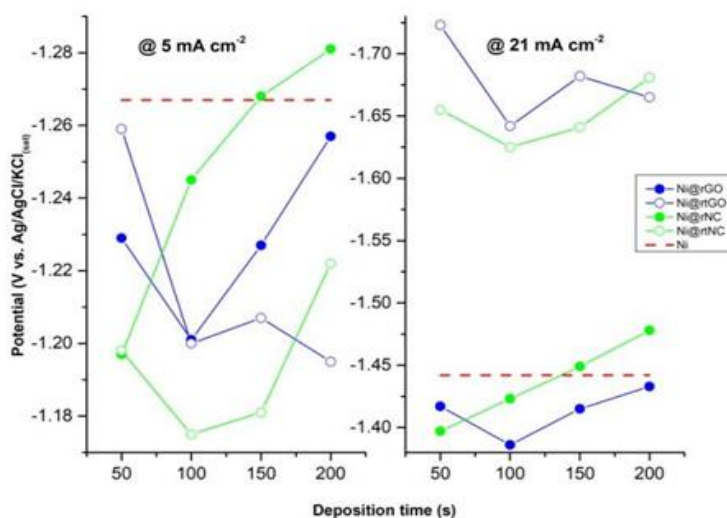
University of Sarajevo – Faculty of Science, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

Електродепозиција никла уз истовремену редукцију ГО филмова на проводној подлози је једноставан пут за припрему електрокаталитички активни Ni@rGO композита и омогућава добру контролу односа Ni/C, кроз контролу струје (или потенцијала) депозиције и времена. Побољшање електрокаталитичке активности Ni@rGO композита (у односу на чисти електродепоновани Ni) за HER постиже се кроз (i) добру дисперзију честица Ni у електрично проводном матриксу редукваног графен оксида и (ii) формирање фазне границе Ni|rGO, где се могу указати додатни елементарни кораци, доводећи до укупног побољшања кинетике реакције. Структурни дефекти, пре свега ваканције у базалној равни графена, заједно са ивицама графена су енергетски најповољније локације за нуклеацију Ni и пожељне су карактеристике за њихову употребу у електрокаталитичким композитима. Кисеоничне функционалне групе на базалној равни такође ступају у интеракцију са атомима никла и кластерима, што чини графен-оксиде добијене хемијском ексфолијацијом dobrим прекурсорима за припрему Ni@rGO. Базалне кисеоничне функционалне групе могу да дифундују преко базалне равни и имају термодинамичку тенденцију формирања кластера. Енергија активације за ову дифузију је ниска и може се обезбедити термичком обрадом испод 100 °C. Два комерцијално доступна графен-оксида са различитим димензијама честица (GO – графен-оксид и NC – наноклоидни графен-оксид, оба обезбеђена од Sigma-Aldrich у облику водене суспензије) подвргнута су 7-дневном термалном третману на 70 °C у

Electrodeposition of nickel with simultaneous reduction of drop-casted GO films on conductive substrate is simple route for preparation of electrocatalytically active Ni@rGO composites, and enables good control of the Ni/C ratio, through control of the deposition current (or potential) and time. Improvement of electrocatalytic activity of Ni@rGO composites (relative to pure electrodeposited Ni) towards HER is achieved through (i) good dispersion of Ni particles in electrically conductive reduced graphene oxide matrix, and (ii) formation of Ni|rGO interface, where some additional elementary steps can emerge, leading to the overall improvement of the reaction kinetics. Structural defects, namely vacancies in the graphene basal plane, together with graphene edges are the most energetically favorable locations for Ni nucleation and are desirable features for their use in electrocatalytic composites. Oxygen functional groups on the basal plane also interact with nickel atoms and clusters, which make graphene oxides obtained by wet exfoliation route good precursors for Ni@rGO preparation. Basal oxygen functional groups can diffuse over the basal plane and have thermodynamic tendency to form clusters. Activation energy for this diffusion is low and can be provided by thermal treatment below 100 °C. Two commercially available graphene oxides with different particle lateral dimensions (GO – Graphene Oxide, and NC – Graphene Oxide Nanocolloids, both provided from Sigma-Aldrich in the form of aqueous suspension) were subjected to 7-day thermal treatment at

воденој суспензији концентрације 2 mg ml^{-1} . Нетретирани и третирани материјали су окарактерисани, нанети на Cu супстрате и редуковани уз истовремену електродепозицију Ni. Примећена је зависност каталитичке активности од времена депозиције за све материјале, али је побољшање каталитичке активности (у поређењу са Ni) примећено за све материјале само при нижим густинама струје. При већим густинама струје ($\sim 20 \text{ mA cm}^{-2}$) побољшана активност и претходно утврђени образац примећени су само за композите са нетретираним редукованим графен-оксидима (Ni@rGO и Ni@rNC), док је за композите са третираним материјалима (Ni@trGO и Ni@trNC) уочен негативан помак у наднапону у износу од 200 mV у односу на наднапон чистог Ni. Како термичка обрада не утиче на број слободних места и редуцибилне функционалне групе, што потврђују раманска и инфрацрвена спектроскопија, као и електрохемијска карактеризација, разлика у каталитичким перформансама може бити у корелацији са груписањем функционалних група и утицајем тога на добијене наслагe никла.

70°C in 2 mg ml^{-1} aqueous suspension. Untreated and treated materials were characterized, drop-casted on Cu substrates and reduced with the simultaneous Ni electrodeposition. Deposition time-dependent catalytic activity was observed for all materials, but improvement of catalytic activity (compared to Ni) was observed for all materials only at lower current densities. At higher current densities ($\sim 20 \text{ mA cm}^{-2}$) improved activity and previously determined pattern were observed only for composites with untreated reduced graphene oxides (Ni@rGO and Ni@rNC), while for the composites with treated materials (Ni@trGO and Ni@trNC) 200 mV negative shift in overpotential was observed, compared to the overpotential of pure Ni. As thermal treatment does not affect number of vacancies and reducible functional groups, which is confirmed by Raman, FTIR and electrochemical characterization, difference in catalytic performance can be in correlation with clustering of functional groups and its effect on obtained nickel deposits.



Интерметални катализатори од легура платине нове генерације за PEM горивне ћелије: техничка и пословна изводљивост

др Матија Гатало, суоснивач и технички директор ReCatalyst-a

Next-generation intermetallic platinum-alloy catalysts for PEM fuel cells: Technical and business feasibility

Dr. Matija Gatalo, co-founder & CTO of ReCatalyst

ReCatalyst – основан као део престижног ERC „PoC“ гранта *StableCat* – производи интерметалне катализаторе за горивне ћелије следеће генерације од легура платине користећи своју власнички платформску технологију. ReCatalyst се бави кључним проблемом PEM (eng. *proton exchange membrane*) горивних ћелија, за које се сматра да ће деценијама бити важан фактор у преласку на угљеник-неутралан транспорт. Широка употреба PEM горивних ћелија ограничена је оскудицом и последично високом ценом платине, која се данас још увек користи у превеликим количинама у катализаторима горивних ћелија. Наиме, у поређењу са типичним возилом са мотором са унутрашњим сагоревањем где се платина налази у аутокатализатору, за погон упоредивог возила са горивним ћелијама потребно је за ред величине више платине. Дакле, без већих открића, очекује се да ће катализатор на бази платине чинити скоро половину целокупне цене система горивних ћелија чак и у економски одрживим условима. Управо у том погледу је развој катализатора на бази платине следеће генерације од кључног значаја не само за ограничавање количине потребне оскудне платине, већ и за побољшање трошковне конкурентности PEM горивних ћелија у условима економске одрживости – и једно и друго су критични за масовну комерцијализацију ове технологије. Start-up *ReCatalyst* је већ развио „минимално одржив производ“ који показује ефикаснију употребу платине у поређењу са најбољим индустријским стандардима и тренутно је у фази технолошког развоја.

ReCatalyst – founded as part of the prestigious ERC ‘PoC’ grant *StableCat* – produces the next-generation intermetallic platinum-alloy fuel cell catalysts using their proprietary platform technology. ReCatalyst is tackling a key problem of PEM fuel cells, which have been expected to be an important factor in the transition to carbon-neutral transport for decades. The widespread use of PEM fuel cells is limited by the scarcity and consequent high price of platinum, which is today still used in too excessive quantities in the fuel cell catalyst. Namely, in comparison to a typical internal combustion engine vehicle where platinum is found in the autocatalyst, an order of magnitude more platinum is required to power a comparable fuel cell vehicle. Thus, without major breakthroughs, the platinum-based catalyst is expected to represent almost half of the entire cost of the fuel cell system even under economies of scale. It is in this respect that the development of next-generation platinum-based catalysts are crucial not only to limit the quantity of the required scarce platinum, but also to improve the cost-competitiveness of PEM fuel cells under the economies of scale – both of which are critical for mass commercialization of this technology. Start-up *ReCatalyst* has already developed a ‘Minimum Viable Product’ that demonstrates a more efficient use of platinum in comparison to the best industry standards and is currently in the scale-up phase of their technology.

Ка побољшању стабилности угљеничних носача у електрокатализаторима горивних ћелија

Лука Павко

Towards Improvement of Carbon Support Stability in Fuel Cell Electrocatalysts

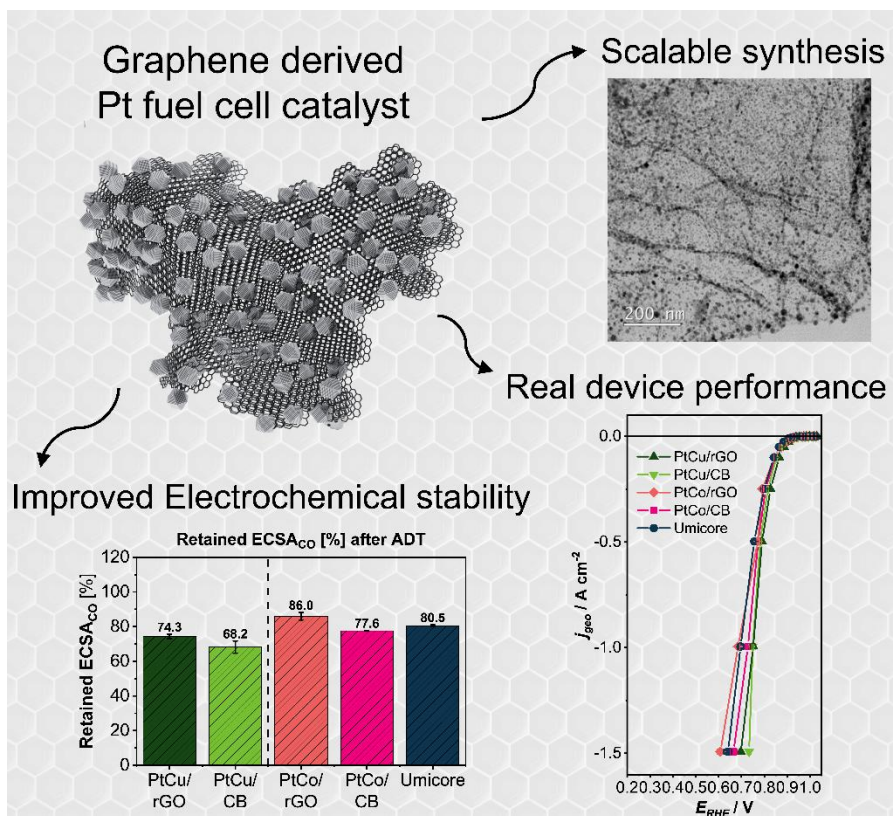
Luka Pavko

Горивне ћелије са мембраном за протонску измену (eng. *proton exchange membrane fuel cell, PEMFC*) привукле су широку пажњу због своје високе енергетске ефикасности и одсуства штетних емисија. Међутим, обезбеђивање високе каталитичке активности и дуготрајне стабилности електрокатализатора остаје изазов. Тренутно, најчешћи електрокатализатори за реакцију редукције кисеоника (eng. *oxygen reduction reaction, ORR*) су засновани на наночестицама платине или легуре платине на бази комерцијално доступних угљеничних материјала велике површине. Упркос многим добрим својствима таквих угљеничних материјала, главни недостатак остаје лоша електрохемијска стабилност која доводи до корозије угљеника што резултује нижим перформансама катализатора током времена. Последњих година, алтернативни материјали коришћени као носачи на бази угљеника, као што су деривати графена, су се појавили као потенцијално решење за побољшање издржљивости композитних катализатора са потенцијалом да се достигну циљеви Министарства енергетике САД за 2050. годину односно 8000 и 30 000 сати животног века система за возила лаког и тешког оптерећења, респективно. Међутим, коришћење ових материјала као адекватне замене за данашње најсавременије носаче на бази чађе показало се као веома изазован задатак, посебно у производњи великих размера. Различита хемијска и физичка својства која се приписују дериватима графена, изузев чађе, могу да обезбеде побољшање издржљивости композита катализатора. Овде показујемо да када се деривати графена на одговарајући начин искористе за употребу као носачи за *ORR* катализаторе, ове предности обезбеђују значајна побољшања

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) have attracted wide attention due to their high energy efficiency and zero harmful emissions. However, providing high catalytic activity and long-term durability of the electrocatalyst remains a challenge. Currently, the most common oxygen reduction reaction (ORR) electrocatalysts are based on platinum or platinum alloy nanoparticles supported on commercially available high surface area carbons. Despite many good inherent properties of such carbons, the major downside remains poor electrochemical stability that results in carbon corrosion which leads to lower catalyst performance over time. In recent years, alternative carbon support materials such as graphene derivatives have emerged as a potential solution towards the improvement of catalyst composite durability with a potential to reach the US Department of Energy year 2050 targets of 8000 and 30 000 hours of system lifetime for light duty vehicles and heavy duty vehicles, respectively. However, utilization of these materials as an adequate substitution with today's state-of-the-art carbon black supports proved to be a very challenging task, especially at high scale production. Different chemical and physical properties ascribed to graphene derivatives apart from carbon blacks could provide for improvement in durability of the catalyst composite. Here we show that when graphene derivatives get appropriately exploited for the use as supports for ORR catalysts, these benefits provide significant improvements in terms of long-term durability resulting from increased resistance against

у смислу дугорочне издржљивости која је резултат повећане отпорности угљеника на корозију. Ово је од кључне важности за постизање амбициозних циљева америчког Министарства енергетике.

carbon corrosion. This is of crucial importance to meet the ambitious targets of US Department of Energy.



Напредни носачи за Pt наночестице – унапређена електрокаталитичка активност, селективност и стабилност

M. Смиљанић*, M. Bele, S. Panić, L. Moriau, L. Pavko, F. Ruiz-Zepeda, J.F.V. Santa, S. Menart, M. Šala, A. Hrnjić, P. Jovanović, V. Jovanovski, M. Gaberšček, N. Hodnik*
Хемијски институт, Хајдрихова 19, 1000 Љубљана, Словенија

*аутори за кореспонденцију: milutin.smiljanic@ki.si и nejc.hodnik@ki.si

Novel supports for Pt nanocatalysts – enhanced electrocatalytic activity, selectivity and stability

M. Smiljanic*, M. Bele, S. Panić, L. Moriau, L. Pavko, F. Ruiz-Zepeda, J.F.V. Santa, S. Menart, M. Šala, A. Hrnjić, P. Jovanović, V. Jovanovski, M. Gaberšček, N. Hodnik*
National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia

*corresponding authors: milutin.smiljanic@ki.si and nejc.hodnik@ki.si

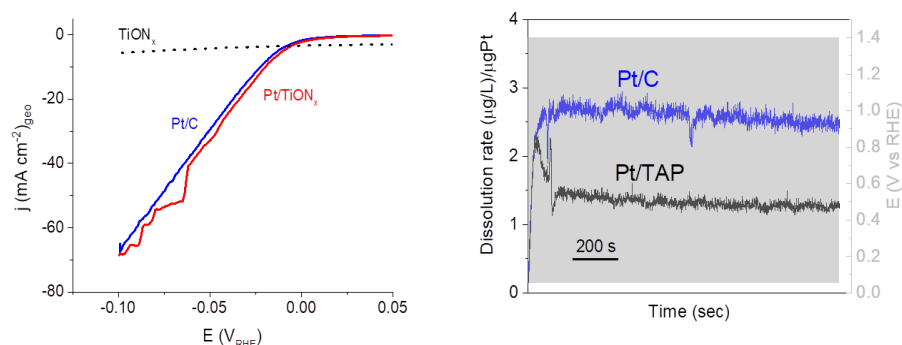
Концепт водоничне економије (енг. *hydrogen economy*) је предложен пре 50 година и подразумева употребу водоника уместо фосилних горива као еколошки прихватљивог енергента.¹ Циклус одрживе производње водоника и његове употребе се може остварити коришћењем електролизера воде и горивних ћелија. Наночестице платине дисперговане на угљеничним материјалима високе специфичне површине су најбољи катализатори за неколико електрохемијских реакција које се одигравају у електролизерима воде и горивним ћелијама. Ограничене залихе Pt, недовољно трајање и активност катализатора спречавају ширу примену ових зелених технологија.

Овом приликом представљамо стратегију за унапређење перформанси Pt-електрокатализатора употребом алтернативних носача уместо угљеничних материјала. Наиме, показаћемо да употреба титанијум оксинитрида (TiON_x) и органског једињења трис(аза)пентацен (TAP) пружа предности засноване на различитим феноменима. TiON_x индукује тзв. јаку интеракцију између метала и носача (енг. *strong metal-support interaction*), која побољшава перформансе Pt за реакцију издвајања водоника (Слика 1a) тако што утиче на енергију адсорпције водоничног интермеђијера и јаче везује Pt наночестице. У случају TAP, предност овог материјала је то што се његова проводљивост у воденим растворима може контролисати променама електродног

Hydrogen economy was proposed 50 years ago as a scenario which abandons widespread usage of fossil fuels and instead proposes hydrogen as environmentally benign energy vector.¹ Loop between sustainable hydrogen production and utilization can be achieved by using water electrolyzers (WE) and fuel cells (FC), respectively. Pt nanoparticles supported on high surface area carbons are state-of-the-art catalysts for several electrochemical reactions enrolling in WEs and FCs. Scarcity of Pt, insufficient catalyst lifetime and activity hamper widespread applications of these devices.

Herein we present an approach to improve performance of Pt-catalysts by employing novel support materials as alternatives to carbon. Specifically, we report on titanium oxynitride (TiON_x) and an organic matrix tris(aza)pentacene (TAP), each of them providing merits based on different phenomena. The benefit of using TiON_x comes from its ability to trigger SMSI with Pt nanoparticles, which otherwise cannot be triggered by carbons. SMSI enhances performance of Pt active sites for hydrogen evolution reaction (HER) by adjusting the adsorption energy of hydrogen atoms and by stronger anchoring of Pt particles (Figure 1a). As for TAP, benefit comes from the ability of this material to switch on/off its conductivity in aqueous media by controlling the electrode potential.^{2,3} Such behavior enhances durability of supported Pt nanocatalysts by suppressing Pt dissolution² (Figure 1b) and by providing

потенцијала.^{2,3} На тај начин се значајно може смањити растварање Pt и побољшати стабилност катализатора током употребе у електролизерима воде или горивним ћелијама (Слика 16).³



Слика 1. (а) Поређење активности за реакцију издвајања водоника (0.1 M HClO₄, 10 mV/s); (б) Растварање Pt из Pt/C и Pt/TAP (500 цикловолтамограма, 1 V/s, 0.05 – 1.4 V_{RHE}, 0.1 M HClO₄).
Figure 1. (a) Comparison of HER polarization curves for Pt/C and Pt/TiON_x (0.1 M HClO₄, 10 mV/s); (b) Pt dissolution from Pt/C and Pt/TAP (500 scans at 1 V/s, 0.05 – 1.4 V_{RHE}, 0.1 M HClO₄).

Референце / References

- (1) Ball, M.; Weeda, M. The Hydrogen Economy - Vision or Reality? *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (25), 7903–7919.
- (2) Smiljanić, M.; Bele, M.; Moriau, L. J.; Vélez Santa, J. F.; Menart, S.; Šala, M.; Hrnjić, A.; Jovanović, P.; Ruiz-Zepeda, F.; Gaberšček, M.; Hodnik, N. Suppressing Platinum Electrocatalyst Degradation via a High-Surface-Area Organic Matrix Support. *ACS Omega* **2022**, *7* (4), 3540–3548.
- (3) Vélez Santa, J. F.; Menart, S.; Bele, M.; Ruiz-Zepeda, F.; Jovanović, P.; Jovanovski, V.; Šala, M.; Smiljanić, M.; Hodnik, N. High-Surface-Area Organic Matrix Tris(Aza)Pentacene Supported Platinum Nanostructures as Selective Electrocatalyst for Hydrogen Oxidation/Evolution Reaction and Suppressive for Oxygen Reduction Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46* (49), 25039–25049.

Наночестице иридијума спонтано исталожене на протоноване TiO_2 нанотубуларне структуре као високоактивни електрокатализатори издвајања водоника у киселој средини

Урош Лачњевац

Универзитет у Београду – Институт за мултидисциплинарна истраживања,
Београд, Србија

Iridium nanoparticles spontaneously deposited on protonated TiO_2 nanotubular structures as highly active electrocatalysts for hydrogen evolution in acidic environment

Uroš Lačnjevac

University of Belgrade - Institute for Multidisciplinary Research, Belgrade, Serbia

Развој ефикасних електрокатализатора за реакцију издвајања водоника са ниским садржајем скупоцених метала платинске групе је кључан за ширу комерцијализацију електролизера воде са полимерном мембраном у киселој средини. У овом раду су анодно формиранни низови TiO_2 нанотуба (TNT) најпре катодно редуковани уз делимичну интеркалацију протона, а затим декорисани ултрафиним честицама иридијума путем директне галванске измене. Показано је да контролисана трансформација морфологије горње површине TNT филма од уредно поређаних отворених туба до неуређених наножица касније доприноси повећању броја доступних активних места Ir. За Ir@TNT композите са слојем наножица, висока активност за издвајање водоника постигнута је већ при коришћењу веома ниских концентрација IrCl_3 у раствору за галванску измену. Са садржајем Ir од свега $5,7 \mu\text{g cm}^{-2}$, најбоља Ir@TNT катода показала је пренапетост од -63 mV на густини струје од -100 mA cm^{-2} , као и изврсну каталитичку и структурну стабилност у раствору 1 M HClO_4 . Теоријске симулације сугеришу да хидрогеновани TiO_2 носач стабилизује исталожени Ir, омогућава умерену јачину везе Ir-H_{ads} и активно регенерише површину Ir током издвајања водоника.

The development of efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, with a low content of precious metals of the platinum group, is crucial for the wider commercialization of water electrolyzers with a polymer membrane in an acidic environment. In this paper, anodically formed TiO_2 nanotube (TNT) arrays are first reduced cathodically, with partial proton intercalation, and then decorated with ultrafine iridium particles by direct galvanic exchange. It has been shown that the controlled transformation of the morphology of the upper surface of the TNT film from neatly arranged open tubes to disordered nanowires later contributes to the increase in the number of available Ir active sites. For Ir@TNT composites with a nanowire layer, high hydrogen evolution activity was achieved using very low concentrations of IrCl_3 in the galvanic exchange solution. With an Ir content of only $5.7 \mu\text{g cm}^{-2}$, the best Ir@TNT cathode exhibited an overpotential of -63 mV at a current density of -100 mA cm^{-2} , as well as excellent catalytic and structural stability in 1 M HClO_4 solution. Theoretical simulations suggest that the hydrogenated TiO_2 carrier stabilizes precipitated Ir, allows moderate Ir-H_{ads} bond strength, and actively regenerates the Ir surface during hydrogen evolution.

Високо ефикасне 3D електроде за производњу водоника алкалном електролизом – Ni-Sn легуре на Ni пенама

Мила Н. Крстајић Пајић¹, Јелена Д. Гојгић¹, Александар М. Петричевић¹, Thomas Rauscher², Christian I. Bernaecker², Lars Röntzsch², Thomas Weißgärber², Владимир Д. Јовић³

¹ Универзитет у Београду, Технолошко-металушки факултет, Карнегијева 4, 11000 Београд, Србија

² Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Branch Lab Dresden, Winterbergstraße 28, 01277 Дрезден, Немачка

³ Универзитет у Београду, Институт за мултидисциплинарна истраживања, Кнеза Вишеслава 1, 11030 Београд, Србија

Highly efficient Ni-Sn/Ni foam 3D electrodes for hydrogen production by alkaline electrolysis

Mila N. Krstajić Pajić¹, Jelena D. Gojgić¹, Aleksandar M. Petričević¹, Thomas Rauscher², Christian I. Bernäcker², Lars Röntzsch², Thomas Weißgärber², Vladimir D. Jovic³

¹ University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia

² Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Branch Lab Dresden, Winterbergstraße 28, 01277 Dresden, Germany

³ University of Belgrade, Institute of Multidisciplinary Research, Kneza Višeslava 1, 11030 Belgrade, Serbia

Производња водоника електролизом у алкалној средини, у индустрији углавном подразумева употребу 3D матријала развијене површине као електрода у такозваним „zero-gap“ системима. Никл је познат као неплеменити метал који је погодан за издвајање водоника, а могућност производње никла у облику Ni пене велике порозности омогућава његову laku индустријску примену. У циљу побољшања активности ових материјала за издвајање водоника, електрохемијски су таложене превлаке Ni-Sn легуре на Ni пене различите величине отворених пора (450 - 1200 μm), које су се показале као изузетан катализатор за поменути реакцију. Овако формиране електроде испитане су најпре у 1 М КОН у лабораторијским условима, а увећање њихових размера и прелазак на полу-индустријске услове је основни циљ пројекта међународне сарадње Немачке са земљама Западног Балкана, „Innovative Coated Porous Electrodes for High-Scale Hydrogen Production“ (NOVATRODES). Поредишњи пренапетост издвајања водоника на Ni пенама са Ni-Sn превлаком и самим Ni пенама, у 1 М КОН на собној температури, у троделној електрохемијској ћелији, уочена

Industrial production of Hydrogen by alkaline electrolysis, nowadays implies the use of 3D materials with high specific surface, as electrodes in „zero-gap“ electrolyzers. Nickel has been recognized as a non-noble metal suitable as hydrogen evolution reaction (HER) catalyst, and the possibility to produce high porosity Ni foams makes it easily applicable in such industrial systems. In order to increase Ni activity towards HER, Ni-Sn alloys have been electrodeposited onto open pore structure Ni foams with different pore sizes (450 - 1200 μm), since these alloys have demonstrated excellent HER activity. Such prepared electrodes have been tested in 1 М КОН in laboratory conditions at first, but their scale up and application in „zero-gap“ pilot systems are the main goal of the international cooperation project between Germany and Western Balkan countries, „Innovative Coated Porous Electrodes for High-Scale Hydrogen Production“ (NOVATRODES). In comparison to bare Ni foams, Ni-Sn/Ni foam electrodes have demonstrated a decrease in overvoltage of around 400 mV at -200 mA cm⁻² in 1 М КОН at

је око 400 mV мања пренапетост ове реакције на густини струје од -200 mA cm^{-2} . Анализа скенирајућом електронском микроскопијом, и енергетском дисперзионом спектроскопијом X-зрака, показала је да су превлаке исталожене по целој доступној површини Ni пена, како са спољних страна електрода, тако и у порама, и да је њихов састав прилично хомоген. Овај резултат, који је изузетно битан за примену у „zero-gap“ електролизеру, као и веома добра активност Ni-Sn легура на Ni пенама, довела је до прве фазе увећања процеса - тестирања ових електрода у 30 % KOH на 70 °C, у „H“-ћелији, где су показале изузетну активност, са пренапетостју испод прага постављеног циљевима пројекта.

room temperature, in a three-compartment electrochemical cell. Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy analysis have shown that NiSn coating is present at all available Ni foam surface – at outer electrode surface as well as inside the pores, with quite homogenous composition. This result, very significant for use in „zero-gap“ systems, as well as excellent activity of Ni-Sn/Ni foam electrodes, has led to the first scale up phase – testing in 30 % KOH at 70 °C, in an „H“-type cell with membrane, and these tests have shown a remarkably low overpotential, below the threshold set by the project objectives.

Захвалница: Овај рад финансиран је од стране Министарства образовања и истраживања Републике Немачке, кроз позив *WBC2019* – пројекат *NOVATRODES 01DS21010*, и од стране МПНТР Републике Србије (451-03-68/2022-14/200135). / Acknowledgements: This work was supported by the Federal Ministry of Education and Research – Germany, through the *WBC2019* call – project *NOVATRODES 01DS21010*, and by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Contract No.451-03-68/2022-14/200135).



Примена машинског учења у дизајну ефикасних енергетских материјала

Катарина Баталовић

Лабораторија за нуклеарну и плазма физику, Центар за водоничну енергетику и обновљиве изворе енергије – CONVINCЕ, Институт за нуклеарне науке

„Винча” – институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитет у Београду

Applying machine learning to the design of efficient energy materials

Katarina Batalović

Laboratory for nuclear and plasma physics, CONVINCЕ Center of excellence for hydrogen and renewable energy, VINCA Institute of the nuclear sciences-national institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade

Представићу истраживања која се изводе у оквиру теме финансиране на Институту за нуклеарне науке „Винча” – институту од националног значаја за Републику Србију, а која се развија у складу са 4. парадигмом у науци о материјалима и убрзаном примени науке о подацима и вештачке интелигенције при дизајну материјала.

Развој машинског учења и, посебно, дубоког учења, отвара нову перспективу за предиктивно моделирање својстава материјала. Подаци прикупљени кроз прорачуне теорије функционала густине (DFT) добијени у нашим истраживањима и доступни у репозиторијумима отвореног приступа, као што су *Materials Project* [1] и *NOMAD* [2], омогућавају развој модела за предвиђање стабилности кристала или препознавања структура-својство релација у различитим материјалима.

Демонстрираћу приступ заснован на подацима који користимо за испитивање и предикцију нових метал-хидридних материјала за различите примене. Конкретно, имплементација неуронске мреже засноване на графовима, *MatErials Graph Network (MEGNet)* [3] се користи као полазна тачка, која обезбеђује репрезентацију елемената за трансфер учење. Модел је развијен из комбинованог експериментално-теоријског скупа података, и предвиђа енталпију формирања металних хидрида на основу кристалне структуре почетног метала/интерметалика, са просечном апсолутном грешком од 9,1 kJ/molH₂. Осврнућу се на осетљивост модела на полиморфе кристала и домене

In accordance with the 4th paradigm in materials science and expansion of the application of AI to materials design, we present some of the current research topics covered by one of the themes being funded in the Vinca Institute of nuclear sciences-national Institute of the Republic of Serbia.

The development of machine learning and, in particular, deep learning, opens a new perspective for predictive modeling of materials properties. Data collected through density functional theory (DFT) calculations performed in our research, and available in computational repositories such as Materials Project [1] and NOMAD [2], enable the development of models for accurate prediction of crystal stability or a structure-property relation for energy materials.

A case study of the data-driven discovery of new metal hydride materials for various applications is addressed. In particular, the implementation of the graph neural network, MatErials Graph Network (MEGNet) [3] is used as a starting point, providing elemental embedding for transfer learning. A model is developed from combined experimental-DFT data set, to predict metal hydride formation enthalpy based on the crystal structure of the starting metal/intermetallic, having a mean absolute error of 9.1kJ/molH₂. We demonstrate the sensitivity of the model to crystal polymorphs and discuss domains of applicability of the model and paths to

применљивости модела, као и на планиран даљи развој у циљу побољшања тачности предвиђања. Биће показана примена модела за скрининг потенцијалних допаната у Mg-Ni реверзибилним метал-хидридним материјалима, као и неки приступи који се односе на ненадгледано машинско учење на *DFT* подацима и текстуалним подацима.

improvement. Screening of potential dopants in Mg-Ni reversible metal hydride materials is addressed, as well as some approaches related to unsupervised machine learning on electronic calculations data and textual data.

Референце / References

- [1] A. Jain, S.P. Ong, APL Materials, 2013, **1**, 011002
- [2] C.Draxl, M.Scheffler, J. Phys.Matter, 2019, **2**, 036001
- [3] C. Chen, W. Ye, Y. Zuo, C. Zheng, S.P. Ong, Chemistry of Materials, 2019, **31**, 3564–3572.

Танкови за складиштење водоника у чврстом стању

Бојана Бабић, Милица Првуловић, Никола Новаковић, Биљана Јовановић, Иван Трајић, Игор Милановић

Институт за нуклеарне науке “Винча” - Институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитет у Београду, Центар изврсности за водоник и обновљиву енергију “CONVINCE”, Србија, igorm@vinca.rs

Solid-state hydrogen storage tanks: development and perspective

Bojana Babić, Milica Prvulović, Nikola Novaković, Biljana Jovanović, Ivan Trajić, Igor Milanović

Vinča Institute of Nuclear Sciences - National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, Center of Excellence for Hydrogen and Renewable Energy CONVINCE, Serbia, igorm@vinca.rs

Уместо комерцијално доступног складиштења водоника у гасовитом облику, помоћу челичних боца под високим притиском, данас је једна од најперспективнијих нових техника складиштења - складиштење водоника у танковима са хидридима. Од почетка 21. века хидриди су најиспитиванија једињења за потребе складиштења водоника. У последњих 10 година, испитивањем свих врста ових једињења, истраживачи су дошли до закључка да су само следећа три типа хидрида у чврстом стању погодна за примену: бинарни метални хидриди, комплексни хидриди и интерметални хидриди. Користећи поменуте типове чврстих хидрида конструисано је неколико система танкова. У зависности од конфигурације, тренутно су доступни танкови како на лабораторијском тако и на индустријском нивоу развоја.

Instead of the well-known and commercially available hydrogen storage technique in steel tanks by compression of hydrogen in gaseous state, there is another one, very perspective technique – storage in solid-state hydride tanks. Hydrides are the most investigated compounds for purposes of hydrogen storage. In the last 10 years, during the investigation of every type of hydride, researchers have found that only three types of solid-state hydrides could be possible for real applications: binary metal hydrides, complex hydrides and intermetallic hydrides. Using the mentioned types of solid-state compounds, several hydride-based systems are constructed. They are available at lab and industrial scale, with different configurations of tank construction.

