

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ - ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

На Х редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 11.07.2023. године именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације кандидата Гоитом К. Гебремариам, мастера хемијских наука, под насловом:

„Испитивање утицаја електролита и улоге редукованог графен-оксида као носача металних катализатора на каталитичку активност за реакцију издвајања водоника“.

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одобрена је израда докторске дисертације под горе наведеним насловом.

Након прегледа и анализе докторске дисертације кандидата, Наставно-научном већу подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

1. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација кандидата Гоитом К. Гебремариам написана је на енглеском језику, на 100 страна А4 формата куцаног текста (фонт Times New Roman величине 12 pt и прореда 1). Дисертација је припремљена према упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду. Дисертација се састоји из 7 поглавља: **Поглавље 1 – Увод** (4 стране), **Поглавље 2 – Општа разматрања** (3 стране), **Поглавље 3 – Трендови у електрокатализи реакције издвајања водоника** (28 страна), **Поглавље 4 – Материјали и методе** (4 стране), **Поглавље 5 – Резултати и дискусија** (27 страна), **Поглавље 6 – Закључци** (1 страна) и **Литература** (13 страна). Поред наведеног, дисертација садржи и **Насловну страну на енглеском језику** (1 страна), **Насловну страну на српском језику** (1 страна), **Списак ментора и чланова комисије** (1 страна), **Захвалницу** (1 страна), **Сажетак на енглеском језику** (1 страна), **Сажетак на српском језику** (1 страна), **Садржај** (2 стране), **Листу ознака** (1 страна), **Биографију са библиографијом кандидата** (2 стране), **Прилог** (1 страна) и **Прилоге прописане правилима Универзитета о подношењу докторске дисертације на одобравање** (8 страна).

У дисертацији је приказано 28 слика (10 слика у Поглављу 3 и 18 слика у Поглављу 5) и 8 табела (1 табела у Поглављу 3, 5 табела у Поглављу 5 и 2 табеле у Прилогу) од којих 18 слика и 5 табела приказују истраживање кандидата.

Прво поглавље – Увод даје преглед предмета истраживања и истиче његове циљеве. Увод поставља контекст тезе, разматра значај процеса производње водоника и уводи фокус на технологију електролизе воде са протонски-проводном мембраном и алкалну електролизу воде.

У другом поглављу – Општа разматрања, Аутор се бави општом позадином везаном за процесе производње водоника. Ово поглавље поставља темеље дисертације, пружајући преглед процеса производње водоника. Уводи значај водоника као чистог носиоца енергије и истражује његове потенцијалне примене. Поглавље се фокусира на два главна приступа: на технологије електролизе воде са протонски-проводном мембраном и алкалне електролизе воде. Објашњава принципе оба процеса, њихове предности и ограничења. Поред тога, овај одељак покрива електрохемијске реакције укључене у производњу водоника и разматра кинетику реакције издвајања водоника (енгл. *Hydrogen Evolution Reaction*, HER). Свеукупно, друго поглавље опрема читаоце основним знањем неопходним за разумевање специфичних истраживања катализатора и брзине производње водоника у наредним поглављима.

Треће поглавље – Трендови у електрокатализи реакције издвајања водоника је посвећено опсежном прегледу литературе, који обухвата најновије трендове и напредак у области електрокатализатора за HER. Ово поглавље критички оцењује тренутно стање истраживања, пружајући свеобухватно разумевање различитих аспеката у вези са HER електрокатализом. Преглед почиње разматрањем реакција на водоничној електроди, разјашњавајући основне механизме и факторе који утичу на ефикасност HER. Кинетичка разматрања су темељно изнесена, истичући кораке који одређују брзину и улогу електрокатализатора у поспешивању HER. Поглавље се затим бави широким спектром електрокаталитичких материјала који се користе за HER у различитим електролитима, од киселих до неутралних и алкалних средина. Анализирано је електрохемијско понашање монокристалних и поликристалних металних електрокатализатора, дајући увид у њихов учинак при различитим условима. HER катализатори на носачима, и у киселим и у алкалним медијима, такође су опширно дискутовани. Штавише, ово поглавље се бави концептом вулканских парцела, вредног алата који се користи за разумевање HER трендова и процену перформанси катализатора. Обрађене су критике које се односе на практичност и ограничења вулканских кривих, нудећи уравнотежену перспективу њихове примењивости. Представљајући свеобухватан преглед постојеће литературе, треће поглавље даје чврсту основу за даља експериментална истраживања и теоријско моделовање, омогућавајући читаоцу да разуме тренутно стање HER електрокатализе и критичне факторе који утичу на дизајн и перформансе катализатора.

Четврто поглавље – Материјали и методе детаљно описује експерименталне и рачунарске методе коришћене у истраживању. Почиње описом електрохемијских мерења, укључујући поставку које се користи за ова мерења, припрему електрода и специфичну методологију примењену током експеримената. Поглавље покрива одређивање реалне површине и фактора храпавости, као величина од кључног значаја за разумевање активних места и морфологије катализатора. Симултано електрохемијско таложјење никла (Ni) и редукција графен-оксида (енгл. *Reduced Graphene Oxide*, rGO), као и мерење активности за HER, детаљно су објашњени. Након тога, поглавље се бави применом прорачуна на бази Теорије функционала густине (енгл. *Density Functional Theory*, DFT), као моћног алата за разумевање електронске структуре и својстава материјала, посебно проучаваних електрокатализатора. Поред тога, представљене су кинетичке Монте Карло симулације (енгл. *Kinetic Monte Carlo*, KMC), које нуде увид у динамику HER на површинама катализатора. Пружајући свеобухватан приказ синтезе материјала, експерименталне поставке и примењених рачунарских техника, четврто

поглавље нуди јасан оквир за тумачење наредних резултата и дискусија представљених у тези.

У петом поглављу аутор представља и разматра резултате истраживања и пружа њихову дубинску анализу. Поглавље почиње представљањем HER поларizacionих ($I-E$) кривих за монометалне поликристалне електрокатализаторе, које нуде драгоцене увиде у њихове електрохемијске перформансе. Затим се расправља о енергијама везивања водоника ових електрокатализатора, бацајући светло на њихову каталитичку активност и стабилност. Поглавље затим приказује вулканске криве (наднапон (η) - енергија везивања атомског водоника (енгл. *Hydrogen Binding Energy*, *HBE*), η -*HBE*) у киселим, неутралним и алкалним растворима, које пружају свеобухватан поглед на перформансе електрокатализатора у различитим рН условима. Поред тога, приказани су кинетички параметри изведени из експеримената, што омогућава дубље разумевање кинетике реакције и ефикасности катализатора. Поглавље се наставља детаљном дискусијом о КМС симулацијама, пружајући увид у динамику HER на површинама катализатора, и наглашавајући импликације за дизајн катализатора и оптимизацију перформанси. Штавише, ово поглавље се бави процесом одабира одговарајуће комбинације катализатор-подлога на основу добијених резултата. Истраживањем трендова за HER и критичком анализом експерименталних и симулационих података, ово поглавље нуди свеобухватну процену перформанси катализатора, каталитичких механизма и потенцијалних примена за производњу водоника. Поглавље се завршава сумирањем кључних резултата и њихових импликација, ефективно адресирајући циљеве истраживања постављене у ранијим поглављима.

Завршно шесто поглавље – Закључци сумира налазе и закључке донете на основу резултата истраживања. Представља сажет преглед главних резултата, разматра њихов значај у контексту циљева истраживања и наглашава импликације ове студије. У тези се закључује да су HER вулканске криве применљиве за идентификацију активних катализатора у читавом опсегу рН вредности, при чему енергија везивања водоника служи као важан дескриптор. Оксидација површине и специфичне карактеристике метала утичу на активност за HER. Поред тога, преливање (енгл. *spillover*) водоника са метала на подлогу поспешује HER, посебно за метале са јаком адсорпцијом водоника. Ови увиди доприносе дизајну и оптимизацији катализатора за ефикасно издвајање водоника.

Поглавље Литература представља преглед научних радова, књига и других извора, према редоследу појављивања у тексту, који су коришћени при изради докторске дисертације.

Свеукупно, структура тезе обезбеђује логичан след, од увођења теме истраживања до представљања експерименталних метода и резултата, и коначно, доношења смислених закључака на основу добијених података.

2. Кратак преглед остварених резултата

Најважнији резултати ове докторске дисертације се могу сагледати на следећи начин:

- HER вулканске криве за различите опсеге рН: теза систематски истражује однос између HER наднапона и енергија везивања водоника (HBE) за различите

електрокатализаторе у широком рН опсегу. Кроз свеобухватна експериментална мерења и теоријске прорачуне, уочене су различите криве у облику вулкана, што указује на јасну корелацију између НВЕ и активности за HER. Ово ново откриће показује применљивост HER вулканских кривих као моћног алата за идентификацију активних катализатора у различитим рН условима, пружајући драгоцен увид у перформансе катализатора и омогућавајући ефикасан избор катализатора за издвајање водоника.

- Утицај оксидације површине: оксидација површине је кључни фактор који значајно утиче на HER активности различитих металних катализатора. Експериментална истраживања откривају да одређени метали, као што су хром (Cr) и волфрам (W), показују ослабљене перформансе за HER услед површинске оксидације, што доводи до повећаних наднапона. Насупрот томе, метали попут никла (Ni) и кобалта (Co) имају користи од површинске оксидације, посебно у алкалним и рН неутралним растворима, што резултира побољшаним HER активностима и нижим наднапонима. Ови резултати наглашавају важност разматрања површинске хемије и оксидационих стања приликом дизајнирања електрокатализатора за ефикасно издвајање водоника.
- Улога специфичне комбинације метал-електролит: теза истражује утицај електролита на перформансе различитих метала за HER. Платина (Pt) се појављује као високо активан катализатор на свеже полираним површинама у различитим решењима, доследно заузимајући позицију на максимуму вулканске криве. Међутим, интригантно, у специфичним електролитима као што је раствор натријум хлорида (NaCl), јефтинији метали попут Ni могу надмашити HER активност платине након што су подвргнути површинској оксидацији. Ово изванредно откриће наглашава потенцијал да исплативи и богати метали замене Pt као ефикасни катализатори за производњу водоника.
- Преливање водоника и носач катализатора: теза користи напредне КМС симулације за истраживање ефеката преливања водоника са метала на подлогу, на HER активност. Конкретно, катализатори са rGO као носачем показују олакшано преливање водоника, што доводи до побољшаних HER активности за метале са јаким афинитетом за адсорпцију водоника. КМС симулације даље откривају да вулканска крива задржава свој карактеристичан облик, али утицај преливања водоника постаје очигледан на грани јаког везивања, што резултира померањем ка нижим HER наднапонима. Овај вредан увид отвара нове могућности за оптимизацију дизајна катализатора и коришћење преливања водоника да би се поспешила реакција издвајања водоника.
- Дизајн и оптимизација катализатора: резултати тезе заједно доприносе унапређењу дизајна катализатора и стратегија оптимизације за ефикасну HER. Систематска анализа HER вулканских кривих пружа свеобухватан оквир за одабир активних катализатора, прилагођавање њихових својстава и предвиђање њиховог учинка у различитим рН окружењима. Поред тога, истраживање преливања водоника као механизма за побољшање катализатора је веома обећавајуће за развој исплативих и одрживих електрокатализатора за производњу водоника. Ови резултати имају значајне импликације за унапређење технологија обновљивих извора енергије, промовисање „зеленије“ будућности и покретање напретка ка водоничној економији.

Свеобухватно, резултати ове докторске дисертације представљају значајан допринос области електрокатализе и истраживања реакције издвајања водоника. Откривањем односа између HER наднапона, енергије везивања водоника и својстава катализатора, теза пружа драгоцене смернице за дизајн ефикасних и исплативих електрокатализатора, омогућавајући напредак у примени обновљивих извора енергије и јачајући напоре ка одрживијем и еколошки прихватљивијем енергетском стању. За практичну примену резултата тезе, даља истраживања би требало да се фокусирају на испитивање ширег спектра састава катализатора и носећих материјала, како би се оптимизовале HER перформансе. Разумевање и контрола ефеката оксидације површине на катализаторе, заједно са проценом ефикасности и кинетике преливања водоника, кључни су за реалну примену. Поред тога, стабилност и издржљивост катализатора при различитим радним условима морају бити темељно процењени. Треба узети у обзир исплативост, скалабилност и дугорочне перформансе како би се осигурали практични и одрживи електрокатализатори за ефикасну еволуцију водоника у технологијама обновљиве енергије.

3. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Резултати тезе потврђују и проширују постојећу литературу о реакцији еволуције водоника пружајући драгоцене увиде у коришћење HER вулканских кривих као моћног алата за избор катализатора у широком опсегу рН вредности. Налази су у складу са претходним студијама које су показале везу у облику вулкана између наднапона и енергија везивања водоника за различите електрокатализаторе [1,2]. Ово потврђује практичну применљивост HER вулканских кривих као ефикасног дескриптора за идентификацију активних катализатора, омогућавајући ефикасан дизајн катализатора и оптимизацију за издвајање водоника. Вулканска крива за HER била је предмет критике због своје једноставности и потенцијалног превеликог поједностављења сложених каталитичких процеса. Критичари тврде да се заплет искључиво ослања на корелацију између наднапона и енергија везивања водоника, занемарујући друге важне факторе који утичу на каталитичку активност. Поред тога, неки истраживачи су довели у питање општу применљивост вулканских кривих, тврдећи да то можда не важи за све катализаторе и да може довести до погрешних закључака у одређеним случајевима [3,4]. Упркос овим критикама, вулканска крива остаје изузетно користан алат за претрагу катализатора и идентификацију активних електрокатализатора. Њена једноставност омогућава брзу и ефикасну процену перформанси катализатора, што је чини вредном почетном методом претраге. Штавише, овај дијаграм пружа важан увид у однос између својстава катализатора и кинетике реакције, олакшавајући дизајн и оптимизацију ефикасних електрокатализатора. Иако вулканска крива можда неће обухватити све финесе каталитичког понашања, служи као драгоцен водич у потрази за ефикасним катализаторима, сужавајући круг потенцијалних кандидата за даље испитивање. Штавише, распрострањена употреба и успех вулканске криве у предвиђању каталитичких трендова за различите електрокатализаторе у различитим рН окружењима наглашавају њену практичну применљивост у области електрохемије. Истицањем важности енергија везивања водоника и њиховог односа са наднапоном, вулканска крива је у великој мери допринела разумевању механизма HER и принципа дизајна катализатора.

Надаље, резултати тезе расветљавају утицај електролита на активности за HER, наглашавајући критичну улогу специфичних метала и њихово понашање у различитим растворима. Запажања ефеката оксидације површине на HER активности су у складу са претходним истраживањима која су истакла значај површинске хемије и њен утицај на каталитичке перформансе [5,6]. Истраживање тезе о металима попут Ni који превазилазе активност скупих платинских катализатора након површинске оксидације у складу је са нагласком литературе на проналажење исплативих алтернатива за практичну производњу водоника [7].

Поред тога, студија се бави улогом носача катализатора [8], посебно rGO, и њиховим потенцијалом у поспешивању преливања водоника ради побољшања HER активности. Ови налази се заснивају на постојећим истраживањима о значају носача катализатора и њиховом утицају на укупне каталитичке перформансе [9,10]. Употреба КМС симулација у тези за откривање утицаја преливања водоника на катализаторе на носачима допуњује ранија истраживања овог механизма и његовог потенцијала у каталитичком побољшању.

Сумарно, резултати ове тезе доприносе свеобухватнијем разумевању механизма HER, понашања катализатора и практичних разматрања дизајна катализатора. Представљени резултати су у складу са утврђеним знањем у области HER и електрокатализе, док пружају и нове увиде у улогу носача и преливања у перформансама катализатора. Практичне импликације ових резултата нуде обећавајуће путеве за развој исплативих и одрживих електрокатализатора, даљи напредак у области технологија обновљивих извора енергије и пут за зеленију и ефикаснију економију засновану на водонику.

Референце:

- [1] W. Sheng, M. Myint, J. G. Chen, and Y. Yan, "Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces," *Energy Environ Sci*, vol. 6, no. 6, pp. 1509–1512, Jun. 2013, <https://doi.org/10.1039/c3ee00045a>.
- [2] J. K. Nørskov et al., "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution," *J Electrochem Soc*, vol. 152, no. 3, p. J23, Jan. 2005, <https://doi.org/10.1149/1.1856988>.
- [3] W. Schmickler and S. Trasatti, "Comment on 'Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution' [*J. Electrochem. Soc.*, 152, J23 (2005)]," *J Electrochem Soc*, vol. 153, no. 12, p. L31, 2006, <https://doi.org/10.1149/1.2358294>.
- [4] P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, and W. Schmickler, "Volcano plots in hydrogen electrocatalysis—uses and abuses," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 5, no. 1, pp. 846–854, 2014, <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.96>.
- [5] N. Danilovic et al., "Enhancing the alkaline hydrogen evolution reaction activity through the bifunctionality of Ni(OH)₂/metal catalysts," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 51, no. 50, pp. 12495–12498, Dec. 2012, <https://doi.org/10.1002/anie.201204842>.

- [6] R. Subbaraman et al., “Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts,” *Nat Mater*, vol. 11, no. 6, pp. 550–557, 2012, <https://doi.org/10.1038/nmat3313>.
- [7] M. A. Khan et al., “Seawater electrolysis for hydrogen production: a solution looking for a problem?,” *Energy Environ Sci*, vol. 14, no. 9, pp. 4831–4839, Sep. 2021, <https://doi.org/10.1039/D1EE00870F>.
- [8] W. Karim et al., “Catalyst support effects on hydrogen spillover,” *Nature*, vol. 541, no. 7635, pp. 68–71, Jan. 2017, <https://doi.org/10.1038/nature20782>.
- [9] S. J. Gutić, et al., “Improved catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions through the electrochemical formation of nickel-reduced graphene oxide interface,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 20, pp. 13281–13293, May 2017, <https://doi.org/10.1039/C7CP01237C>.
- [10] D. Chanda, et al., “The effect of surface modification by reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of nickel towards the hydrogen evolution reaction,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 40, pp. 26864–26874, Oct. 2015, <https://doi.org/10.1039/C5CP04238K>.

4. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

4.1. Радови у истакнутим међународним часописима (категорија M22):

- 4.1.1 **Gebremariam, G.K.**; Jovanović, A.Z.; Dobrota, A.S.; Skorodumova, N.V.; Pašti, I.A. Hydrogen Evolution Volcano(es)—From Acidic to Neutral and Alkaline Solutions. *Catalysts* 2022, 12, 1541. <https://doi.org/10.3390/catal12121541>
- 4.1.2 Gutić, S.J.; Metarapi, D.; Jovanović, A.Z.; **Gebremariam, G.K.**; Dobrota, A.S.; Nedić Vasiljević, B.; Pašti, I.A. Redrawing HER Volcano with Interfacial Processes—The Role of Hydrogen Spillover in Boosting H₂ Evolution in Alkaline Media. *Catalysts* 2023, 13, 89. <https://doi.org/10.3390/catal13010089>

5. Провера оригиналности докторске дисертације

Према процедуралној корекцији бр. 612-2380/1-23, од 28. јуна 2023. године, провера оригиналности ће се извршити након обнављања лиценце за софтвер *iThenticate*, а пре слања тезе и овог извештаја на коначно одобрење надлежној комисији Универзитета у Београду.

6. Закључак комисије

На основу приказаног садржаја, може се закључити да резултати тезе кандидата Гоитома К. Гебремаријама представљају оригиналан и значајан научни допринос области физичке хемије, а посебно електрохемије. Део резултата докторске дисертације објављен је у научним часописима, укључујући два рада у истакнутим међународним часописима (категорија M22). Комисија констатује да кандидат испуњава све услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у

Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. На основу изнетог садржаја, Комисија даје позитивну оцену докторске тезе под називом „**Испитивање утицаја електролита и улоге редукованог графен-оксида као носача металних катализатора на каталитичку активност за реакцију издвајања водоника**“ аутора Гоитом К. Гебремариама, и препоручује Наставно – научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати ову оцену Комисије, чиме би били испуњени сви услови за одобрење јавне одбране докторске дисертације и стицање звања кандидата доктор физичкохемијских наука.

У Београду, 01.08.2023. године

Чланови комисије:

др Немања Гаврилов, ванредни професор,
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Ана Доброта, доцент,
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Мила Крстајић Пајић, доцент,
Универзитет у Београду – Технолошко-металуршки факултет

**UNIVERSITY OF BELGRADE - FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY
ACADEMIC COUNCIL**

At the 10th regular session of the Academic Council of the Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, held on July 11th, 2023, we were appointed as members of the Committee for the review and evaluation of the doctoral dissertation of candidate Goitom K. Gebremariam, MSc in Organic Chemistry, under the title:

"Investigation of the influence of electrolytes and the role of reduced graphene oxide as a support for metal catalysts on the catalytic activity toward the hydrogen evolution reaction"

Based on the decision of the Academic Council of the Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, the preparation of a doctoral dissertation under the above-mentioned title was approved.

After reviewing and analyzing the doctoral dissertation of the candidate, we hereby submit the following

R E P O R T

1. Overview of the dissertation content

The doctoral dissertation of candidate Goitom K. Gebremariam is written in English language, on 100 pages of A4 format typed text (Times New Roman font, size 12 pt, and single spacing). The dissertation is prepared according to the instructions for formatting doctoral dissertations at the University of Belgrade. The dissertation consists of 7 chapters: **Chapter one - Introduction** (4 pages), **Chapter two - General background** (3 pages), **Chapter three - Trends in electrocatalysts for hydrogen evolution reaction** (28 pages), **Chapter four - Materials and Methods** (4 pages), **Chapter five - Result and discussion** (27 pages), **Chapter six - Conclusions** (1 page), and **References** (13 pages). In addition to the mentioned content, the dissertation includes the **English Title Page** (1 page), **Serbian Title Page** (1 page), **List of Mentors and Defense Committee Members** (1 page), **Acknowledgments** (1 page), **Summary in English** (1 page), **Summary in Serbian** (1 page), **Table of Contents** (2 pages), **List of Symbols** (1 page), Candidate's **Biography and Bibliography** (2 pages), **Appendices** (1 page) and **Attachments prescribed by the University rules for submitting doctoral dissertations for approval** (8 pages).

The dissertation contains 28 figures (10 figures in Chapter 3, and 18 figures in Chapter 5) and 8 tables (1 table in Chapter 3, 5 tables in Chapter 5 and 2 tables in Appendices), of which 18 figures and 5 tables represent the candidate's research.

In Chapter One - Introduction, the Author provides an overview of the research's subject matter and outlines the objectives of the study. The introduction sets the context for the thesis, discusses the importance of hydrogen production processes, and introduces the focus on proton exchange membrane water electrolysis and alkaline water electrolysis.

In Chapter Two - General Background, the Author addresses the general background related to hydrogen production processes. This Chapter lays the foundation by providing an overview of hydrogen production processes. It introduces the significance of hydrogen as a clean energy carrier and explores its potential applications. The chapter focuses on two main approaches: proton exchange membrane water electrolysis (PEMWE) and alkaline water electrolysis. It explains the principles of both processes, their advantages, and their limitations. Additionally, the section covers the electrochemical reactions involved in hydrogen production and discusses the kinetics of the hydrogen evolution reaction (HER). Overall, Chapter Two equips readers with the essential background knowledge necessary to understand the subsequent chapters' specific investigations into catalysts and hydrogen production rates.

Chapter Three - Trends in Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction is dedicated to an extensive literature review, encompassing the latest trends and advancements in the field of electrocatalysts for HER. This chapter critically evaluates the current state of research, providing a comprehensive understanding of various aspects related to HER electrocatalysis. The review begins by exploring hydrogen electrode reactions, elucidating the underlying mechanisms and factors that influence the efficiency of the HER. Kinetic considerations are thoroughly examined, shedding light on the rate-determining steps and the role of electrocatalysts in facilitating the HER. The chapter then delves into the wide array of electrocatalyst materials employed for HER in different electrolyte environments, ranging from acidic to neutral and alkaline media. The electrochemical behavior of single-crystal and polycrystalline metal electrocatalysts is analyzed, providing insights into their performance under various conditions. Supported HER catalysts, investigated in both acidic and alkaline media, are also extensively discussed. Furthermore, the chapter delves into the concept of volcano plots, a valuable tool used to understand HER trends and evaluate catalyst performance. The criticism surrounding the practicality and limitations of volcano plots is addressed, offering a balanced perspective on their utility. By presenting a comprehensive survey of the existing literature, Chapter Three forms a solid foundation for the subsequent experimental investigations and theoretical modeling, enabling the reader to grasp the current landscape of HER electrocatalysis and the critical factors influencing catalyst design and performance.

Chapter Four - Materials and Methods details the experimental and computational methodologies used in the research. It begins by describing the electrochemical measurements, including the setup used for these measurements, the preparation of the electrodes, and the specific methodology applied during the experiments. The chapter covers the determination of real surface area and roughness factor measurements, vital for understanding the catalyst's active sites and morphology. The co-deposition of Ni and reduced graphene oxide (rGO), along with the measurements of HER activity, is thoroughly explained. Subsequently, the chapter delves into the use of Density Functional Theory (DFT) calculations, a powerful tool for understanding the electronic structure and properties of materials, particularly the electrocatalysts under study. Additionally, the Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations are presented, offering insights into the dynamic behavior of the HER process on the catalyst surfaces. By providing a comprehensive account of the materials synthesis, experimental setup, and computational techniques employed,

Chapter Four offers a clear framework for interpreting the subsequent results and discussions presented in the thesis.

In Chapter Five - Results and Discussion, the Author presents and discusses the results of the research and provides their in-depth analysis. The chapter begins by presenting the HER polarization (*I-E*) curves for the monometallic polycrystalline electrocatalysts, which offer valuable insights into their electrochemical performance. Next, the hydrogen binding energies of these electrocatalysts are discussed, shedding light on their catalytic activity and stability. The chapter then showcases the Volcano plots (overpotential- hydrogen binding energy, η -*HBE*) in acidic, neutral, and alkaline solutions, which provide a comprehensive view of the electrocatalysts' performance under different pH conditions. In addition, kinetic parameters derived from the experiments are presented, enabling a deeper understanding of the reaction kinetics and catalyst efficiency. The chapter proceeds with a detailed discussion of the Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations, providing insights into the dynamic behavior of the HER process on the catalyst surfaces, and highlighting the implications for catalyst design and performance optimization. Moreover, the chapter delves into the process of selecting the appropriate catalyst-support combination based on the obtained results. By exploring trends in the HER and critically analyzing the experimental and simulation data, Chapter Five offers a comprehensive evaluation of the catalysts' performance, catalytic mechanisms, and potential applications for hydrogen production. The chapter concludes by summarizing the key findings and their implications, effectively addressing the research objectives laid out in the earlier chapters.

The final Chapter Six – Conclusions summarizes the findings and conclusions drawn from the research. It presents a concise overview of the main results, discusses their significance in the context of the research objectives, and highlights the implications of the study. The thesis concludes that HER volcano curves are applicable for identifying active catalysts across the entire pH range, with hydrogen binding energies serving as a valuable descriptor. Surface oxidation and specific metal characteristics influence HER activities. Additionally, hydrogen spillover on the substrate enhances HER, particularly for metals with strong hydrogen adsorption. These insights contribute to catalyst design and optimization for efficient hydrogen evolution reactions.

The chapter References chapter presents an overview of scientific articles, books and other sources, according to the order of appearance in the text, which were used in the preparation of the doctoral dissertation.

Overall, the structure of the thesis provides a logical progression from introducing the research topic to presenting the experimental methods and results, and finally, drawing meaningful conclusions from the obtained data.

2. Short overview of the thesis results

The main thesis results can be overviewed as follows:

- HER Volcano Curves Across pH Range: The thesis systematically investigates the relationship between HER overpotentials and hydrogen binding energies (HBEs) for various electrocatalysts across a wide pH range. Through comprehensive experimental measurements and theoretical

calculations, distinct volcano-shaped curves are observed, indicating a clear correlation between HBE and HER activity. This novel finding demonstrates the applicability of HER volcano curves as a powerful tool for identifying active catalysts across different pH conditions, providing valuable insights into catalyst performance and enabling efficient catalyst selection for hydrogen evolution.

- **Influence of Surface Oxidation:** Surface oxidation is a crucial factor that significantly impacts HER activities on different metal catalysts. The experimental investigations reveal that certain metals, such as Chromium (Cr) and Tungsten (W), exhibit hindered HER performance due to surface oxidation, which leads to increased overpotentials. Conversely, metals like Nickel (Ni) and Cobalt (Co) benefit from surface oxidation, particularly in alkaline and pH-neutral solutions, resulting in improved HER activities and lower overpotentials. These findings underscore the importance of considering surface chemistry and oxidation states when designing electrocatalysts for efficient hydrogen evolution.
- **Role of Specific Metal-Electrolyte Combination:** The thesis explores the influence of electrolyte environments on HER performance for various metals. Platinum (Pt) emerges as a highly active catalyst on freshly polished surfaces across different solutions, consistently occupying the peak position on the volcano plot. However, intriguingly, in specific electrolytes like sodium chloride (NaCl) solution, cheaper metals like Ni can surpass platinum's HER activity after undergoing surface oxidation. This remarkable discovery highlights the potential for cost-effective and abundant metals to replace Pt as efficient catalysts for hydrogen production.
- **Hydrogen Spillover and Catalyst Support:** The thesis employs advanced KMC simulations to explore the effects of hydrogen spillover on HER activity. Specifically, catalysts supported on rGO demonstrate the ability to facilitate hydrogen spillover, leading to enhanced HER activities for metals with strong hydrogen adsorption affinity. The KMC simulations further reveal that the volcano curve retains its characteristic shape, but the impact of hydrogen spillover becomes evident on the strong binding branch, resulting in a shift towards lower HER overpotentials. This valuable insight opens up new possibilities for optimizing catalyst design and leveraging hydrogen spillover to enhance hydrogen evolution reactions.
- **Catalyst Design and Optimization:** The thesis results collectively contribute to the advancement of catalyst design and optimization strategies for efficient HER. The systematic analysis of HER volcano curves provides a comprehensive framework for selecting active catalysts, tailoring their properties, and predicting their performance across different pH environments. Additionally, the exploration of hydrogen spillover as a catalyst enhancement mechanism holds immense promise for developing cost-effective and sustainable electrocatalysts for hydrogen production. These findings have significant implications for advancing renewable energy technologies, promoting a greener future, and driving progress towards a hydrogen-based economy.

In summary, the thesis findings represent a significant contribution to the field of electrocatalysis and hydrogen evolution reaction research. By uncovering the relationships between HER overpotentials, hydrogen binding energies, and catalyst properties, the thesis provides valuable

guidance for designing efficient and cost-effective electrocatalysts, enabling advancements in renewable energy applications and bolstering efforts towards a more sustainable and environmentally friendly energy landscape. For practical application of the thesis results, further investigations should focus on exploring a broader range of catalyst compositions and support materials to optimize HER performance. Understanding and controlling surface oxidation effects on catalysts, along with evaluating the efficiency and kinetics of hydrogen spillover, are crucial for real-world feasibility. Additionally, the stability and durability of catalysts under varying operating conditions must be thoroughly assessed. Cost-effectiveness, scalability, and long-term performance should be considered to ensure practical and sustainable electrocatalysts for efficient hydrogen evolution in renewable energy technologies.

3. Comparative analysis of the thesis results with previously published data

The thesis results corroborate and extend the existing literature on HER by providing valuable insights into the utilization of HER volcano curves as a powerful tool for catalyst selection across a broad pH range. The findings align with previous studies that have demonstrated the volcano-shaped relationship between overpotentials and HBEs for various electrocatalysts [1,2]. This confirms the practical applicability of HER volcano curves as an effective descriptor for identifying active catalysts, enabling efficient catalyst design and optimization for hydrogen evolution. The volcano plot for HER has been subject to criticism due to its simplicity and potential oversimplification of complex catalytic processes. Critics argue that the plot solely relies on the correlation between overpotentials and HBEs, overlooking other important factors influencing catalytic activity. Additionally, some researchers have questioned the general applicability of the volcano plot, asserting that it may not hold true for all catalysts and may lead to misleading conclusions in certain cases [3,4]. Despite these criticisms, the volcano plot remains an extremely useful tool for catalyst screening and identification of active electrocatalysts. Its simplicity allows for a quick and efficient assessment of catalyst performance, making it a valuable initial screening method. Furthermore, the plot provides valuable insights into the relationship between catalyst properties and reaction kinetics, facilitating the design and optimization of efficient electrocatalysts. While the volcano plot may not capture all nuances of catalytic behavior, it serves as a valuable guide in the search for effective catalysts, narrowing down the pool of potential candidates for further investigation. Moreover, the volcano plot's widespread use and success in predicting catalytic trends for various electrocatalysts in different pH environments underscore its practical applicability and utility in the field of electrochemistry. By highlighting the importance of hydrogen binding energies and their relationship to overpotentials, the volcano plot has greatly contributed to our understanding of HER mechanisms and catalyst design principles.

Furthermore, the thesis results shed light on the influence of electrolyte environments on HER activities, emphasizing the critical role of specific metals and their behavior in different solutions. The observations of surface oxidation effects on HER activities are consistent with previous research that has highlighted the significance of surface chemistry and its impact on catalytic performance [5,6]. The thesis's exploration of metals like Ni surpassing the activity of

expensive Pt catalysts after undergoing surface oxidation aligns with the literature's emphasis on finding cost-effective alternatives for practical hydrogen production [7].

Additionally, the study delves into the role of catalyst supports [8], particularly rGO, and their potential in facilitating hydrogen spillover to enhance HER activities. These findings build upon existing research on the importance of catalyst support structures and their influence on overall catalytic performance [9,10]. The thesis's use of KMC simulations to reveal the impact of hydrogen spillover on supported catalysts complements earlier investigations into this mechanism and its potential in catalytic enhancement.

Overall, the thesis results contribute to a more comprehensive understanding of HER mechanisms, catalyst behavior, and practical catalyst design considerations. The findings align with the established knowledge in the field of HER and electrocatalysis, while also providing novel insights into the role of supports and spillover in catalyst performance. The practical implications of these results offer promising avenues for developing cost-effective and sustainable electrocatalysts, further advancing the field of renewable energy technologies and paving the way for a greener and more efficient hydrogen-based economy.

References

- [1] W. Sheng, M. Myint, J. G. Chen, and Y. Yan, "Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces," *Energy Environ Sci*, vol. 6, no. 6, pp. 1509–1512, Jun. 2013, <https://doi.org/10.1039/c3ee00045a>.
- [2] J. K. Nørskov et al., "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution," *J Electrochem Soc*, vol. 152, no. 3, p. J23, Jan. 2005, <https://doi.org/10.1149/1.1856988>.
- [3] W. Schmickler and S. Trasatti, "Comment on 'Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution' [*J. Electrochem. Soc.*, 152, J23 (2005)]," *J Electrochem Soc*, vol. 153, no. 12, p. L31, 2006, <https://doi.org/10.1149/1.2358294>.
- [4] P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, and W. Schmickler, "Volcano plots in hydrogen electrocatalysis—uses and abuses," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 5, no. 1, pp. 846–854, 2014, <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.96>.
- [5] N. Danilovic et al., "Enhancing the alkaline hydrogen evolution reaction activity through the bifunctionality of Ni(OH)₂/metal catalysts," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 51, no. 50, pp. 12495–12498, Dec. 2012, <https://doi.org/10.1002/anie.201204842>.
- [6] R. Subbaraman et al., "Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts," *Nat Mater*, vol. 11, no. 6, pp. 550–557, 2012, <https://doi.org/10.1038/nmat3313>.
- [7] M. A. Khan et al., "Seawater electrolysis for hydrogen production: a solution looking for a problem?," *Energy Environ Sci*, vol. 14, no. 9, pp. 4831–4839, Sep. 2021, <https://doi.org/10.1039/D1EE00870F>.

- [8] W. Karim et al., "Catalyst support effects on hydrogen spillover," *Nature*, vol. 541, no. 7635, pp. 68–71, Jan. 2017, <https://doi.org/10.1038/nature20782>.
- [9] S. J. Gutić, et al., "Improved catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions through the electrochemical formation of nickel-reduced graphene oxide interface," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 20, pp. 13281–13293, May 2017, <https://doi.org/10.1039/C7CP01237C>.
- [10] D. Chanda, et al., "The effect of surface modification by reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of nickel towards the hydrogen evolution reaction," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 40, pp. 26864–26874, Oct. 2015, <https://doi.org/10.1039/C5CP04238K>.

4. Scientific results

4.1. Papers in international peer-reviewed journals – M22 category:

- 4.1.1 **Gebremariam, G.K.**; Jovanović, A.Z.; Dobrota, A.S.; Skorodumova, N.V.; Pašti, I.A. Hydrogen Evolution Volcano(es)—From Acidic to Neutral and Alkaline Solutions. *Catalysts* 2022, 12, 1541. <https://doi.org/10.3390/catal12121541>
- 4.1.2 Gutić, S.J.; Metarapi, D.; Jovanović, A.Z.; **Gebremariam, G.K.**; Dobrota, A.S.; Nedić Vasiljević, B.; Pašti, I.A. Redrawing HER Volcano with Interfacial Processes—The Role of Hydrogen Spillover in Boosting H₂ Evolution in Alkaline Media. *Catalysts* 2023, 13, 89. <https://doi.org/10.3390/catal13010089>

5. Plagiarism check

According to the procedural correction no. 612-2380/1-23, dated June 28th, 2023, plagiarism check will be performed once the license for the iThenticate software is renewed, and before sending the thesis and this report for the final approval by responsible committee of Belgrade university.

6. Conclusions

Based on the presented content, it can be concluded that the results of candidate Goitom K. Gebremariam's thesis represent an original and significant scientific contribution to the field of physical chemistry and particularly electrochemistry. A part of the thesis results has been published in scientific journals, including two papers in prominent international journals (category M22). The Committee acknowledges that the candidate fulfills all the requirements for accepting a completed doctoral dissertation as prescribed by the University of Belgrade and the regulations defined in the Faculty of Physical Chemistry's Doctoral Dissertation Rules and Evaluation. Based on the presented content, the Committee provides a positive evaluation of the doctoral thesis titled "**Investigation of the influence of electrolytes and the role of reduced graphene oxide as a support for metal catalysts on the catalytic activity toward the hydrogen evolution reaction**"

by Goitom K. Gebremariam and recommends the Academic Council of the Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, to accept this evaluation, thereby fulfilling all the conditions for approving the public defense of the doctoral dissertation and granting the title of Doctor of Physical Chemistry.

Belgrade, August 1st, 2023

Committee members:

Dr. Nemanja Gavrilov, associate professor
Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade

Dr. Ana Dobrota, assistant professor
Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade

Dr. Mila Krstajić Pajić, assistant professor
Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade
