

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата **Waleed Mohammed Omumen**, мастер инжењера технологије.

Одлуком бр. 35/475 од 30.11.2017. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Waleed Mohammed Omumen, мастер инжењера технологије под насловом:

Фотоелектрохемијска ћелија на бази нанотуби титан-диоксида модификованих гвожђе оксидом (Photoelectrochemical cell based on titanium dioxide nanotubes modified by iron oxide)

После прегледа достављене Дисертације и других пратећих материјала и разговора са Кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

Кандидат Waleed Mohammed Omumen, мастер инжењер технологије, уписао је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду школске 2014/2015. године.

14.03.2017. Кандидат Waleed Mohammed Omumen, мастер инжењер технологије, предложио је тему докторске дисертације под називом „Фотоелектрохемијска ћелија на бази нанотуби титан-диоксида модификованих гвожђе оксидом (Photoelectrochemical cell based on titanium dioxide nanotubes modified by iron oxide)“.

20.04.2017. На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, донета је Одлука број 35/108 о именовању чланова Комисије за подобности теме и кандидата Waleed Mohammed Omumen, мастер инжењера технологије, под називом „Фотоелектрохемијска ћелија на бази нанотуби титан-диоксида модификованих гвожђе оксидом (Photoelectrochemical cell based on titanium dioxide nanotubes modified by iron oxide)“.

01.06.2017. На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду донета је Одлука број 35/191 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата Waleed Mohammed Omumen, мастер инжењера технологије,

за израду докторске дисертације под називом „Фотоелектрохемијска ћелија на бази наноцеви титан-диоксида модификованих гвожђе оксидом (Photoelectrochemical cell based on titanium dioxide nanotubes modified by iron oxide)“, а за ментора је одређен др Бранимир Гргур, ред. проф. Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.

11.07.2017. На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду, донета је Одлука број 61206-2718/2-17 којом се даје сагласност на предлог теме докторске дисертације кандидата Waleed Mohammed Omumen, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације под називом „Фотоелектрохемијска ћелија на бази наноцеви титан-диоксида модификованих гвожђе оксидом (Photoelectrochemical cell based on titanium dioxide nanotubes modified by iron oxide)“.

30.11.2017. На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду донета је Одлука број 35/475 о именовану чланова Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Waleed Mohammed Omumen, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације под називом „Фотоелектрохемијска ћелија на бази наноцеви титан-диоксида модификованих гвожђе оксидом (Photoelectrochemical cell based on titanium dioxide nanotubes modified by iron oxide)“.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство, ужој научној области Хемијско инжењерство, за коју је матичан Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. Ментор др Бранимир Гргур, ред. проф. Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, до је сада публиковао 109 радова на SCI листи и руководио на пет одбрањених докторских дисертација што га чини компетентним за руковођење израде ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Waleed Mohammed Omumen, мастер инжењер технологије, је рођен 8 Април 1977 у Tripoli, Libya. Основне академске студије завршио је 2000 године, на Al-Mergheb University, Al-Khoms, Libya на одсеку за Хемијско инжењерство. Мастер студије је завршио 2009 године на Alfateh University, Tripoli, Libya, смер Хемијско инжењерство, а диплома му је ностификована одлуком Универзитета у Београду, број: 06-61301-2997/5-14 од 29.09.2015 године. Од завршетка мастер студија запослен је као помоћни предавач на Al-Mergheb University, Al-Khoms, Департмент за Хемијско инжењерство, Libya где држи предавања из предмета Општа хемија и Полимерна хемија, и вежбе из предмета општа хемија и органска хемија а на Al-Khoms College, Al-Khoms, Libya, вежбе из Математике II. Школске 2014/2015 уписао је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету, Универзитета у Београду, одсек за Хемијско инжењерство. До сада је публиковао један рад у врхунском међународном часопису (M21), један рад у истакнутом међународном часопису (M22), саопштио три рада на међународним скуповима, штампаним у целини (M33) и један рад на скупа националног значаја штампаног у изводу (M64).

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Текст докторске дисертације Waleed Mohammed Omumen, мастер инжењера технологије, написан је на енглеском језику, на 111 страна, садржи 85 слика, 51 једначину, 3

табеле и 149 литературна навода. Докторска дисертација садржи следећа поглавља: *Увод*, *Теоријски део*, *Експериментални део*, *Резултати и дискусија*, *Закључци* и *Литература*. На почетку дисертације дат је *Резиме* на енглеском и српском језику, а на крају дисертације налази се *Биографија* на српском и енглеском језику и списак радова произашлих из докторске дисертације, као и три обавезна Прилога: Изјава о ауторству, Изјава о истоветности штампане и електронске верзије рада и Изјава о коришћењу.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У *Уводу*, се укратко размотра проблематика фотоелектрохемијских реакција симултане деградације органских загађујућих материја, добијања електричне енергије и производње биоводоника, као и лимитације појединих полупроводничких материјала. Указано је на предности и мане хематита као потенцијалног фотоактивног материјала који може послужити за модификацију наноцеви титан-диоксида.

У поглављу *Теоријски део*, се на основу детаљног литературног прегледа разматрају основни принципи фотоелектрохемијских реакција, као и типови и врсте фотоелектрохемијских ћелија. Такође, дат је преглед литературе о коришћењу урее као потенцијалног носиоца енергије у електрохемијским електролизерима и горивним галванским спреговима. У овом делу дисертације су се такође разматрале физичко-хемијске особине титан-диоксида и механизам настанка наноцеви титан-диоксида при анодној оксидацији титана у растворима који садрже флуориде. Разматране су физичко-хемијске особине различитих врста гвожђе-оксида и њихово фотоелектрохемијско реаговање. Разматрана је реакција сукцесивне јонске адсорпције и реакције (СИЛАР, од енг.: Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) и указно на њене предности и могућности коришћења у површинској модификацији материјала. Дат је исцрпан преглед литературе о до сада примењиваним поступцима и методама модификације наноцеви титан-диоксида гвожђе-оксидом и њихове фотоелектрохемијске реакције.

У *Експерименталном делу*, је дат детаљан приказ свих поступака и метода коришћених у процесу синтезе, карактеризације и електрохемијског испитивања материјала, као и детаљан опис коришћених хемикалија и система за мерење.

У поглављу *Резултати и дискусија*, је детаљно испитивана синтеза и извршена карактеризација наноцеви титан диоксида и модификованих наноцеви титан диоксида оксидима гвожђа применом различитих техника. Установљено је да брза реакција присилне хидролизе гвожђа (III) нитрата у раствор хипохлорита на собној температури, доводи до стварања углавном хематита, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Сукцесивна јонска адсорпција и реакција (СИЛАР) примењена је за модификацију електрохемијски формиране електроде од TiO_2 у облику наноцеви. Анодно фотоелектрохемијско понашање електроде од чистих наноцеви TiO_2 и модификованих електрода испитано је у раствору сулфата при $\text{pH} = 9.2$. Показано је да таква модификација доводи до повећања анодне фотоактивности, као и да код исте густине струје фотоелектрохемијска ћелија са модификованом електродом ради на напону мањем за чак 0,7 V. Процењена је вредност ширине енергетске баријере и потенцијала изравнатих зона, као и апсолутни положаји валентне и проводне зоне. Дискутована је структура енергетске баријере испитиваних материјала, предложене могуће реакције и механизми преноса наелектрисања. Електрохемијска оксидација урее у раствору $\text{pH}=9,2$ је прво била испитана на платинској електроди. Показано је да је реакција оксидације практично инхибирана до вредности потенцијала од $\sim 0,9$ V. Иста реакција је испитана на електрохемијски добијеним наноцевима титан-диоксида модификованим хематитом користећи СИЛАР методу. Показано је да такав систем поседује електрокаталитичку активност при веома ниским потенцијалима, а активност се може додатно побољшати осветљавањем електроде. Могућност примене фотоактивне аноде је разматрана и испитана у електролизи воде на бази урее и горивне ћелије на бази урее.

У поглављу *Закључак* дати су најважнији закључци до којих је кандидат дошао у току израде ове докторске дисертације.

У поглављу *Литература* наведени су сви литературни подаци који су коришћени за писање ове докторске дисертације.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Повећање потребе за чистим изворима енергије данас представљају не само потребу него и нужност, услед све већег загађења околине продуктима сагоревања фосилних извора енергије. Фотоелектрохемијске реакције се данас сматрају као једна од најбољих алтернатива при добијању чисте енергије с обзиром на велику количину енергије коју свакодневно добијамо од Сунца. Из перспективе фотоелектрохемије по својој корозионој стабилности, распрострањености и једноставне припреме, титан-диоксид представља погодан анодни материјал за одигравање фотоелектрохемијских реакција. Електрохемијском методом анодне оксидације титана у присуству јона флуорида, могу се добити наноцеви титан-диоксида са одличним апсорпционим карактеристикама. Међутим, ширина енергетске баријера овог карактеристичног *n*-тип полупроводника износи 3,2 eV, што омогућава апсорпцију светлосног зрачења само у УВ области спектра, које чини само 5% укупног зрачења сунца. Да би се смањила ширина енергетске баријере, потребно је извршити површинску модификацију нано цеви титан-диоксида погодним оксидом метала. Гвожђе-оксид структуре хематита поседује идеалне апсорпционе карактеристике пошто му је ширина енергетске баријере ~2 eV што одговара апсорпцији светлости од 600 nm, односно максималној таласној дужини зрачења Сунца. На жалост, у хематиту је време живота формираних парова електрон-шупљина веома кратко. Синергетским ефектом између титан-диоксида и хематита је могуће продужити животни век мањинских носиоца наелектрисања, шупљина, и унапредити фотоелектрохемијске карактеристике оваквих тандем система. У литературним наводима модификација се углавном врши дуготрајним и скупим хидротермалним поступцима. До овога рада није покушано доношење танких слојева хематита на наноцеви титан-диоксида, једноставном и брзом методе сукцесивне слојевите јонске адсорпције и реакције (СИЛАР). У раду је успешно демонстрирана основна полазна хипотеза ове дисертације и применом СИЛАР-а наноети су танки слојеви хематита на наноцеви титан-диоксида, што представља значајну оригиналност ове дисертације. Установљено је да овакав систем поседује бољу фотоелектрохемијску активност од полазног материјала. Са овако добијеним материјалом је испитана реакције анодне оксидације урее, као значајне загађујуће материје са великим енергетским потенцијалом. Успешно је демонстрирана симултана анодна оксидација урее и катодно добијања биоводоника у фотоелектрохемијском електролизеру, са смањењем специфичног утрошка електричне енергије у односу на аноду од платине. Такође, испитана је реакција оксидације урее у фотоелектрохемијском горивном галванском спрегу, при чему је успешно симултано произвођила електрична енергија и вршила деградација урее. Испитивање оваквих фотоелектрохемијских система је започето пре неколико година, па је истраживање у овој дисертацији било у тренду са глобалним активностима и правцима у савременој у науци.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Списак литературе садржи 149 библиографске јединице које су коришћене у изради дисертације. Литература је релевантна за предмет и циљеве истраживања. Кандидат је у дисертацији правилно реферисао бројне научне и реферативне радове и показао је висок ниво познавања резултата истраживања у најважнијој класичној и савременој литератури из предметне области. Осим ранијих класичних радова које је било неопходно цитирати, већина

цитираних радова која се бави проблематиком фотоелектрохемијске конверзије енергије је из периода после 2010. г.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Полазне идеје и претпоставке подразумевале су успешно добијање наноцеви титан-диоксида електрохемијским методама. У том смислу испитана је електрохемијска анодна оксидација чистог титана у раствору на бази фосфорне киселине са додатком малих количина флуоридних јона. Добијени материјал је био окарактерисан EDS и SEM техником. Модификација добијеног материјала је вршена СИЛАР методом из раствора фери-нитрата у метанолу (као јонског прекурсора) а реакција у раствору натријум-хипохлорита (као реакционог раствора) за који се претпостављало да истовремено може формирати фери-хидроксид и дехидрирати добијени хидроксид у оксид. Анализа добијених материјала је била извршена XRD, EDS и FTIR техникама у циљу одређивања састава и структуре гвожђе-оксида. На основу ових резултата закључено је да је дошло до формирања ферихидрата хематитне структуре. Положај проводне зоне оба полупроводничка материјала је био одређен из вредности померања Фермијевог нивоа у зависности од јачине осветљености у раствору на бази натријум-сулфата. Вредности ширина енергетских баријера су биле одређене применом UV спектроскопије, а на основу одређених вредности положаја проводних и валентних зона полупроводника био је конструисан дијаграм енергетског процепа и дискутовани могући преноси наелектрисања у полупроводнику и електролиту, при осветљавању и у мраку. Коришћена је фотоелектрохемијска ћелија од плексигласа са прозором од кварцног стакла, које не апсорбује ултраљубичасто и видљиво зрачење. У циљу одређивања фотоактивности при оксидацији урее коришћене су класичне потенциодинамичке и стационарне електрохемијске методе мерења. Концентрација урее је варирана у опсегу од 5 до 30 g dm⁻³ што одговара концентрацији урее у људском и животињском урину. При испитивању фотоелектролизера као катода на којој се издвајао биоводоник коришћена је електрода од нерђајућег челика, док је при испитивању могућих карактеристика фотогоривне галванске ћелије коришћена катода од платине.

3.4. Применљивост остварених резултата

Истраживања у оквиру ове дисертације имају како фундаментални тако и практични аспект. По први пут је применом једноставне методе сукцесивне адсорпције и реакције, коришћењем раствора ипохлорита, успешно извршена модификација титан-диоксида у облику наноцеви гвожђе оксидом у форми хематита. Метода је веома брза и одиграва се на собној температури, за разлику од дуготрајних и скувих хидротермалних метода у аутоклаву које захтевају коришћење повишених температура. Примена овакве методе отвара широк спектар примењивости за модификацију титан-диоксида не само хематитом, него и низом других оксида и сулфида метала. Успостављена је једноставна метода карактеризације енергетске баријере полупроводника, при чему је ширина баријере одређена из UV спектроскопије диспергованих прахова полупроводника у дестилованој води, а положај проводне зоне полупроводника једноставним мерењем померања Фермијевих нивоа за различите јачине осветљености. На основу ова два мерења могуће је добити и положај валентне зоне полупроводника. Практични аспекти ове докторске дисертације се огледају и у примени модификованих анода при оксидацији урее, као веома раширене загађујуће органске материје, у фотоелектролизеру и фотогоривној галванској ћелији. За фотоелектролизер је показано да се уреа може користити при фотоелектрохемијском добијању биоводоника са много мањим напоном електролизе него коришћењем чистих анода од титан-диоксида или платине коју је неопходно користити у рН неутралним растворима електролита. Код фотогоривне галванске ћелије је показано да се симултано може добијати електрична енергија и вршити деградација

урее, као модел система различитих загађујућих органских материја. Концентрација урее је варирана у опсегу од 5 до 30 g dm⁻³ што одговара концентрацији урее у људском и животињском урину, као природном потенцијалном носиоцу енергије.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

У току израде докторске дисертације, кандидат Waleed Mohammed Omyun, мастер инжењер технологије, потпуно је оспособљен да самостално и критички направи литературни преглед, припреми и реализује експерименте, као и да анализира добијене резултате. Током израде докторске дисертације овладао је бројним електрохемијским техникама које се користе за карактеризацију и испитивање електрохемијски активних материјала за примену у фото-електрохемијским изворима енергије. Кандидат поседује све квалитете неопходне за научно-истраживачки рад и самосталну презентацију добијених резултата.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Истраживањима у оквиру ове докторске дисертације дат је вишеструко значајан научни допринос испитивању електрохемијског понашања наноцеви титан-диоксида модификованог гвожђе оксидом, као и у реакцијама симултане деградације урее, добијања електричне енергије и добијања биоводоника, при чему се може издвојити следеће.

Остварени научни доприноси дисертације су:

- Успешна модификација наноцеви титан-диоксида са гвожђе-оксидом у форми хематита, применом једноставне методе слојевите сукцесивне јонске адсорпције и реакције на собној температури.
- Померање апсорпције модификоване електроде из ултраљубичасте у видљиву област спектра.
- Повећана анодна фотоактивност модификоване електроде у односу на полазне наноцеви титан-диоксида у растворима са блиско неутралном вредношћу рН.
- Успешно симултано добијање биоводоника и оксидацију урее у фотоелектрохемијској ћелији типа електролизера, уз смањење специфичног утрошка електричне енергије у односу на класичне електролизере.
- Успешно симултано добијање електричне енергије и оксидације урее у фотоелектрохемијској ћелији типа горивног галванског спрега.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Применом методе сукцесивне јонске адсорпције и реакције остварена је модификација наноцеви титан-диоксида честицама гвожђе-оксида за које је различитим техникама показано да је хематит. Метода је веома брза и одиграва се на собној температури.

Показано је да се апсорпциони максимум из УВ области од 390 nm што одговара ширине енергетске баријере од 3.2 eV чистог титан-диоксида, модификацијом помера на 480 nm односно, ширина енергетске баријере на 2,6 eV, што одговара апсорпцији у видљивом делу спектра.

Показано је да се коришћењем модификоване електроде при анодној фотооксидацији електролита до кисеоника, може остварити електролиза уз добијање биоводоника при

смањењу специфичног утрошка електричне енергије за скоро 30% него при коришћењу чисте титан-диоксид аноде.

Такође, показано је да се при електрохемијској оксидацији урее, при којој се такође добија биоводоник, у фотоелектрохемијској ћелији напон електролизе смањује за скоро 25% у односу на чисту платину, као до сада најбољег електрокаталитичког материјала за близу рН неутралне растворе.

Показано је да фотоелектрохемијска горивна галванска ћелија која као гориво користи реакцију анодне оксидације урее и катодну реакцију редукције кисеоника из ваздуха може радити и у мраку и при осветљавању. При томе, напон отвореног кола био је 0,6 V, а радни напон од 0,4 до 0,2 V је добијен за опсеге густине струје од 25 до 150 mA m⁻². Максимална густина снаге за горивне ћелије је износила 22 mW m⁻² у мраку и 28 mW m⁻² у условима осветљености.

4.3. Верификација научних доприноса

Из докторске дисертације кандидата Waleed Mohammed Omymen су произашли један рад у врхунском међународном часопису (M21) и један рад у истакнутом међународном часопису (M22):

Списак објављених научних радова:

Рад у врхунском међународном часопису M21.

1. **Omymen Waleed M.**, Ebshish Ali S., Jugović Branimir Z., Trišović Tomislav Lj., Gvozdrenović Milica M., Grgur Branimir N., Photoelectrochemical behavior of TiO₂-NT's modified with SILAR deposited iron oxide, - *Electrochimica Acta*, Vol 203, pp. 136–143, 2016, (IF= 4.803) (ISSN 0013-4686)

Рад у истакнутом међународном часопису M22.

1. **Omymen Waleed M.**, Rogan Jelena R., Jugović Branimir Z., Gvozdrenović Milica M., Grgur Branimir N., Photo-assisted electrochemical oxidation of the urea onto TiO₂-nanotubes modified by hematite, - *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, no 10, pp. 990-997, 2017 (IF = 2.887) (ISSN 1319-6103).

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Комисија је, на основу свега изнетог, констатовала да докторска дисертација Waleed Mohammed Omymen, мастер инжењера технологије, под називом „**Фотоелектрохемијска ћелија на бази нанопевии титан-диоксида модификованих гвожђе оксидом (Photoelectrochemical cell based on titanium dioxide nanotubes modified by iron oxide)**“ представља оригиналан научни допринос у научној области Хемијско инжењерство, верификован кроз одговарајући број научних публикација.

Комисија је мишљења да докторска дисертација испуњава све законске, формалне и суштинске услове и критеријуме примењиване за вредновање докторских дисертација на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду. Сагледавајући квалитет обим и научни допринос приказаних резултата, Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да прихвати поднети Реферат и да га заједно са поднетом дисертацијом Waleed Mohammed Omymen, мастер инжењера

технологије, под називом „**Фотоелектрохемијска ћелија на бази нанотуби титан-диоксида модификованих гвожђе оксидом (Photoelectrochemical cell based on titanium dioxide nanotubes modified by iron oxide)**“ да на увид јавности у законски предвиђеном року и упуту на коначно усвајање Већу научних области Техничко-технолошких наука Универзитета у Београду.

У Београду, 23. 01. 2018. год.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
Др Бранимир Гргур, редовни професор
Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

.....
Др Милица Гвозденовић, ванредни професор
Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

.....
Др Бранимир Југовић, научни саветник
Институт техничких наука,
Српска академије наука и уметности, Београд,