

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**

**Предмет:** Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата **Ali Hussien Al-Eggiely**, мастер инжењера технологије

Одлуком бр. 35/381 од 26.10.2017. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Ali Hussien Al-Eggiely, мастер инжењера технологије, под насловом

**Могућност примене система полипирол-цинк као акумулатора у морској води**  
**(Possible application of the polypyrrole-zinc system as a sea-water battery)**

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 Ali Hussien Al-Eggiely, мастер инжењер технологије, уписао је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду школске 2014/2015. године.

**14.03.2017.** Kandidat Ali Hussien Al-Eggiely, мастер инжењер технологије, предложио је тему докторске дисертације под називом „Могућност примене система полипирол-цинк као акумулатора у морској води (Possible application of the polypyrrole-zinc system as a sea-water battery)“

**20.04.2017.** На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, донета је Одлука број 35/109 о именовању чланова Комисије за подобности теме и кандидата Ali Hussien Al-Eggiely, мастер инжењера технологије, под називом „Могућност примене система полипирол-цинк као акумулатора у морској води (Possible application of the polypyrrole-zinc system as a sea-water battery)“.

**01.06.2017.** На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, донета је Одлука број 35/190 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата, Ali Hussien Al-Eggiely, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације под називом „Могућност примене система полипирол-цинк као акумулатора у морској води (Possible application of the polypyrrole-zinc system as a sea-water battery)“, 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 61206-2714/2-17 којом се даје сагласност на предлог теме докторске

дисертације кандидата Ali Hussien Al-Eggiely, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације под називом „Могућност примене система полипирол-цинк као акумулатора у морској води (Possible application of the polypyrrole-zinc system as a sea-water battery)“

**26.10.2017.** На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, донета је Одлука број 35/381 о именовану чланова Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Ali Hussien Al-Eggiely, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације под називом „Могућност примене система полипирол-цинк као акумулатора у морској води (Possible application of the polypyrrole-zinc system as a sea-water battery)“

## 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 сада је публиковао 108 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

Ali Hussien Al-Eggiely, мастер инжењер технологије, рођен је 27.10.1979. године у месту Souq Alkhamees, Libya. Дипломирао је на департману за хемијско инжењерство школске 2001/2002. године на Al-Mergheb, University, Alkhums, Libya. Мастер студије успешно је завршио 2006. године на, Department of Chemical Engineering, National University of Malaysia, Malaysia. Диплома му је призната одлуком надлежног тела Универзитета у Београду, бр. 06-611302-2564/3-14 од 02.07.2014. године. Током периода од 2006. до 2012. године радио је као помоћни предавач на Al-Mergheb University, Libya. Школске 2014/2015. године уписао је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, одсек за Хемијско инжењерство.

## **2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ**

### 2.1. Садржај дисертације

Текст докторске дисертације Ali Hussien Al-Eggiely, мастер инжењера технологије, написан је на енглеском језику, на 110 страна, садржи 84 слике, 30 једначина, 3 табеле и 127 литературних 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 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* је размотрена проблематика напајања аутономних плутајућих бова електрохемијским изворима енергије, које се данас све више користе за праћење квалитета

приобалних морских вода и представљају веома значајан аспект у очувању животне средине и праћењу климатских промена. Указано је да се данас за обезбеђивање електричне енергије користи уобичајена комбинација, веома скувих и тешких, фотонапонских претварача и литијум-јон акумулатора. Међутим, због честих неповољних временских услова (облачност, магла и сл.) као и немогућности пуњења акумулатора током ноћи, често долази до нестанка напајања. Као делимична алтернатива оваквом виду напајања предложени су системи метал-ваздух при чему би морска вода са раствореним кисеоником из ваздуха представљала катодни активни материјал. Као потенцијални каталитички катодни материјал предложена је употреба полипирила који поседује електроактивност у неутралним рН вредностима раствора и има способност реверзибилне инсертације (доповања) хлоридних јона.

У поглављу *Теоријски део* на основу детаљног литературног прегледа разматрани су данас коришћени електрохемијски системи за напајање различитих уређаја у морској води. Закључено је да до сада по електрохемијским и електричним карактеристикама системи на бази магнезијума и бакар или сребро-хлорида који се активирају морском водом омогућавају добро, али веома краткотрајно напајање (реда неколико часова). Као алтернатива предложена је употреба метал-ваздух елемената, чији су принципи рада детаљно разматрани. Разматране су електрохемијске карактеристике различитих метала који би представљали анодни електроактивни материјал. Закључено је да су магнезијум, алуминијум и цинк метали од избора, али да услед велике брзине корозије магнезијума и пасивације алуминијума, једино би цинк могао да задовољи потребне критеријуме. Такође, разматрана је кинетика реакције редукције кисеоника у морској води. Дата је растворљивост кисеоника у морској води у зависности од температуре и дубине. Указано је на недостатак метал-ваздух система код којих катода ради у трофазном систему чврсто-течно-гасовито. Наиме, остваривање контакта типичних угљеничних катодних материјала са гасном фазом - ваздухом, при неповољним временским условима често је отежано, што за последицу има пресанак рада. Као алтернатива класичним катодним материјалима, предложена је употреба проводног полимера – полипирила, који има способност редукције кисеоника и реверзибилно пуњење и пражњење хлоридним анјонима. Дат је детаљан преглед радова који су се бавили овом проблематиком. Истакнуто је да се редукција кисеоника на полипиролу одиграва углавном до водоник-пероксида који као благо оксидационо средство може оксидисати полипирол и повратити му почетне карактеристике. Дат је преглед литературе о феномену интеракције кисеоника са полипиролом, као и краћи опис синтезе и механизма синтезе полипирила.

У *Експерименталном делу* приказани су поступци добијања електроодних материјала на бази полипирила. У том смислу, дати су услови електрохемијске синтезе полипирила која се одвијала при галваностатским условима из раствора на бази хлороводоничне киселине, на равној графитној електроди и електроди од графитног филца развијене површине. Дати су састави електролита и раствора коришћених за синтезу и карактеризацију и укратко описане ћелије и инструментација коришћена у експерименталном раду. Наведен је и инструмент и процедуре коришћене при UV анализама електроактивних материјала.

У поглављу *Резултати и дискусија* испитивана је реакција електрохемијске синтезе полипирила из раствора хлороводоничне киселине и мономера пирила на равној графитној електроди. Користећи методу цикличне волтаметрије и UV-видљиву спектроскопију, показано је да је полипирол у поларон стању са степеном доповања од 0,25 (један хлоридни анјон на четири мономера пирила). Еколошки прихватљива ћелија са регенеративном катодом од полипирила и цинком као анодом испитана је у 3% раствору натријум-хлорида, који је симулирао морску воду. Установљено је да ћелија може да ради при различитим режимима пуњења и пражњења. Полипирол се може реоксидовати (доповати) са хлоридним анјонима коришћењем раствореног кисеоника, чији производ реакције водоник-пероксид може реоксидовати полипирол. На тај начин, након и током пражњења, регенерација капацитета се може постићи коришћењем морске воде као електролита. Током пражњења са ниским струјама постиже се деликатна равнотежа између дифузионо контролисаног доповања и хемијске оксидације полипирила (доповање) произведеним водоник-пероксидом, стварајући стабилни

плато напона од  $\sim 1$  V. При режиму благог пражњења остварене су вредности специфичних струја  $10\text{-}20 \text{ mA g}^{-1}$ , а при брзом пражњењу до  $2 \text{ A g}^{-1}$ , при чему је доминантна реакција дедоповање. За брза пражњења достигнута је велика вредност специфичне снаге у распону од  $200$  до  $300 \text{ mW g}^{-1}$ , али су вредности специфичне енергије релативно ниске од  $\sim 5$  до  $30 \text{ mWh g}^{-1}$ . Специфична снага при ниској и средњој брзини пражњења је око  $10$  до  $30 \text{ mW g}^{-1}$ , са много већом специфичном енергијом  $\sim 200 \text{ mWh g}^{-1}$  и капацитетом пражњења изнад  $200 \text{ mAh g}^{-1}$ . Из ових резултата закључено је да је благо пражњење високог капацитета погодно за константан рад, на пример, током сензорског прикупљања података, а брзо пражњење током мода радио-преноса података. Овакав систем се може веома брзо напунити и спољашњим напајањем, као што је минијатурна Si-фотонапонска ћелија, и испразнити са специфичним струјама од  $300$  до  $2000 \text{ mA g}^{-1}$ . На основу ових налаза, предложено је да се регенеративна ћелија Zn | PPy -ваздух може применити као еколошки прихватљив електрохемијски извор електричне енергије у морској води као електролитом, а да таква ћелија може радити при дугорочном напајању плутајућих бова у два режима. У режиму благог пражњења за прикупљање података, и при брзом пражњењу за пренос прикупљених података. С обзиром да се електрода од полипирила празни у условима дифузионих ограничења у чврстој фази, погодно је користити што тађе филмове полипирила. Из тог разлога, испитана је и великоповршинска електрода од графитног филца модификована полипиролом. Оваква електрода поседује побољшане карактеристике пражњења, у поређењу са равном графитном електродом, у ћелији базираној на морској води. У условима благог мешања ваздухом ћелија може радити са константном струјом пражњења од  $\sim 30 \text{ mA g}^{-1}$  у трајању од најмање  $50 \text{ h}$ , при напону изнад  $1 \text{ V}$ . У условима импулсног пражњења - реоксидационог пуњења, ћелија може испоручити специфичне струје у опсегу од  $\sim 0.1$  до  $1 \text{ A g}^{-1}$  са просечним напонам изнад  $0.85 \text{ V}$ , током значајног временског периода, дужег од  $100 \text{ h}$ . Специфични капацитет пражњења који је добијен у овом раду за истражена времена износио је неколико  $\text{Ah g}^{-1}$ , што указује на то да таква ћелија са одговарајућом масом аноде од цинка потенцијално може бити сматрана, као најмање секундарни извори енергије плутајућих бова, у комбинацији са мањом Li-полимер батеријом и малим фотонапонским панелом. Предложено је да се релативно ниски просечни напон пражњења може повећати серијским повезивањем три ћелије ( $2,5\text{-}3 \text{ V}$ ) или помоћу једноставних минијатурних DC-DC напонских конвертора, попут LT3525-3 V; LTC3525-3.3 V; LTC3525-5 V.

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

У поглављу *Литература* наводи све литературне податке који су коришћени за писање ове докторске дисертације.

### 3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

#### 3.1. Савременост и оригиналност

Праћење квалитета приобалних морских вода данас све више представља веома значајан аспект у очувању животне средине и праћењу климатских промена. За мониторинг се користе различите плутајуће бове које су опремљене већим бројем сензора у зависности који се параметри прате. Читав систем прикупљања, складиштења и одашиљања информација се контролише централном процесорском јединицом (CPU) или микроконтролером који ради у импулсном режиму. Током рада CPU је  $80\%$  времена у стању мировања, при чему се континуирано троши значајна количина електричне енергије. Сви ови системи се напајају електричном енергијом, која се мора посебно обезбедити применом акумулаторских система. Данас је за обезбеђивање електричне енергије уобичајена комбинација, веома скупих и тешких, фотонапонских претварача и литијумских акумулатора. Међутим, због честих неповољних временских услова (облачност, магла и сл) као и немогућности пуњења

акумулатора током ноћи, често долази до нестанка напајања. Претрагом литературе је установљено је да данас не постоји поуздан извор електричног напајања који би дуготрајно могао да ради и у потпуности или делимично, као секундарни извор напајања, замени наведене системе. У дисертацији је закључено да полипирол, поседује способност реверзибилног доповања-дедповања анјонима, односно пуњења-пражњења и представља један од примера еколошког материјала за примену у новим типовима секундарних извора електричне енергије. У неколико ранијих радова само је примећено да се полипирол, након дедповања (пражњења) може спонтано доповати (самопунити или реоксидовати) у реакцији са молекуларним кисеоником као оксидационим средством. Ова занемарена чињеница је искоришћена на веома оригиналан начин да би се у раду испитала могућност константног пуњења полипирола у реакцији са раствореним кисеоником из морске воде, чије се концентрације крећу од 5 до 12 mg dm<sup>-3</sup> у зависности од температуре. Овакав систем је био разматран као могући извор електричне енергије електронских и електричних компоненти плутајућих бова за мониторинг животне средине у морској води. У режиму импулсног пражњења-самопуњења остварен је специфични капацитет од скоро 7 Ah g<sup>-1</sup> што превазилази капацитете већине познатих електрохемијских извора електричне енергије. Детаљан преглед литературе потврђује да су приказане полазне хипотезе и планирано истраживање оваквог типа електрохемијског извора електричне енергије у тренду са глобалним и савременим активностима у науци.

### 3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Списак литературе садржи 127 библиографских јединица које су коришћене у изради дисертације. Литература је релевантна за предмет и циљеве истраживања. Кандидат је у дисертацији правилно реферисао бројне научне радове и монографије 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 електрохемијских извора електричне енергије типа метал-ваздух или метал-електропроводни полимер је након 2005. године.

### 3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Полипирол је био синтетисан галваностатском електрохемијском техником из раствора на бази хлороводоничне киселине, на графитној електроди, са различитим количинама наелектрисања у циљу испитивања утицаја дебљине полипирола на реакцију реоксидације раствореним кисеоником. Оксидационо стање полипирола је било испитано применом UV спектроскопије. Овако синтетисане електроде су биле окарактерисане методом цикличне волтаметрије, у циљу одређивања зависности степена доповања (оксидације) од потенцијала. Ова метода је била искоришћена и у циљу испитивања могуће деградације полипирола при анодној поларизацији. Електроде са различитим дебљинама полипирола су биле подвргнуте континуираном пражњењу и самопуњењу (реоксидацији), што је послужило за избор оптималне дебљине електрода. Одређена је зависност капацитета полипирола при различитим континуираним и импулсним режимима пражњења (са константном отпорношћу), и времена самопуњења (реоксидације), као и струјно напонске карактеристике укупне цинк-полипирол-ваздух ћелије. Електрода од цинка је, такође, била окарактерисана стандардним електрохемијским техникама, у циљу одређивања анодних и катодних поларизационих кривих, као и густине струје корозије. Велики значај представља стабилност овог система током дужег времена рада, те је она испитивана дуготрајним циклусирањем применом галваностатске методе. Такође, испитан је и ефекат форсираног режима пуњења ћелије применом минијатурне фотонапонске ћелије на бази силицијума. На основу добијених резултата са равном електродом, полипирол је синтетисан на великоповршинској електроди од графитног филца и испитан је рад укупне реалне ћелије током дуготрајног импулсног и

континуираног пражњења и самопуњења. Предложена је електроничка конфигурација којом се на релативно једноставан начин може повећати напон једне ћелије на напон потребан за напајање електронских компоненти плутајућих бова.

### 3.4. Применљивост остварених резултата

Резултати изложени у овој тези о карактеристикама самопуњиве цинк – полипирол-ваздух ћелије имају значајан потенцијал реалне практичне примене. Остварени напон пражњења близак 1 V, специфичне струје пражњења у опсегу од  $\sim 0.01 \text{ A g}^{-1}$  до  $2 \text{ A g}^{-1}$ , изузетно висок капацитет пражњења и могућност дуготрајног рада, већ у овој фази се могу разматрати као могући секундарни извор електричне енергије електронских и електричних компоненти плутајућих бова за мониторинг животне средине у морској води. Тиме би се знатно смањили потребни инсталирани капацитети примарних извора напајања на бази фотонапонских система и литијумских акумулатора. Поред ове циљне примене, оваква ћелија би се могла применити и као основни извор електричне енергије, код светлосне сигналне расвете у мору и код сигналне расвете појасева за спасавање. Поред практичне примене, резултати произашли из ове дисертацију имају и фундаментални значај у виду објашњења и давања механизма, до сада мало и неадекватно третиране, интеракције проводних полимера и кисеоника. Ови резултати се могу применити и на објашњење добрих карактеристика које електропроводни полимери показују у активној заштити метала од корозије.

### 3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

У току израде докторске дисертације, кандидат Ali Hussien Al-Eggiely, 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 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

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације дала су значајан научни допринос у испитивању понашања самопуњиве катоде на бази полипирила у морској води, такође, и укупне ћелије, са анодом од цинка.

Очекивани резултати дисертације су:

- Могућност самопуњења полипирила током и након пражњења у реакцији са раствореним кисеоником из морске воде, као и давање реакционог механизма.
- Напон ћелије цинк-полипирол акумулатора током пражњења близак 1 V.
- Пражњење акумулатора константним струјама мале јачине током дугог временског периода уз одавање знатне специфичне енергије.
- Пражњење акумулатора импулсним струјама високе јачине током краћег временског периода уз одавање знатне специфичне снаге.
- Омогућавање дуготрајности рада ћелије цинк-полипирол у континуираним и импулсним режимима пражњења, чиме би се овакав систем потенцијално могао

применити као извор напајања електронских и електричних компоненти плутајућих бова за мониторинг животне средине у морској води.

#### 4.2. Критичка анализа резултата истраживања

У дисертацији је на основу бројних анализа предложено да се током пражњења полипирола у електролиту, у коме је присутан растворени кисеоник, симултано одигравају две реакције: дедоповање полипирола и редукција кисеоника. Редукција кисеоника се одиграва уз двоелектронску измену до водоник-пероксида, који може хемијски оксидисати дедоповане делове ланца полипирола. При благим режимима пражњења уз мале струје остварује се деликатан баланс између брзина реакција дедоповања и хемијског доповања, тако да се систем налази у стању стабилне равнотеже која се огледа у константности напона пражњења ћелије блиске 1 V. Током оваквог начина рада добијене су константне струје пражњења у опсегу од 10 до 30 mA g<sup>-1</sup> и специфичне енергије изнад 200 mWh g<sup>-1</sup>, током дугог временског периода које су више него довољне за напајање различитих сензора и CPU јединице у стању мировања. Током континуираног пражњења форсираним режимима, систем може одати струје и до 2 A g<sup>-1</sup> као и велике вредности специфичне снаге у распону од 200 до 300 mW g<sup>-1</sup>, што је довољно за напајања преносне радио јединице. Време трајања оваквог режима пражњења је реда неколико десетина минута, нако чега ћелија може спонтано да регенерише капацитет у интеракцији са раствореним молекуларним кисеоником. Ћелија поседује способност и импулсног пражњења различитим струјама и регенеративног пуњења у стању мировања, а однос времена пражњења и самопуњења може варирати у широким границама, од неколико секунди до неколико минута. У овом начину рада, остварена су времена пражњења од преко 100 h, без погоршавања електричних карактеристика. У таквом режиму импулсног пражњења-самопуњења остварен је специфични капацитет од скоро 7 Ah g<sup>-1</sup>, што превазилази капацитете већине познатих електрохемијских извора електричне енергије.

#### 4.3. Верификација научних доприноса

Кандидат **Ali Hussien Al-Eggiely** је до сада коаутор једног рада у истакнутом међународном часопису (M22) и аутор рада у међународном часопису (M23).

##### **Истакнути међународни часопис M22.**

**1. Al-Eggiely Ali H.,** Alguail Alsadek A., Gvozdrenović Milica M, Jugović Branimir Z., Grgur Branimir N., Seawater Zinc/Polypyrrole-air Cell Possessing Multifunctional Charge-Discharge Characteristics, - *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, pp. 2769–2777, 2017 (IF= **2.316**) (ISSN: 1432-8488)

##### **Међународни часопис, M23.**

**1. Al-Eggiely Ali .H.,** Alguail Alsadek A., Gvozdrenović Milica .M., Jugović Branimir Z., Grgur Branimir N., Zinc Polypyrrole-Air Sea Water Battery, - *International Journal of the Electrochemical Science*, vol. 11, pp. 10270 – 10277, 2016. (IF= **1.469**) (ISSN 1452-3981)

## 5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу свега напред изнетог Комисија сматра да докторска дисертација Ali Hussien Al-Eggiely, мастер инжењера технологије, под насловом “**Могућност примене система полипирол-цинк као акумулатора у морској води (Possible application of the polypyrrole-zinc system as a sea-water battery)**” представља значајан и оригиналан научни допринос у области Технолошког инжењерства, ужа област Хемијско инжењерство, што је потврђено објављивањем радова у водећим међународним часописима.

Имајући у виду квалитет, обим и научни допринос постигнутих резултата, Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да прихвати овај Реферат и да га заједно са поднетом дисертацијом Ali Hussien Al-Eggiely, мастер инжењера технологије, под насловом “Могућност примене система полипирол-цинк као акумулатора у морској води (Possible application of the polypyrrole-zinc system as a sea-water battery)” изложи на увид јавности у законски предвиђеном року и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду, те да након завршетка ове процедуре, позове кандидата на усмену одбрану дисертације.

У Београду, 07. 11. 2017. 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 Небојша Николић, научни саветник  
Универзитет у Београду,  
Институт за хемију технологију и металургију