

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

На III редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 10.3.2022. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације мастер физикохемичара Марка Бошковића, под насловом:

**„Развој, физикохемијска карактеризација и оптимизација самонапајајућег електрохемијског сензора влажности ваздуха на бази танкослојног алуминијума“.**

Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа са IX редовне седнице од 14.06.2021. године. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници одржаној 24.06.2021. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације.

На основу прегледа и анализе докторске дисертације кандидата, комисија подноси Наставно-научном већу следећи

### ИЗВЕШТАЈ

#### А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Марка Бошковића написана је на 96 страна куцаног текста према Упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду и садржи следеће делове: насловне странице на српском и енглеском језику (2 стране), страницу са информацијама о менторима и члановима комисије (1 страна), захвалницу (1 страна), странице са подацима о докторској дисертацији на српском и енглеском језику (2 стране), садржај (3 стране). Текст рада по поглављима је подељен на **Мотивацију** (1 страна), **Теоријски увод** (20 страна), **Самонапајајући сензори и пратећи преглед литературе** (5 страна), **Алуминијум-ваздух батерије** (6 страна), **Циљ рада** (1 страна), **Експериментални део** (12 страна), **Резултати и дискусија** (22 стране), **Упоредна анализа карактеристика развијеног сензора са потпуно самонапајајућим сензорима пронађеним у литератури** (1 страна), **Закључак** (1 страна) и **Литература** (14 страна, 231 навод). Кандидат је уз текст дисертације приложио Биографију (1 страна) и изјаве прописане од стране Универзитета (4 стране). Дисертација садржи укупно 61 слику и 11 табела, од којих 40 слика и 7 табела приказују истраживања кандидата.

У поглављу **Мотивација** је разматран утицај тренутно коришћених начина производње и потрошње енергије на животну средину. Приказана је предност употребе самонапајајућих сензора у односу на традиционалне сензоре.

У поглављу **Теоријски део** је дат преглед основних физикохемијских особина воде и њен значај за живи свет. Дата је дефиниција влажности ваздуха и основних величина којима се она квантитативно изражава. Описан је значај контроле и праћења влажности ваздуха. У овом поглављу је приказана и дефиниција основних величина на пољу развоја и примене сензора. Представљен је концепт Интернета ствари, као главно подручје примене самонапајајућих сензора. У последњем делу поглавља је дат приказ традиционалних сензора влажности ваздуха и опис њиховог принципа рада. Разматран је значај праћења дисања и физикохемијских појава које омогућавају његово праћење.

У поглављу **Самонапајајући сензори и пратећи преглед литературе** приказана су досадашња достигнућа на пољу самонапајајућих сензора, при чему су сензори разврстани на основу физичкохемијског принципа на којем се заснива њихов рад (пиезоелектрични, трибоелектрични, електромагнетни и радиофреквентни генератори и сензори засновани на хидронапонском ефекту). У последњем делу поглавља је дато поређење сензора влажности ваздуха приказаних у литератури, на основу времена одзива и опоравка сигнала.

У поглављу **Алуминијум-ваздух батерије** су дати основни принципи метал-ваздух батерија, са фокусом на алуминијум-ваздух батерије. Приказани су проблеми који се јављају у овим системима (електрохемијска корозија и пасивизација), начини за њихово превазилажење, као и методе за њихову физичкохемијску карактеризацију.

У поглављу **Циљ рада** приказана је основна идеја докторске дисертације. Дат је приказ физичкохемијских процеса на којима се заснива механизам детекције водене паре развијеног сензора. Наведени су кључни доприноси дисертације у поређењу са достигнућима на пољу сензора влажности ваздуха која су приказана у доступној литератури.

У поглављу **Експериментални део** је дат приказ дизајниране структуре са назначеним геометријским параметрима од интереса, а затим детаљан опис процеса који су коришћени за израду сензора. Описан је и експеримент у којем је извршен процес активације површине сензора. Затим су приказани уређаји, експерименталне поставке и експериментални услови коришћени приликом карактеризације сензора, као и приликом његовог тестирања као уређаја за мерење релативне влажности ваздуха и као уређаја за праћење дисања. У последњем делу овог поглавља је дат опис експеримената у којима је испитиван утицај радиофреквентне енергије на вредност напона сензора.

У поглављу **Резултати и дискусија** су приказане фотографије израђеног сензора. Затим су приказани резултати активације површине сензора и дискутовани су процеси који се притом догађају. У наставку су приказани резултати карактеризације сензора оптичком микроскопијом, скенирајућом електронском микроскопијом, микроскопијом атомских сила, дифракцијом рендгенског зрачења, електрохемијском импедансном спектроскопијом, инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом и теоријом функционала густине. Након тога су приказани резултати експеримената у којима је сензор тестиран као уређај за праћење дисања и као уређај за мерење релативне влажности ваздуха. Дата су и теоријска разматрања и резултати симулација на основу којих је установљена конкретна електрохемијска реакција која се одиграва приликом детекције водене паре. У последњем делу поглавља приказани су резултати експеримената у којима је испитиван утицај радиофреквентне енергије на вредност напона сензора. Показано је да сигнал сензора највероватније потиче од спреге електрохемијског сигнала и радиофреквентне енергије.

У поглављу **Упоредна анализа карактеристика развијеног сензора са потпуно самонапајајућим сензорима пронађеним у литератури** је приказано поређење развијеног сензора са потпуно самонапајајућим сензорима који су описани у доступној литератури.

У поглављу **Закључак** сумирани су резултати ове докторске дисертације.

У поглављу **Литература** наведене су референце према редоследу појављивања у тексту.

## **Б. Опис резултата дисертације**

Резултат ове докторске дисертације је потпуно нови тип сензора влажности ваздуха. Резултати дисертације су иновативни посматрано са два аспекта.

Механизам рада сензора је сличан механизму рада метал-ваздух батерија, што до сада није коришћено у сврхе израде сензора влажности ваздуха. Механизам рада се заснива на електрохемијској реакцији алуминијума и воде, чиме се генерише електрична струја пропорционална локалној влажности ваздуха.

Чињеница да се електрична струја производи у интеракцији воде и алуминијума сврстава развијени сензор у потпуно самонапајајуће сензоре (енг. *full self-powered*). С обзиром да сензору није потребно довести напајање или мењати батерије, могућа је његова примена као носивог, бежичног сензора и укључивање у Интернет ствари.

Значајан допринос дисертације је и реализација галванског елемента код којег се на обе електроде могу одигравати и оксидациона и редукциона реакција, што има двојаке последице. С обзиром да су обе електроде израђене од истог материјала, катода и анода нису дизајном дефинисане. Која електрода ће имати улогу катоде (аноде) зависи од концентрације адсорбоване воде. С обзиром да је адсорпција статистички процес, улога електрода се може мењати током времена, што се испољава као промена поларитета. Друга последица чињенице да су обе електроде израђене од алуминијума је ефикаснија искоришћеност материјала, јер обе електроде учествују у реакцији са воденом паром.

Сензор је израђен коришћењем фотолитографског процеса, комплементарног са планарним технологијама полупроводника.

У дисертацији је приказан иновативан и једноставан начин за активацију алуминијума, применом једносмерне струје.

Физикохемијским методама карактеризације су одређене морфолошке и топографске особине материјала.

Електрохемијским мерењима је одређено еквивалентно коло сензора и добијен је увид у механизам детекције водене паре.

Електричним мерењима је анализиран утицај електромагнетних и радиофреквентних сметњи на квалитет мерења. Приказан је начин на који се процес мерења може оптимизовати, у смислу постизања мерења са бољим односом сигнал-шум. Показано је и да је утицај електромагнетних интерференција на вредност напона занемарљив.

Функционалност развијеног уређаја тестирана је у експерименту у којем је сензор коришћен за праћење дисања добровољца. Експерименти су показали да је одзив сензора поновљив, са високом временском резолуцијом и са задовољавајућим односом сигнал-шум. Проверена је и применљивост сензора као уређаја за мерење релативне влажности ваздуха. Закључено је да се сензор са полупроводничким исправљачем може користити за мерење релативне влажности ваздуха у опсегу од 30 % до 70 %, при чему сигнал највероватније потиче од спреге електрохемијске и радиофреквентне енергије. Закључено је и да вредност напона зависи од локалне температуре, услед промене адсорпционе равнотеже.

Предност развијеног сензора у односу на сензоре пронађене у литератури која се бави овом тематиком је знатно бржи одзив. Поред тога, димензије сензора су мале (реда величине 1 mm<sup>2</sup>).

## **В. Упоредна анализа резултата дисертације са подацима из литературе**

Контролисање и праћење влажности ваздуха је од изузетне важности у савременом свету. Сензори влажности ваздуха се могу пронаћи у готово свим гранама индустрије,

пољопривреди, метеорологији, науци и техници, као и у медицини, где се користе и за надгледање дисања. С обзиром на изузетно широко подручје примене сензора влажности ваздуха, до сада је развијен велики број ових уређаја, заснованих на различитим физичким и хемијским процесима (механички, електрични, оптички, масено-осетљиви). Међутим, пажња великог броја истраживача је и даље окренута ка њиховом усавршавању и развоју [1]. Поред уобичајених захтева које сензори треба да испуне, у последње две деценије појављује се и захтев за развој уређаја који могу да функционишу без спољашњег напајања. Активно разматрање самонапајајућих сензора као конкурентних уређаја традиционалним сензорима почело је 2006. године [2]. У том периоду је, као последица сазнања о ограниченим количинама фосилних горива и њиховом штетном утицају на животну средину, дошло до повећаног интересовања за развијање система који се могу користити за сакупљање енергије (енг. *Energy harvesting*). Ови уређаји су у литератури познати под називом самонапајајући сензори (енг. *Self-powered sensors*), при чему се овај термин односи на сензор и на додатни уређај који служи за сакупљање енергије [3].

Када су у питању сензори, обновљиви извори енергије нису први избор за извор напајања. Наиме, сензори се често примењују у условима у којима обновљиви извори енергије нису доступни. Због тога се напајање сензора у највећем броју случајева врши конверзијом механичке енергије у електричну, коришћењем трибоелектричних, пиезоелектричних и електромагнетних генератора [4]. С обзиром да постоји корелација између електричне струје генерисане наведеним генераторима и локалне влажности ваздуха, њима је могуће извршити и директно мерење влажности ваздуха. Међутим, с обзиром да је електрична струја директно пропорционална фреквенцији и амплитуди побудних вибрација, неопходно је да ове величине буду константне током мерења. У супротном се не може извршити тачно мерење. С обзиром да се у реалним условима јављају вибрације променљиве амплитуде и фреквенције, директно мерење влажности ваздуха овим уређајима је доведено у питање [5].

Осим наведених, постоји и мања група сензора за чије функционисање није потребан додатни уређај за сакупљање енергије, већ се енергија генерише услед интеракције материјала сензора и анализата. Ови уређаји су у литератури познати под називом потпуно самонапајајући сензори (енг. *Full self-powered sensors*) [6]. Механизам рада потпуно самонапајајућих сензора пронађених у литератури је заснован на хидронапонском ефекту, односно на интеракцији воде и наноматеријала (као што је графен) [7-9].

С обзиром да за функционисање развијеног уређаја није потребно спољашње напајање, оправдано је поредити његове карактеристике са сензорима који припадају истој групи, то јест са потпуно самонапајајућим сензорима. У литератури су пронађена 3 уређаја који припадају овој групи.

Ју Сјао (Yu Xiao) и сарадници су развили потпуно самонапајајући сензор влажности ваздуха израђен од нано жица титанијум диоксида. Принцип рада овог сензора заснива се на чињеници да је површина нано жица титанијум диоксида негативно наелектрисана. Услед истоименог наелектрисања, дифузија хидроксилне групе ће, за разлику од дифузије протона, бити инхибирана, тако да ће се јавити одређена разлика потенцијала. Овим сензором се може мерити релативна влажност ваздуха у опсегу од 30 % до 75 %, уз време одзива и опоравка од 3,6 s, односно 14 s. Сензор се не може користити на температурама изнад 40 °C [7].

Даоци Шен (Daozhi Shen) и сарадници су развили самонапајајући сензор израђен од нано жица титанијум диоксида на поли (етилен терефталату). Аутори су показали да је напонски одзив уређаја пропорционалан количини водене паре у околном ваздуху, у

опсегу релативне влажности ваздуха између 20 % и 90 %, при чему температура мора бити нижа од 40 °C. Време одзива и опоравка сигнала су 4,5 s, односно 8 s, редом [8].

Јасин Хуанг (Jasin Huang) и сарадници су развили хидронапонски наногенератор заснован на квантним тачкама графена (монослој графена нанометарских латералних димензија). Аутори су показали да се уређај може користити за мерење релативне влажности ваздуха у опсегу од 70 % до 30 %. Време одзива и опоравка сигнала, као и утицај температуре на вредност напона нису приказани [9].

Мерне карактеристике развијеног сензора, као што су мерни опсег, брзина одзива и опоравка сигнала, радна температура и вредност мереног сигнала су упоредиве са карактеристикама приказаних самонапајајућих сензора [7-9].

Предности развијеног сензора у односу на остале самонапајајуће су брзина одзива и опоравка сигнала. Њихове вредности су 10 и 50 ms, редом. Код осталих наведених потпуно самонапајајућих сензора, барем једна временска карактеристика је изнад 8 s.

Овај резултат показује да је развијени сензор једини из групе потпуно самонапајајућих сензора који се може користити за праћење дисања.

Што се тиче опсега мерења релативне влажности ваздуха, развијени сензор је функционалан између 30 % и 70 %, на температурама испод 40 °C.

## Референце:

- [1] G. Hassan, M. Sajid, C. Choi, "Highly sensitive and full range detectable humidity sensor using PEDOT:PSS, methyl red and graphene oxide materials", *Scientific reports*, vol 9, p 15227, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51712-w>
- [2] Z. L. Wang and J. Song, "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays", *Science*, vol. 312, no. 5771, pp. 242–246, 2006. <https://doi:10.1126/science.1124005>
- [3] H. Wang, A. Jasim, and X. Chen, "Energy harvesting technologies in roadway and bridge for different applications – A comprehensive review", *Applied Energy*, vol. 212, pp. 1083–1094, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.12.125>.
- [4] N. Sezer and M. Koç, "A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting", *Nano Energy*, vol. 80, p 105567, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105567>
- [5] M. Ma, Q. Liao, G. Zhang, Z. Zhang, Q. Liang, and Y. Zhang, "Self-Recovering Triboelectric Nanogenerator as Active Multifunctional Sensors", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 41, pp. 6489–6494, 2015. <https://doi.org/10.1002/adfm.201503180>
- [6] A. Rahimi, Ö. Zorlu, A. Muhtaroglu, and H. Kulah, "Fully Self-Powered Electromagnetic Energy Harvesting System With Highly Efficient Dual Rail Output", *IEEE Sens. J.*, vol. 12, no. 6, pp. 2287–2298, 2012. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2011.2177967>
- [7] Y. Xiao *et al.*, "Self-powered, flexible and remote-controlled breath monitor based on TiO<sub>2</sub> nanowire networks", *Nanotechnology*, vol. 30, 2019. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab1b93>
- [8] D. Shen, M. Xiao, G. Zou, L. Liu, W. W. Duley, and Y. N. Zhou, "Self-Powered Wearable Electronics Based on Moisture Enabled Electricity Generation", *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 18, p. 1705925, 2018. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201705925>.
- [9] Y. Huang, H. Cheng, G. Shi, and L. Qu, "Highly Efficient Moisture-Triggered Nanogenerator Based on Graphene Quantum Dots", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 44, pp. 38170–38175, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b12542>

## Г. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

Из резултата докторске дисертације кандидата објављена су два рада:

У међународном часопису изузетних вредности (M21a):

1. **Marko V Bošković**, Milija Sarajlić, Miloš Frantlović, Milče M Smiljanić, Danijela V Randjelović, Katarina Cvetanović Zobenica, Dana Vasiljević Radović, „Aluminum-based self-powered hyper-fast miniaturized sensor for breath humidity detection“, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 321 (2020) 128635. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128635>

У врхунском међународном часопису (M21)

2. **Marko V. Bošković**, Biljana Šljukić, Dana Vasiljević Radović, Katarina Radulović, Milena Rašljić Rafajilović, Miloš Frantlović, Milija Sarajlić, “Full-Self-Powered Humidity Sensor Based on Electrochemical Aluminum–Water Reaction”, *Sensors* 2021, 21, 3486. <https://doi.org/10.3390/s21103486>

## Д. Провера оригиналности докторске дисертације

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Развој, физикохемијска карактеризација и оптимизација самонапајајућег електрохемијског сензора влажности ваздуха на бази танкослојног алуминијума“, мастер физикохемичара Марка Бошковића, закључено је да подударане текста (similarity index) износи 3 %. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника. На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, комисија сматра да је докторска дисертација Марка Бошковића у потпуности оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања.

## Б. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата Марка Бошковића представљају оригиналан и значајан научни допринос у областима физичка хемија – материјала и физичка хемија – електрохемија. Из резултата дисертације кандидата проистекла су два научна рада, један рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a) и један рад у врхунском међународном часопису (M21). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидат испуњава 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 изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да рад Марка Бошковића под насловом **„Развој, физичкохемијска карактеризација и оптимизација самонапајајућег електрохемијског сензора влажности ваздуха на бази танкослојног алуминијума“** прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физичкохемијских наука и одобри његову јавну одбрану.

У Београду, 21.4.2022. године.

Комисија:

---

др Љиљана Дамјановић Василић, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

---

др Дана Васиљевић Радовић, научни саветник Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду

---

др Немања Гаврилов, доцент Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду