

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**

**Предмет:** Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата **Alsadek Ali Alguail**, мастер инжењера технологије.

Одлуком бр. 35/382 од 26.10.2017. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Alsadek Ali Alguail, мастер инжењера технологије под насловом:

**Хибридни суперкондензатори акумулаторског типа на бази проводних полимера  
(Battery type hybrid supercapacitors based on conducting polymers)**

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

**14.03.2017.** Kandidat Alsadek Ali Alguail, мастер инжењер технологије, предложио је тему докторске дисертације под називом „Хибридни суперкондензатори акумулаторског типа на бази проводних полимера (Battery type hybrid supercapacitors based on conducting polymers)“

**20.04.2017.** На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, донета је Одлука број 35/107 о именовању чланова Комисије за подобности теме и кандидата Alsadek Ali Alguail, мастер инжењера технологије, под називом „Хибридни суперкондензатори акумулаторског типа на бази проводних полимера (Battery type hybrid supercapacitors based on conducting polymers)“.

**01.06.2017.** На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду донета је Одлука број 35/189 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата Alsadek Ali Alguail, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације под називом „Хибридни суперкондензатори акумулаторског типа на бази проводних полимера (Battery type hybrid supercapacitors based on conducting polymers)“, 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 61206-2713/2-17 којом се даје сагласност на предлог теме докторске дисертације кандидата Alsadek Ali Alguail, мастер инжењера технологије, за израду докторске

дисертације под називом „Хибридни суперкондензатори акумулаторског типа на бази проводних полимера (Battery type hybrid supercapacitors based on conducting polymers)“

**26.10.2017.** На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду донета је Одлука број 35/382 о именовану чланова Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Alsadek Ali Alguail, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације под називом „Хибридни суперкондензатори акумулаторског типа на бази проводних полимера (Battery type hybrid supercapacitors based on conducting polymers)“

## 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 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

Alsadek Ali Alguail, мастер инжењер технологије, рођен је 1977. године у месту Melsata, Libya. Основне академске студије завршио је на Alfateh University, Tripoli, Libya, 1999 године, на смеру за Хемијско инжењерство. Мастер студије завршио је на Malaysian National University, Malaysia, 2006. године на смеру за Хемијско и процесно инжењерство, а диплома је нострификована одлуком Универзитета у Београду, број: 06-61302-2563/3-14 од 02.07.2014. године. Био је запослен на пословима инжењера у постројењу за десалинацију у Alkhoms Power Station, Alkhoms, Libya (2001-2003). У периоду од 2006-2007. године радио је као сарадник у настави при Департману за Хемијску технологију, на Higher Technical Institute, Msallatah, Libya, а у периоду од 2008-2011. године радио је као сарадник у настави на Департменту за Заштиту околине на Faculty of Science, Nation Nasir University, Tripoli, Libya. Школске 2014/2015. 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 Alsadek Ali Alguail, мастер инжењера технологије, написан је на енглеском језику, на 113 страна, садржи 80 слика, 50 једначина, 8 табела и 154 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 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* су размотрене проблематике суперкондензатора и акумулатора где је указано на предности нових типова хибридни суперкондензатора акумулаторског типа, у смислу повећања специфичне енергије у односу на класичне суперкондензаторе, повећања специфичне снаге и скраћивања времена пуњења у односу на класичне акумулаторске системе.

У поглављу *Теоријски део*, на основу детаљног литературног прегледа разматрани типови суперкондензатора и материјали који се користе за њихову израду. Дата је подела суперкондензатора на симетричне: двојнослојног и псеудокапацитивног типа, и хибридне: асиметричног, композитног и акумулаторског типа. У овом делу дисертације детаљно су анализирани принципи рада појединачних типова суперкондензатора, и детаљно разматрани материјали који се у њима користе. Код сваког типа суперкондензатора су анализирани предности и мане до сада испитиваних материјала и дате типичне електрохемијске и електричне карактеристике, у смислу специфичне капацитивности, капацитета, енергије и снаге. Такође, дат је упоредни преглед свих типова суперкондензатора и указано на општи литературни консензус да је потребно много више истраживања да би се утврдио пуни потенцијал хибридних суперкондензатора акумулаторског типа, као новијег типа суперкондензаторских система. Посебан осврт је дат на псеудокапацитивне материјале на бази проводних полимера, полипирола и полианилина, који су тема ове дисертације разматрајући њихове електрохемијске карактеристике, синтезу и структуру.

У *Експерименталном делу* приказани су поступци добијања електродних материјала на бази полипирола, полианилина и олово-сулфата. У том смислу дати су услови електрохемијске синтезе полипирола и полианилина која се одвијала при галваностатским условима из раствора на бази сумпорне киселине. Такође, дати су услови модификованог Плантеовог поступка за електрохемијско формирање електрода од олово-сулфата. Дати су састави електролита и раствора коришћених за синтезу и карактеризацију и укратко описане ћелије и инструментација коришћена у експерименталном раду. Наведени су инструменти и процедуре коришћене при UV и XRD анализама електроактивних материјала.

Поглавље *Резултати и дискусија* састоји се од две целине у којима су посебно разматране синтеза и електрохемијска карактеризација система на бази олово-сулфата – полипирола и олово-сулфата – полианилина. За сва три електродна материјала дати су детаљни поступци електрохемијске синтезе. Применом UV спектроскопије за синтетисани полипирол је предложена биполаронска структура, а за полианилин поларонска структуре. Предложене су и структуре везивања двовалентних сулфатних анјона у ланцима електропроводних полимера, што до сада није третирано у литератури. На основу ових структура дат је математички третман израчунавања маса синтетисаних полимера, неопходних за израчунавање специфичних електричних вредности. Применом XRD анализе установљено је да се електрохемијским поступком добија олово-сулфат ситнокристалиничне структуре. Појединачне електроде, као и укупне ћелије оба система, олово-сулфат – полипирол и олово-сулфат – полианилин, су испитане различитим електрохемијским методама. За систем олово-сулфат – полипирол је применом различитих математичких третмана одређивања диференцијалног и интегралног капацитета у области специфичних струја од 0,1 до 2,5 A g<sup>-1</sup> одређена специфична капацитивност од 300 до 250 F g<sup>-1</sup>. Такође, одређен је максимални напон пуњења од 1,1 V. Установљено је да при благим режимима пражњења, <0.5 A g<sup>-1</sup>, ћелија показује акумулаторске, а при бржим режимима пражњења суперкондензаторске карактеристике. Експериментално су одређене вредности специфичног капацитета 90-72 Ah kg<sup>-1</sup>, енергије 58-40 Wh kg<sup>-1</sup> и снаге ~40-1350 W kg<sup>-1</sup>. Процењено је да ће ћелија изгубити 20% почетног капацитета после ~ 500-600 циклуса пуњења и пражњења. За систем олово-сулфат – полианилин одређене су електрохемијске карактеристике полианилина (реакције доповања и дедоповања), као и електричне карактеристике (специфична капацитивност, капацитет, енергија и снага) ћелије. Одређене су капацитивности ћелије, у опсегу од 216 F g<sup>-1</sup> до 230 F g<sup>-1</sup>. При специфичним струјама пражњења у опсегу од 0.3-1.5 A g<sup>-1</sup>, специфична енергија се смањује са 30 на 20 Wh kg<sup>-1</sup>, док се специфична снага повећава са 200 на ~ 800 W kg<sup>-1</sup>. Специфични капацитет ћелије, мало је смањен са 47 Ah g<sup>-1</sup> на 40 Ah g<sup>-1</sup>. Процењено је да ће ћелија изгубити 20% почетне капацитивности након ~550 циклуса. За оба система су упоређене теоријске и добијене експерименталне вредности и установљено добро слагање. Предложене су и додатне модификације ових једноставних материјала у циљу додатних побољшавања електричних карактеристика. На крају овог поглавља упоређене су

специфичне вредности за снагу и енергију испитиваних система са литературним вредностима, и установљено је да ови системи припадају међугрупи између класичних акумулатора и класичних суперкондензатора, тек недавно, 2015. г. названих *суперкапацијетерије*.

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 податци који су коришћени за писање ове докторске дисертације.

### **3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ**

#### 3.1. Савременост и оригиналност

Значај секундарних електрохемијских извора електричне енергије, са развојем великог броја преносних електронских уређаја, данас постаје изузетно битан. Потреба за брзим пуњењем и дужим временима пражњења је од великог значаја. Пошто су времена пуњења акумулаторских система минимум неколико часова, а времена пражњења суперкондензатора неколико минута, испитана нова врста хибридних суперкондензатора акумулаторског типа је објединила захтеве брзог пуњења, реда неколико минута - одлика суперкондензатора, и дужа времена пражњења - одлика акумулатора. Испитивање хибридних суперкондензаторско акумулаторских система је започето тек пре неколико година, те су истраживања у овој дисертацији била у тренду са глобалним активностима и правцима у савременој науци. Оригиналност дисертације се огледа у чињеници да су добијени резултати једни од првих радова који комбинују псеудокапацитивне материјале (полианилин и полипирол) са класичним акумулаторским електродним материјалом олово-сулфатом.

#### 3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Списак литературе садржи 154 библиографске јединице 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 хибридних суперкондензатора је из периода после 2010. г. Анализом литературних навода указано је на потребу за много више истраживања да би се утврдио пуни потенцијал хибридних суперкондензатора акумулаторског типа, као новијег типа суперкондензаторских система, дефинисаних као “суперкапацијетерије” тек 2015. г.

#### 3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Полазне идеје и претпоставке ове дисертације, подразумевале су успешну електрохемијску синтезу псеудокапацитивних материјала, полипирила и полианилина, и олово-сулфата. Полипирол и полианилин су након једноставне синтезе применом галваностатске технике окарактерисани UV спектроскопијом у циљу одређивања структуре. На основу максимума UV спектра за полипирол је одређена биполаронска структура, а за полианилин поларонска структура. Први пут је предложена структура допованих проводних полимера двовалентним, сулфатним, анјонима, при чему је указано да код полианилина долази вероватно до умрежавања два суседна полимерна ланца. Успешност електрохемијске синтезе негативне електроде била је испитана XRD анализом и поређењем са стандардним XRD спектрима олово-диоксида и олово-сулфата, и установљено је да се добија ситно

кристалинични олово-сулфат англесит структуре. За електрохемијску карактеризацију појединачних електрода користила се метода цикличне волтаметрије у циљу одређивања области потенцијала у којима се одигравају пожељне реакције. На основу ових вредности одређен је максимални напон укупне суперкондензаторске ћелије. Ћелије су биле испитане галваностатском техником у циљу одређивања зависности напона пуњења и пражњења при различитим струјним режимима. На основу добијених вредности, извршена је анализа кривих пуњења и пражњења, линеарном, диференцијалном и интегрално-диференцијалном методом у циљу сагледавања примењене аналитичке методе на вредности специфичне капацитивности, капацитета, снаге и енергије ћелија и сагласности са теоријским вредностима. За одређивања животног века ћелије, примењена је нова метода галваностатског форсираног пуњења и пражњења током 50 циклуса, а животног века до губитка 20% почетног капацитета је одређен методом екстраполације. На основу добијених података конструисан је Рагонов дијаграм зависности специфичне енергије од специфичне снаге испитиваних ћелија, а добијени резултати су критички упоређени, класичним системима и са малобројним подацима оваквих типова ћелија доступним у литератури.

### 3.4. Применљивост остварених резултата

Истраживања у оквиру ове дисертације имају како фундаментални тако и практични аспект. По први пут је указано на проблематику доповања проводних полимера двовалентним анјонима и израчунавању маса синтетисаних полимера. На бази тога дат је поступак израчунавања маса синтетисаних проводних полимера и израчунавања специфичних електричних величина суперкондензатора акумулаторског типа. Такође, на основу експериментално добијених вредности кривих пражњења, извршена је њихова анализа применом линеарне, диференцијалне и интегрално-диференцијалне методе у циљу сагледавања примењене аналитичке методе на вредности специфичне капацитивности, капацитета, снаге и енергије ћелија, и слагања са теоријским вредностима. Указано је да примена у литератури широко коришћене једноставне линеарне методе одређивања електричних карактеристика веома непрецизна и да се морају користити сложенији математички третмани. На основу добијених електричних карактеристика сугерисано је да би овакав релативно јефтин систем, након даље оптимизације, могао бити разматран у циљу складиштења енергије добијене од нових типова нисконапонских претвараача, као што су различите фотоелектрохемијске ћелије, биогоривне ћелије и слично.

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

У току израде докторске дисертације, кандидат Alsadek Ali Alguail, 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

Истраживањима у оквиру ове докторске дисертације дат је значајан научни допринос испитивању понашања појединачних електрода и укупне ћелије, хибридних суперкондензаторско-акумулаторских система, при чему се може издвојити следеће:

- Електрохемијска синтеза и карактеризација танких филмова композитних псеудокапацитивних суперкондензаторских материјал на бази полипирола и полианилина на угљеничном носачу.
- Електрохемијска синтеза и карактеризација танких филмова акумулаторске електроде на бази олово-сулфата, са елиминисаним дифузионим ограничењима.
- Предлагање структуре полианилина и полипирола при електрохемијском доповању са двовалентним анјонима из раствора.
- Повећање специфичне енергије испитиваних ћелија у односу на суперкондензаторе.
- Повећање специфичне снаге испитиваних ћелија у односу на акумулаторе.
- Повећање броја циклуса пуњења и пражњења у форсираним режимима испитиваних ћелија у односу на акумулаторске системе.

#### 4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Имајући у виду јединствене особине полипирола и полианилина, првенствено електрохемијску активност исказану кроз способност дифузионо контролисане размене анјона током оксидације (доповање) и редукције (дедоповање), као и релативно висок оксидо-редукциони потенцијал, електрохемијском синтезом танких филмова остварени су услови за реверзибилну анјонску размену и омогућено пуњење и пражњење значајним густинама струја. Такође, негативна електрода на бази класично акумулаторско хемијски припремљеног олово-сулфата, подлеже дифузионим ограничењима, што за последицу има малу реверзибилност при пуњењима и пражњењима са већим густинама струја. Сходно томе, у раду је показано да се електрохемијском синтезом танких филмова олово-сулфата могу применити веће густине струја пуњења и пражњења, које повољно утичу на суперкондензаторске особине система.

Проблематика доповања и дедоповања проводних полимера вишевалентним анјонима, практично није третирана у литератури и већина радова не узима у обзир валентност анјона, што за последицу има непостојање електронеутралности полимера. У раду је предложено доповање полипирола преко биполарона уз расподелу наелектрисања сулфатних јона на два позитивно наелектрисана азота у истом ланцу полимера. За полианилин је сугерисано да се налази у стању поларона и да се негативна наелектрисања сулфатних анјона распоређују на два ланца, што доводи до умрежавања полимера.

Према литературним наводима, специфичне енергије до сада испитиваних врста суперкондензатора су типично реда  $1-20 \text{ Wh kg}^{-1}$ , док специфичне снаге износе од  $100 \text{ W kg}^{-1}$  до неколико  $\text{kW kg}^{-1}$ . Код акумулатора специфичне енергије су до  $100 \text{ Wh kg}^{-1}$ , док специфичне снаге износе до  $100 \text{ W kg}^{-1}$ . С обзиром да испитивани систем олово-сулфат – полипирол реално одаје енергију  $40-60 \text{ Wh kg}^{-1}$  и снагу  $\sim 40-1350 \text{ W kg}^{-1}$ , односно олово-сулфат – полианилин енергију  $20-30 \text{ Wh kg}^{-1}$  и снагу  $200-800 \text{ W kg}^{-1}$ , евидентно је побољшање садржаја енергије у односу на класичне суперкондензаторе и снаге у односу на класичне акумулаторске системе.

При форсираним режимима пуњења и пражњења високим струјама класични акумулатори могу реверзибилно да се пуне и празне до  $\sim 200$  циклуса, када у потпуности губе капацитет. Код испитиваних система одређен је број циклуса до  $\sim 500$ , што је значајно повећање у односу на класичне акумулаторске системе.

#### 4.3. Верификација научних доприноса

Кандидат Alsadek Ali Alguail је аутор једног рада у међународном часопису изузетних вредности (M21a) и једног рада у истакнутом међународном часопис (M22):

**Списак објављених научних радова:**

**Међународни часопис изузетних вредности, M21a.**

1. **Alguail Alsadek A.**, Al-Eggiely Ali H., Gvozdenović Milica M., Jugović Branimir Z., Grgur Branimir N., Battery Type Hybrid Supercapacitor Based on Polypyrrole and Lead-Lead Sulfate, - *Journal of Power Sources*, vol. 313, , pp. 240-246, 2016 (IF= **6.395**) (ISSN: 0378-7753).

**Истакнути међународни часопис M22.**

1. **Alguail Alsadek A.**, Al-Eggiely Ali H., Grgur Branimir N., Polyaniline–Lead Sulfate Based cell with Supercapattery Behavior, - *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, no. 10, pp. 2769-2777, 2017 (IF= **2.316**) (ISSN 1319-6103).

## 5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Комисија је, на основу свега изнетог, констатовала да докторска дисертација Alsadek Ali Alguail, мастер инжењера технологије, под називом „**Хибридни суперкондензатори акумулаторског типа на бази проводних полимера (Battery type hybrid supercapacitors based on conducting polymers)**“ 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 Alsadek Ali Alguail, мастер инжењера технологије, под називом „**Хибридни суперкондензатори акумулаторског типа на бази проводних полимера (Battery type hybrid supercapacitors based on conducting polymers)**“ да на увид јавности у законски предвиђеном року и упуту на коначно усвајање Већу научних области Техничко-технолошких наука Универзитета у Београду.

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