

Posudek oponenta diplomové práce

„Heterocyklické elektrolyty pro redoxní průtočné baterie“

Diplomant: Bc. Monika Grygarová
Vedoucí práce: prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Školitel specialista práce: Ing. Zuzana Burešová, Ph.D.
Oponent: Ing. Jan Podlesný, Ph.D.

Diplomová práce Bc. Moniky Grygarové se zabývá vývojem nových organických sloučenin, které jsou cíleny pro aplikaci v oblasti organických elektrolytů využívaných v redoxních průtočných bateriích (RPB). Tato zařízení představují moderní formu úložiště energie, což je v kontextu současné environmentálně-geopolitické situace velmi aktuální problematika. Práce je zaměřena na deriváty odvozené od pyridinového skeletu, který byl již v RPB úspěšně aplikován. Členění předložené diplomové práce je logické, sestávající z vzájemně na sebe navazujících celků, kde jádro tvoří teoretická část, experimentální část následovaná kapitolou s dosaženými výsledky a jejich interpretací.

Teoretická část je započata vysvětlením funkce RPB, na které navazuje popis jednotlivých komponent, kterými je zařízení tvořeno. Důraz je kladen na literární rešerši redoxně aktivních materiálů. Jednotlivé organické elektrolyty jsou rozděleny do kapitol v závislosti na jejich použití, buď ve vodném nebo v nevodném prostředí. Rovněž je uveden přehled hodnot elektrických potenciálů, kterých je možné dosáhnout v různých rozpouštědlech.

V experimentální části je definován způsob syntézy všech použitých prekurzorů a cílových látek. Syntetické procedury jsou doplněny o standardní analytická data získaná dostupnými analytickými metodami typu hmotnostní spektrometrie (MS), nukleární magnetická rezonance (NMR), teplota tání nebo elementární analýza. Výsledky výše uvedených metod jednoznačně potvrzují strukturu a čistotu připravených substancí.

V kapitole věnující se výsledkům a diskusi diplomantka nejprve krátce popisuje teoretický design cílových látek vycházející ze známé sloučeniny viologenu. Další část této kapitoly poté představuje detailní popis všech syntetických procedur včetně neúspěšných pokusů. Návaznou kapitolou je „Strukturální analýza“, kde je struktura připravených látek prokázána prostřednictvím $^1\text{H-NMR}$, APT $^{13}\text{C-NMR}$ a HR-MALDI-MS spekter. Následuje obsáhlá část práce věnovaná sérii elektrochemických experimentů realizovaných pomocí cyklické voltametrie, což odráží zamýšlenou aplikaci připravovaných látek v oblasti redoxně aktivních látek pro RPB. Kapitola „Výsledky a Diskuse“ je završena studiem stability syntetizovaných derivátů v prostředí o různých hodnotách pH, neméně důležitým porovnáním rozpustnosti vůči modelovému viologenu a porovnáním optických vlastností dvou cílových substancí.

K předložené diplomové práci mám následující připomínky a komentáře:

- Číselné značení cílových molekul obsahujících ve své struktuře dvojně a trojně vazby neodpovídá značení identických molekul v experimentální části a dalších částech diplomové práce (str. 17 vs. 43 vs. 48)
- Na několika místech práce se vyskytuje nesjednocená forma odkazů do literatury, např. str. 17, řádek 13 „[3],[2]“.
- Vzhledem k tomu, že celá práce je psána v jazyce českém, rovněž popisky Obrázku 2 na straně 19 by měly být v češtině.
- U Rovnice 1 na straně 19 a Rovnice 2 na straně 20 by bylo ku prospěchu věci vysvětlit, čemu náleží jednotlivé proměnné veličiny, které jsou v rovnicích uvedené. RPB je vícesložkové zařízení a takto není jasné, které složce daná veličina náleží. Zejména u Rovnice 2 je symbol CE nejprve definován jako coulombická účinnost (pravděpodobně z angl. coulombic efficiency) a vzápětí je symbol C definován jako objemová kapacita, symbol E jako potenciál a navíc C je znovu definován, tentokrát jako „nabíjení“.
- Pojem „středně koncentrovaný“ na straně 21 je bez uvedení číselného rozsahu dosti zavádějící.
- V celé práci je často jeden jev či jedna věc označována dvěma různými termíny, což čtenáři ztěžuje správné chápání textu. Např. na straně 21 v nadpisu 1.3 je použit termín „podpůrný elektrolyt“ a hned o řádek níže uveden termín „nosný elektrolyt“. Oba termíny pravděpodobně označují identickou obecnou látku. Dalším namátkovým příkladem je „hybridní membrány“ vs. „kompozitní membrány (str. 20 resp. 21) atd.
- Domnívám se, že slovo „alkohol“ na straně 23 by mělo být v kontextu se Schématem 1 nahrazeno slovem „fenolát“.
- Přehlednosti textu by prospělo, kdyby byly molekulární částice v textu diskutovány ve stejném pořadí jako jsou uvedeny ve schématech či obrázcích, viz např. Schéma 1 na straně 23.
- V rámci Tabulky 1 diplomantka odkazuje do vysvětlivek pod tabulkou na typ podpůrného elektrolytu formou čísla v hranatých závorkách v pravém horním indexu. Tento způsob odkazu lze však zaměnit se stejným stylem odkazu na literaturu. Použití jiné konvence odkazu by zde bylo vhodnější.
- Vysvětlení pojmů „katolyt a anolyt“ v teoretické části práce na mě nepůsobí jasně. Ve Schématu 2 a 3 je jako katolyt označená látka, která se během procesu nabíjení oxiduje a jako anolyt látka, která se redukuje. Ovšem např. ve Schématech 4 a 10 je situace přesně opačná.
- Odkazuje-li text na literární zdroj formou příjmení autora a zkratkou vyjadřující autorův pracovní kolektiv, mělo by tak být učiněno jednotným stylem. Např. na straně 31 v prvním řádku se vyskytují hned dva různé styly: „Liu et al.“ a „Schubert a kol.“
- Zkratky použité v textu je třeba vysvětlit při prvním výskytu dané zkratky. Např. na straně 31 je použita zkratka „AQDS“, která je však vysvětlena až při jejím třetím výskytu na straně 32.
- Na straně 35 se diplomantka věnuje porovnávání různých RPB, mimo jiné prostřednictvím jejich procentuální kapacity. Rovněž se zde však vyskytuje pojem procentuální „stabilita“, což působí zmatečně a není jasné, jestli se má jednat o synonymum ke slovu „kapacita“.
- Popisek Obrázku 7 zní „MV kvarternizovaný periferní amoniou solí obsahující π můstek“. Tato kvarterní amoniou sůl však žádný π můstek neobsahuje.
- V posledním odstavci na straně 36 je pojednáno o látkách 22 – 24 a Obrázku 10. Tyto molekuly ani Obrázek 10 však nikde v teoretické části znázorněny nejsou.

- V kapitole 2.1 Obecné metody diplomantka nejprve uvádí, že NMR spektra byla měřena pouze v CDCl₃, ale vzápětí se zmiňuje, že reziduální signály D₂O a DMSO-*d*₆ byly použity jako vnitřní standard.
- Ve stejné kapitole u technické specifikace GC/MS sestavy chybí specifikace MS části přístroje.
- V kapitole 2.2 Syntéza sloučeniny **22** je chybně uvedena hodnota *m/z* pro adukt [M+H]⁺. Jedná se o hodnotu pro [M]⁺ iont. Analogická chyba se v zápisu výsledků HR-MALDI-MS analýzy vyskytuje u všech látek, kde byla tato analytická metoda použita.
- V popisu syntetických procedur by bylo vhodné se vyhnout pojmu „laboratorní teplota“ a uvést konkrétní číselnou hodnotu v °C, která je v laboratoři, kde byly reakce prováděny.
- U některých syntetizovaných látek je uveden bod tání jako teplotní interval, což je standardní výstupní informace, kterou poskytuje přístroj Büchi B-540 uvedený v kapitole 2.1 Obecné metody. U pěti látek je však uvedena pouze jedna hodnota teploty, za kterou následuje v závorce zkratka „(dec.)“, která není nikde vysvětlena. Jedná-li se o zkratku anglického slova „decomposition“, měla by zkratka vycházet z češtiny. Jestliže se tyto látky tepelně rozkládají, mělo by to být v práci okomentováno a podpořeno sofistikovanější termální analýzou, jako je např. diferenční skenovací kalorimetrie.
- V kapitole 2.12.1 Metoda A je popsán syntetický postup pro přípravu látky **30**. Popsaným způsobem však tato látka nemůže být připravena. Vzniknout by mohla pouze látka **32**.
- Domnívám se, že různé syntetické postupy pro přípravu různých látek by v rámci jedné diplomové práce neměly být označovány stejným názvem, viz např. Metoda A zároveň pro přípravu látky **30** a látky **32**.
- Kapitola 2.14.4 Metoda D obsahuje dva syntetické postupy. Bylo by lepší je rozdělit do dvou separátních kapitol.
- Zpracování surového produktu v rámci popsané přípravy látek **23** a **27** formou odfiltrování vzniklé sraženiny a její následné vysušení zní velmi nebezpečně, z hlediska možné expozice kancerogennímu a těkavému jodmethanu, který byl použit v nadbytku zároveň jako rozpouštědlo.
- V kapitole 3.1 Design elektrolytu neodpovídá číslování obrázku jeho odkazu v textu. Toto chybné číslování obrázků pokračuje až do kapitoly 3.3 Strukturní analýza.
- V celé kapitole 3. Výsledky a diskuse jsou různé velikosti vzorců molekul ve schématech v porovnání s předchozími částmi práce.
- Ve Schématu 14 je uveden 4-brompyridin, ale v experimentální části se hovoří o 4-jodpyridinu.
- Schémata 15 a 16 obsahují několik nedostatků a chyb. Jedné molekule (derivát obsahující dvojné vazby) jsou přiřazena tři různá čísla. Reagenty v navazujících reakčních krocích jsou chybně zakresleny tak, že vypadají jako produkt prvního reakčního kroku. U reakcí poskytujících molekuly **30** a **25** chybí jedna výchozí látka. U hydroboračního kroku poskytujícího derivát **30** je uvedeno použití methanolátu sodného, ale v experimentální části je uveden ethanolát sodný. Obě schémata tak působí velmi chaoticky.
- Ve Schématu 19 je chybně uveden vzorec dusitanu sodného v rámci diazotačního kroku.
- V kapitole 3.3 postrádám vzorce molekul v uvedených spektrech. Zejména u NMR spekter by přítomnost vzorce čtenáři velmi usnadnila interpretaci přítomných signálů. Vzorce rovněž chybí ve všech spektrech v kapitole 6. Přílohy.
- Na straně 55 diplomantka uvádí, že oba připravené cílové deriváty obsahovaly ve svých HR-MALDI-MS spektrech dominantní signál aduktu [M+H]⁺, avšak o několik řádků níže je uvedeno, že vzhledem k zwitterionickému charakteru obou látek se tato spektra nepodařilo změřit.

- U Tabulek 4 a 5 by bylo vhodnější dle používaných konvencí každou jednotku uvést do samostatných hranatých závorek.
- V kapitole 2.1 Obecné metody jsem nenašel technickou specifikaci spektrofotometru, na kterém byla změřena absorpční a emisní spektra.

Dále mám k diplomové práci několik dotazů:

- V Tabulce 1 je vždy u daného rozsahu potenciálů konkrétního rozpouštědla uveden odkaz na podpůrný elektrolyt. Znamená to tedy, že podpůrným elektrolytem lze modifikovat rozsah potenciálového okna rozpouštědla?
- Co je to kvazi-reverzibilní redoxní proces?
- Lze podložit tvrzení o nežádoucí polymeraci při přípravě cílové látky s dvojnými vazbami ještě dalšími analytickými daty kromě výsledků tenkovrstvé chromatografie?

Na předložené diplomové práci Bc. Moniky Grygarové oceňuji snahu přispět novými vědeckými poznatky do oblasti energetiky, jejíž celková inovace je pro globální lidskou společnost naprosto klíčová. Diplomová práce přináší nové poznání ve vývoji organických redoxně aktivních materiálů a jistě přispěje k dalšímu zefektivňování ukládání energie v redoxních průtočných bateriích. Zmínit je třeba rovněž objev fotoemisivního charakteru jednoho z připravených cílových derivátů ve vodném prostředí, což této látce uděluje aplikační potenciál v dalších vědních oborech. I přes rozsáhlejší formální nedostatky není vynikající obsahová úroveň této práce nijak snížena. Vzhledem k rozsahu provedených experimentů považuji zadání diplomové práce za splněné a tuto práci

doporučuji k obhajobě

a hodnotím ji známkou

výborně.

V Českých Budějovicích 16. 5. 2022.

Ing. Jan Podlesný, Ph.D.

Environmentální výzkumné pracoviště

Vysoká škola technická a ekonomická

v Českých Budějovicích

