



Vysoká škola
technická a ekonomická
v Českých Budějovicích

Posudek oponenta diplomové práce

„Deriváty imidazolu pro Li-iontové baterie”

Diplomant: Bc. Daniel Pokorný
Vedoucí práce: prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
konzultant práce: Ing. Milan Klikar, Ph.D.
Oponent: Ing. Jan Podlesný, Ph.D.

Diplomová práce Bc. Daniela Pokorného je zaměřena na studium a vývoj organických elektrolytů s aplikací v Li-iontových bateriích. Téma práce je zvoleno zcela adekvátně k aktuální globální energetické situaci. V následujících letech až desetiletích lze očekávat stále větší využití elektrické energie a s tím i rostoucí poptávku po velkokapacitních energetických úložištích. Vývoj a inovace technologií, které umožňují elektrickou energii nejen získávat, ale i efektivně skladovat, tak bude hrát klíčovou roli napříč lidskou společností. Výzkum jednotlivých součástí energetických úložišť je tak naprosto v souladu s celospolečenskou poptávkou. Ústředním strukturním motivem, z kterého předložená diplomová práce vychází, je 4,5-dikyan-2-trifluormethylimidazol (HTDI). Lithná sůl této heterocyklické sloučeniny (LiTDI) pak představuje pomyslný odrazový můstek a inspiraci pro vývoj dalších lithných solí s imidazolovým skeletem. Celé dílo je rozčleněno do návazných kapitol s logickou posloupností. Na první velkou kapitolu reprezentovanou Teoretickou částí práce navazuje Experimentální část a získané poznatky jsou poté interpretovány v kapitole Výsledky a diskuse.

Podrobně sepsaná teoretická část se nejprve věnuje popisu konstrukce Li-iontové baterie. Vysvětlena je funkce jednotlivých komponent včetně srovnání různých typů těchto bateriových součástí. Důraz je kladen i na popis chemické struktury stavebních prvků jako jsou elektrody nebo elektrolyt. Hodnotné je rovněž nastínění historického pozadí vývoje baterií zahrnující i další typy a srovnání jejich výhod resp. nevýhod s aktuálně v praxi využívanými typy Li-iontových baterií. Následuje rozbor vlastností LiTDI a jeho srovnání s jinými druhy lithných elektrolytů. Teoretická část je završena přehledem různých strukturních obměn imidazolových derivátů a metodikou jejich syntéz.

V experimentální části diplomant popisuje způsob laboratorní přípravy několika subsérií imidazolových strukturních analogů. Ke každé připravené látce jsou rovněž uvedena standardní analytická data získaná pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR), hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením (HR-MALDI MS) nebo stanovení teploty tání. Z předložených dat tak lze usuzovat na strukturu a čistotu studovaných substancí.

V kapitole zabývající se získanými výsledky a jejich diskusí je nastíněn myšlenkový design cílových sloučenin následovaný popisem přednosti a úskalí jejich syntézy. Zásadní význam celé diplomové práce poté představuje interpretace vlivu strukturních změn na výsledné vlastnosti syntetizovaných látek. Vztahy typu struktura-vlastnosti jsou vyvozeny na

základě analýzy NMR spekter, UV-Vis absorpčních spekter, stanovení disociačních konstant a určení rozpustnosti v různých rozpouštědlech.

K předložené diplomové práci mám následující připomínky a komentáře:

- Popis konstrukce Li-iontové baterie působí mírně zmatečně a je způsobený i určitým množstvím chyb ve skloňování slov. Myslím si, že lepšímu pochopení textu by prospělo umístění Obrázku 4, který konstrukci Li-iontové baterie zobrazuje, přímo na začátek kapitoly 1.2.1.
- Označení elektrod v Obrázku 1 jako „pozitivní elektroda“ a „negativní elektroda“ je zavádějící vzhledem k tomu, že diplomat výše uvádí, že polarita elektrod se mění při nabíjení a vybíjení.
- Místo popisu polarit elektrod jako „kladná“ a „záporná“ bych se spíše přiklonil k označení např. „kladně resp. záporně nabitá“ nebo „s kladným resp. záporným elektrickým nábojem“.
- Domnívám se, že polarita elektrod na Obrázku 4 by měla být opačná. Takto je naznačen pohyb lithných iontů s kladným elektrickým nábojem směrem ke kladně nabitě katodě. Obrázky 1 a 4 jsou tak ve vzájemném rozporu.
- Místo slova „heterocykl“ na straně 29 bych použil slovo „heterocyklus“.
- V kapitole 1.4.1 jsou dle mého názoru mnohá experimentální data zbytečná.
- Slovní obraty typu „vysoký bod varu resp. nízký bod tání (str. 30) jsou zavádějící a měly by být vztaženy ke konkrétní číselné hodnotě.
- Údaje roztoků LiTDI uvedené v odstavci na straně 31 by bylo vhodné shrnout do tabulky, což by zvýšilo přehlednost.
- Popisek svislé osy Obrázku 5 zasahuje do vlastního obsahu obrázku.
- Je-li diplomová práce psána v češtině, pak by i údaje v obrázcích měly být v češtině (např. Obrázek 5, atd).
- Slovo „hmota“ na straně 32 by mělo být nahrazeno slovem „hmotnost“.
- Při popisu termálních vlastností LiTDI v kontextu jeho hydratace (str. 32) postrádám příslušné odkazy do literatury. Ku prospěchu věci by zde rovněž bylo případné uvedení TGA křivek a srovnání s HTDI.
- Vzhledem k imidazolové tautomerii by měly být lokanty v Tabulce 3 u nitro a formylového substituentu doplněny o „(5)“ jak je tomu v dalších částech diplomové práce.
- Velikost vzorců v obrázcích a schématech by měla být v celé práci stejná. Např. Schéma 5 se tímto způsobem liší.
- V kapitole 1.6 nejsou číslovány některé prekurzory a intermediáty ačkoli v dalších částech číslovány jsou.
- Každá reakční sekvence by měla být popisována separátně a tento popis by měl začínat od první uvedené výchozí látky. Jinak je popis nepřehledný jako např. reakce ve Schématu 7.
- Zkratka chemické látky by neměla být skloňována (např. DAMN).
- Pojem „energetičnost“ je nicneříkající (např. str. 38).
- Slovní obraty typu „reakční směs se zahřeje“ nebo „produkt se izoluje“ by měly být nahrazeny trpným rodem (např. str. 39).
- Jednotlivé látky obecného označení 9 ve Schématu 12 by měly být jednoznačně označeny např. 9a–c.
- Je-li popisována reakční sekvence, bylo by vhodné ji znázornit ve schématu (např. druhý odstavec str. 40)

- Obraty typu „obě kyan skupiny byly nahrazeny za bromy“ by měly být správně „za atomy bromu“.
- Nadpis kapitoly 2.2 by měl být spíše „Syntéza 2-substituovaných atd., jako je tomu analogicky u dalších nadpisů.“
- Místo pojmu „zahuštění“, který se vyskytuje napříč experimentální částí bych volil pojem „zakoncentrování“.
- Obrat „míchání přes noc“ by měl být nahrazen konkrétní hodnotou času (str. 49).
- Obrat „rezidua byla odtažena“ rovněž není vhodný (str. 49)
- Zápis signálů v ^{13}C -NMR spektrech, které jsou štěpeny vlivem interakce jader izotopů ^{13}C a ^{19}F , by měl vypadat následujícím způsobem: např. (q, $^1J_{\text{F-C}} = 269 \text{ Hz}$) pro CF_3 skupinu HTDI. Nejedná se o multiplety ale o zřejmé kvartety.
- Obrat „reakční směs byla ochlazena v ledu“ nevyjadřuje, jestli byl led přidán přímo do reakční směsi nebo byla použita ledová lázeň.
- Jestliže nebylo možné u molekuly **29** potvrdit její strukturu pomocí HR-MALDI MS, bylo by vhodné použít alespoň GC/MS, je-li k dispozici např. separační kolona typu DB35.
- Výtěžek látky **1** by měl být určen až po úplném dočištění (str. 56)
- Obecné syntetické metody v kapitolách 2.5.2 a 2.5.3. by měli být doplněny o zkratky např. „Metoda A“ a „Metoda B“. Text u přípravy látek podle těchto metod působí nepřehledně.
- Při určování bodu tání by bylo lepší použít diferenční skenovací kalorimetr. Byly by tak získány přesné výsledky pro tání i termální dekompozici namísto údajů typu „*B. t.* > 410 °C“.
- U Schémat 42 a 43 by bylo vhodné využít více místa na stránce pro vyšší přehlednost.
- V kapitole 3.3 bych doporučil v rámci strukturní analýzy využít alespoň jeden až dva další strukturně analogické páry NH-kyselina + její lithná sůl, aby byl zřejmý trend v NMR a UV-Vis spektrech.
- V ^{13}C -NMR spektru v rámci Přílohy 13 postrádám jeden signál.
- V ^{13}C -NMR spektru Přílohy 19 je jiný chemický posun v přibližné výseči spektra než ve vlastním spektru.
- NMR spektra Příloh 22, 23, 25, 26, 61, 67, 68, 71 a 79 obsahují signály signifikantního množství nečistot. Tato spektra sice potvrzují strukturu daných látek, ale čistotu nikoliv.
- Na základě podoby NMR spekter a snížené teploty tání oproti literatuře se domnívám, že látka **26** může být kontaminována výchozím ethan-1,2-diaminem (nezvykle vysoká integrální intenzita NH signálu a překryv CH_2 signálu se signálem $\text{DMSO-}d_6$ v ^1H -NMR spektru a přítomnost nadbytečného signálu 44,89 ppm v ^{13}C -NMR spektru.
- V ^{13}C -NMR spektru Přílohy 38 naprosto postrádám signály benzenového jádra látky **28**.
- Signály benzenového jádra v ^1H -NMR spektrech látek **27** a **56** nelze označovat jako dublety dubletu. Jedná se o systém vyššího řádu a z tvaru signálu je zřejmé, že se nejedná o dublety dubletu ale multiplety.

Dále mám k diplomové práci několik dotazů

- Proč je výhodné, aby byly elektron-akceptorní skupiny na imidazolovém skeletu malé, jak je uvedeno v kapitole 1.6?
- Je možné odhadnout jaká by byla změna vlastností LiTDI, kdyby byla CF_3 skupina formálně nahrazena za SF_5 skupinu?

- Nebylo by výhodnější v rámci přípravy látky **7** použít pro diazotaci kyselinu s objemnějším aniontem (např. HBF_4), aby byla vzniklá diazoniová sůl stabilnější, jestliže je třeba ji jako intermediát izolovat?
- Je přítomnost zdánlivě nadbytečného signálu v ^{13}C -NMR spektrech látek **13, 15, 20, 45, 46, 51** a **52** způsobena zpomalením imidazolové tautomerie nebo je tato skutečnost způsobena jiným fenoménem?

Na diplomové práci Bc. Daniela Pokorného oceňuji zejména její systematickosti a logický design derivátů imidazolu odvozených od doposud ověřeného LiTDI. Zdůraznit je třeba rovněž inovativní charakter metody lithiace imidazolů s vysokým potenciálem přenosu do praxe. Velmi zajímavá je kapitola věnující se stanovení disociačních konstant série NH-kyselin, kde je uveden vliv jednotlivých elektronických a sterických efektů na aciditu studovaných látek. V neposlední řadě kvituji aplikaci kolorovaných schémat a vzorců v rámci přípravy jednotlivých látek. Barevně odlišené molekulární fragmenty usnadňují orientaci v mechanismech chemických reakcí. Předložená diplomová práce se zaměřuje na nanejvýš aktuální tematiku a díky svým poznatkům jistě přispěje do oblasti vývoje organických elektrolytů a přidá nové stavební kameny do globální mozaiky energetické problematiky. Kromě podoby NMR spekter některých látek jsou výše zmíněné připomínky a komentáře minoritního charakteru a na celkovou vynikající obsahovou úroveň práce nemají vliv. Zadáání diplomové práce považuji za splněné a tuto práci

doporučuji k obhajobě

a hodnotím ji známkou

výborně

V Českých Budějovicích 13. 5. 2023

Ing. Jan Podlesný, Ph.D.

Environmentální výzkumné pracoviště

Vysoká škola technická a ekonomická

v Českých Budějovicích

