

## Abstrakt

V posledních deseti letech germanosilikátové zeolity přitahovaly velkou pozornost vědců. Důvodem pro tento zájem jsou jedinečné strukturní vlastnosti germanosilikátů, které zahrnují zeolity **UTL**, **UOV**, **ITH**, **IWR**, **IWW** a CIT-13. Struktury těchto materiálů obsahují křemíkové vrstvy spojené jednotkami „double four ring“ (D4R), které jsou přednostně obsazeny atomy germania. Hydrolytická nestabilita chemických vazeb Ge-O ve srovnání s vazbami Si-O v zeolitech nabízí možnost kontrolovatelné selektivní transformace germanosilikátů na nové typy zeolitů včetně jejich 2D analogů.

Tato disertační práce se zabývá modifikací struktury a texturních vlastností germanosilikátů s použitím různých způsobů postsyntetické modifikace: ADOR (Assembly – Disassembly – Organization – Reassembly) přeměnou a postsyntetickou degermanací a aluminací. Práce byla vypracována na Oddělení syntézy a katalýzy Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. pod vedením Dr. Maksyma Opanasenko a prof. Jiřího Čejky.

První metodou postsyntetické úpravy materiálů byla v této práci syntéza zeolitů pomocí ADOR přeměny. Studium germanosilikátů **UOV**, CIT-13 a **IWR**, které obsahují D4R jednotky bohaté na germanium umožnilo rozšířit skupinu IPC materiálů o 3 nové zeolity (IPC-12, IPC-13 a IPC-17) a potvrdit univerzálnost této techniky.

Struktura nového zeolitu IPC-12 se skládá ze stejných vrstev jako výchozí zeolit **UOV**, ale vrstvy jsou spojeny přes kyslíkovémůstky na rozdíl od **UOV**, které jsou vázány prostřednictvím D4R jednotek. Dva různé způsoby byly prokázány. První z nich je kontrolovaný rozklad (Disassembly) v mírně kyselém prostředí (pH = 1) následovaný kalcinací (Reassembly); druhou metodou je přímá přeměna **UOV** na IPC-12 v přítomnosti vysoce koncentrované kyseliny (pH <-1).

Bylo prokázáno, že struktury nových zeolitů IPC-16 a IPC-17 získaných transformací ADOR metodou mají podobnou strukturu. Vrstvy v těchto materiálech jsou spojeny jednotkami „single four ring“ (S4R), na rozdíl od spojení přes D4R jednotky typické pro původní germanosilikáty CIT-13 a **IWR**. ADOR metodu lze tedy aplikovat pro syntézu zeolitů s řízenou strukturou, jelikož během transformace dochází k přeměně D4R jednotek na kyslíkové můstky nebo na S4R jednotky, které mění systém pórů konečných materiálů.

V další části práce byla metoda ADOR modifikována. Poprvé bylo prokázáno, že ADOR metodu lze provést bez přítomnosti rozpouštědel. Toho bylo dosaženo zpracováním zeolitu

přítomností par  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ , tedy bez přímého kontaktu materiálu s roztokem. Užitím této metody ke zpracování germanosilikátu **IWW** vedlo k přípravě nového zeolitu IPC-18. Vrstvy zeolitu IPC-18 mají stejnou strukturu jako původní **IWW** germanosilikát, ale jsou spojeny jednotkami S4R na rozdíl od jednotek D4R ve výchozím materiálu.

Druhá část práce se zabývá postsyntetickou modifikací germanosilikátových zeolitů (bez transformace zeolitových struktur). Germanosilikátové zeolity **UOV**, **ITH** a **IWW** obsahující jednotky D4R obohacené křemíkem byly použity pro kontrolu texturních vlastností a návrh nových hierarchických materiálů. Degermanace **UOV**, **ITH** a **IWW** v kyselém prostředí vedla k tvorbě dodatečných mikro- a mesoporů, jejich množství bylo řízeno vhodnou volbou chemického složení výchozího zeolitu a podmínek jeho zpracování (pH, teplota a čas).

Postsyntetické aluminace byla zkoumána pro germanosilikáty **UOV**, **ITH**, **CIT-13**, **UTL** a **IWW**. Zavedení atomů hliníku do zeolitové struktury vedlo k vytvoření Brønstedových a Lewisových kyselých center. Proces byl doprovázen tvorbou mesoporů a zvětšením plochy povrchu, což činí tyto materiály atraktivní pro použití v katalýze.

Výsledky práce ukázaly, že metoda postsyntetické aluminace je vhodnějším způsobem zavádění Al nežpřímá syntéza germanosilikátů obsahujících hliník. Postsyntetické úpravy původních germanosilikátů vedou k syntéze zeolitů s vyšším obsahem Al a tvorbou většího množství Brønstedových a Lewisových center.

Poprvé byl studován mechanismus postsyntetické aluminace v germanosilikátech za použití technik XRD,  $^{24}\text{Al}$  MAS a  $^{29}\text{Si}$  NMR a ICP/OES. Studium kinetiky postsyntetické substituce germania atomy hliníku pro germanosilikát **UOV** ukázalo, že tento proces probíhá prostřednictvím vícestupňového mechanismu. Prvním krokem je degermanace a částečný rozklad (disassembly) struktury **UOV**, následovaný ve druhém kroku insercí Al a opravou silanolových defektů ve struktuře.