

**Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta  
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie**

**Charles University in Prague, Faculty of Science  
Department of Physical and Macromolecular Chemistry**

Doktorský studijní program: Fyzikální chemie  
Ph.D. study program: Physical chemistry

Autoreferát disertační práce  
Summary of the Ph.D. Thesis



**Syntéza, charakterizace a katalytické  
využití nových typů zeolitů  
Synthesis, characterization and catalytic  
application of novel zeolites**

**Mgr. Pavla Eliášová**

Školitel/Supervisor: Prof. Ing. Jiří Čejka, Dr.Sc.

Praha, 2014

## Abstrakt

Předložená disertační práce se zabývá syntézou nových typů zeolitů, jejich charakterizací a možným využitím v katalýze. Disertace byla zaměřena především na zeolity s dvourozměrnou strukturou. Práce byla vypracována na oddělení Syntézy a katalýzy na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR.

Germanokřemičitan UTL (s molárním poměrem Si/Ge 4.0–6.5) podléhá unikátním strukturním změnám, ke kterým dochází v neutrálním nebo mírně kyselém prostředí a které způsobují přeměnu jeho třírozměrné krystalické struktury na dvourozměrnou. Vzniklý vrstevnatý materiál byl nazván IPC-1P. Přeměna z třírozměrného na dvourozměrný zeolit, tzv. top-down syntéza, je umožněna díky přítomnosti stavebních jednotek tzv. double-four-ring (D4R), které tvoří pilíře mezi pevnými vrstvami daného zeolitu. D4R jednotky jsou přednostně tvořeny atomy germania a kyslíku a tvoří tak ideální cíl pro jejich selektivní odstranění. Mezivrstevný prostor u lamelárního IPC-1P bylo možno modifikovat interkalací činidla s dlouhým organickým řetězcem. Výsledný materiál byl označen IPC-1SW. Následně byly v meziprostoru vytvořeny pilíře z amorfního oxidu křemičitého, aby vrstvy zůstaly natrvalo oddáleny (až do vzdálenosti 3.3 nm). Materiál byl pojmenován jako IPC-1PI. U všech členů IPC-1 skupiny bylo potvrzeno zachování vrstev a jejich původní UTL struktura s použitím elektronové difrakce a HRTEM.

Vrstvy v IPC-1P bylo možné znovu spojit a tím připravit nové zeolitové struktury. V závislosti na délce vazby mezi vrstvami byly připraveny dva typy nových zeolitů, IPC-2 a IPC-4. Původní D4R jednotky v UTL byly nahrazeny novými single-four-ring (S4R) jednotkami u zeolitu IPC-2 nebo jednoduchými Si-O-Si vazbami u zeolitu IPC-4. Tyto tři zeolity jsou velmi blízké materiály, jelikož mají stejnou strukturu vrstev a liší se pouze v jejich propojení. Velikost kanálových systémů klesá s rozměrem spojek mezi vrstvami: UTL (14-12-četné kanály) > IPC-2 (12-10-četné kanály) > IPC-4 (10-8-četné kanály). IPC-2 a IPC-4 byly uznány Mezinárodní komisí IZA jako nové zeolity se zkratkou OKO (pro COK-14, který je isostrukturní s IPC-2) a PCR (Prague Chemistry fourR).

Nové typy materiálů, IPC-1PI, IPC-2 a IPC-4, byly připraveny také ve formě s hliníkem a byly testovány v alkylaci toluenu s isopropyl alkoholem a pilířovitý Al-IPC-1PI v reakci styrenu s fenolem/*tert*-butylfenolem.

Nový přístup pro přípravu zeolitů byl nazván ADoR, tzn. nejdříve je třeba zeolit připravit (Assembly), poté hydrolýzou převést na vrstvy (Disassembly), uspořádat vrstvy (organization) a nakonec kalcinací znovu spojit (Reassembly). Mechanismus ADoR byl detailně studován s použitím různých podmínek pro hydrolýzu.

Metoda ADoR byla úspěšně aplikována i na další germanokřemičitan, zeolit IWW. Jeho hydrolýzou byl připraven vrstevnatý materiál IPC-5P. Ten byl zpětně převeden do třírozměrné struktury pomocí interkalace silylačního činidla. Na rozdíl od zeolitu UTL a jeho IPC-1P u materiálu IPC-5P byla zjištěna silná tendence formovat původní IWW strukturu. Tato jedinečná 3D-2D-3D přeměna zeolitové struktury je ojedinělým případem, který do současné doby nebyl popsán.

## 1. Úvod

Zeolity jsou krystalické, mikroporézní hlinitokřemičitany s póry a kavitami velikosti molekul (méně než 2 nm). Jsou to materiály nezávadné vůči životnímu prostředí a lze je najít jako přírodní minerály nebo mohou být připraveny synteticky za laboratorních podmínek. Jako selektivní heterogenní katalyzátory, plynné adsorbenty nebo separátory a iontoměniče v mnohých průmyslových odvětvích i komerční sféře prokázaly zeolity své neobvykle široké uplatnění<sup>1,2,3</sup>. Při zpracování ropy, výrobě benzínu a ve většině petrochemických reakcí představují zeolity nenahraditelné katalyzátory. Jejich jedinečné vlastnosti jsou dány jejich pravidelnou třírozměrnou strukturou s přesně definovaným chemickým složením a kanály a kavitami určitých tvarů a rozměrů. Chemické reakce, kterých se účastní organické molekuly, probíhají především v kanálovém systému. Proto velikost vstupních oken a kanálů může rozhodovat, které molekuly mohou difundovat směrem k vnitřnímu povrchu zeolitu a které jsou příliš objemné či stericky nevýhodné a tudíž nemohou vstoupit do kanálového systému zeolitu.

## 2. Cíle práce

Předložená disertační práce se zabývá syntézou nových typů zeolitů a jejich podrobnou charakterizací. Práce je zaměřena především na dvourozměrné zeolity a nové možnosti jejich přípravy použitím tzv. top-down syntézy. Hlavní cíle práce jsou následující:

- Syntéza nových zeolitických materiálů použitím top-down metody.
- Charakterizace nových materiálů s použitím rentgenové práškové difrakce, adsorpce dusíku a argonu, mikroskopických technik (řádovací a transmisní elektronová mikroskopie), chemické analýzy a infračervené spektroskopie s použitím různých molekul k charakterizaci kyselosti připravených materiálů.
- Vyhodnocení charakteristik vzhledem k rozdílným strukturálním parametrům nově připravených materiálů.
- Testy katalytické aktivity (např. v reakci alkylace toluenu isopropyl alkoholem) a porovnání výsledků s komerčně používanými zeolity jako BEA a MFI.

### 3. Materiál a metodika

#### Zeolit UTL a jeho hydrolyza

Zeolit UTL byl připraven podle postupů popsaných v literatuře<sup>4,5,6,7</sup>. Typická reakční směs měla molární složení: 0.6–1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.6–0.2 GeO<sub>2</sub>: 0.3–0.7 SDA: 30–33 H<sub>2</sub>O. Jako organický templát (SDA) byl použit (6*R*,10*S*)-6,10-dimethyl-5-azoniaspiro[4,5] dekan hydroxid. Směs byla připravena rozpuštěním amorfního oxidu germaničitého v roztoku SDA. Poté byl přidán oxid křemičitý ve formě Cab-O-Sil M5 a směs se nechala míchat za laboratorní teploty po dobu 30 minut. Výsledný gel byl převeden do ocelového autoklávu s teflonovým vnitřkem a ten byl zahříván na 175 °C po dobu 3–9 dní. Pevný produkt byl oddělen filtrací, promyt destilovanou vodou a sušen při 60 °C. Zeolit byl kalcinován v proudu vzduchu při 550 °C po dobu 6 hodin s teplotním nárůstem 1 °C/min. K hydrolyze kalcinovaného UTL bylo použito různých roztoků kyselin o různých koncentracích – kyselina chlorovodíková (0.01-12M), kyselina octová (0.1-12M) nebo kyselina dusičná (0.1-1M). V typickém postupu byl 1g kalcinovaného UTL míchán s 250 ml 0.1M HCl při 85-100 °C po dobu 16-24 hodin. Produkt byl zfiltrován, promyt destilovanou vodou a sušen při 65 °C. Produkt byl označen IPC-1P.

#### Post-syntézní modifikace IPC-1P

**Bobtnání (*swelling*)** – Typickým činidlem pro swelling byl hexadecyltrimethylammonný kation (C<sub>16</sub>TMA). IPC-1P byl míchán s 25 wt.% C<sub>16</sub>TMA-OH roztokem (v poměru 1g/20ml) při laboratorní teplotě po dobu 16–24 hodin. Produkt byl oddělen a promyt vodou centrifugací a dekantací. Získaný materiál byl usušen při 65 °C a nazván IPC-1SW.

**Pilířování (*pillaring*)** – IPC-1SW byl pilířován s použitím tetraethyl orthosilikátu (TEOS, v poměru 1g/50ml). Suspenze byla míchána při 85 °C po dobu 16 hodin. Po ochlazení byl produkt oddělen centrifugací a sušen při laboratorní teplotě. Následně byl suchý meziprodukt zhydrolyzován ve vodě v otevřené kádince (v poměru 1g/100ml) při laboratorní teplotě a po dobu 16 hodin. Po filtraci a vysušení byl produkt kalcinován při 550 °C po dobu 6 hodin a pojmenován IPC-1PI.

**Stabilizace** – Diethoxydimethylsilan (DEDMS) byl smíchan s IPC-1P v roztoku 1M HNO<sub>3</sub> (v poměru na 1g zeolitu 0.1g DEDMS a 10g 1M HNO<sub>3</sub>). Reakce byla prováděna v autoklávu při 175 °C po dobu 16 hodin. Produkt byl zfiltrován, usušen a kalcinován při 550–750 °C po dobu 6 hodin s teplotním nárůstem 1 °C/min. Výsledný zeolit byl označen IPC-2.

**Interkalace organických aminů** – IPC-1 byl míchán s oktylaminem (v poměru 1g/65ml) při 70 °C po dobu 16 hodin. Interkalovaný produkt byl oddělen od roztoku centrifugací, poté byl sušen při teplotě 40 °C a nakonec kalcinován při teplotě 550–750 °C po dobu 6 hodin. Výsledný zeolit byl označen IPC-4.

## Syntéza zeolitu IWW a jeho post-syntézní modifikace

Zeolit IWW byl připraven podle postupu popsaného v literatuře<sup>8</sup>. Typické složení reakční směsi bylo 0.66 SiO<sub>2</sub>: 0.33-1 GeO<sub>2</sub>: 0.25 SDA: 3.5 H<sub>2</sub>O s použitím 1,5-bis-(*N*-methylpyrrolidinium)pentanu jako organického templátu (SDA). Reakční směs byla připravena rozpuštěním GeO<sub>2</sub> v roztoku SDA (v jeho hydroxidové formě) a poté byl přidán tetraethyl orthosilikát jako zdroj křemíku. Směs byla míchána po dobu 30 minut a potom převedena do ocelového autoklávu s teflonovým vnitřkem. Syntéza probíhala za rotace při 175 °C po dobu 10 dnů. Produkt byl zfiltrován, promyt destilovanou vodou, usušen a kalcinován při 550 °C za 6 hodin. Zkalcinovaný zeolit byl hydrolyzován podobným způsobem popsaným pro zeolit UTL. Stejně post-syntézní modifikace popsané pro IPC-1P byly aplikovány na hydrolyzovaný zeolit IWW, který byl označen jako IPC-5P.

## Katalytické testy

Nové materiály Al-IPC-1PI, Al-IPC-2, Al-IPC-4 byly testovány v alkylnaci toluenu isopropyl alkoholem. Výsledky byly porovnány s komerčními zeolity Al-MFI a Al-BEA, které byly zakoupeny od firmy Zeolyst. Před jejich použitím byly vyměněny do amonné formy (čtyřikrát opakovaná výměna s 0.5M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> roztokem). Píliřovitý materiál Al-IPC-1PI byl navíc testován v reakci styrenu s fenolem nebo *tert*-butyl fenolem.

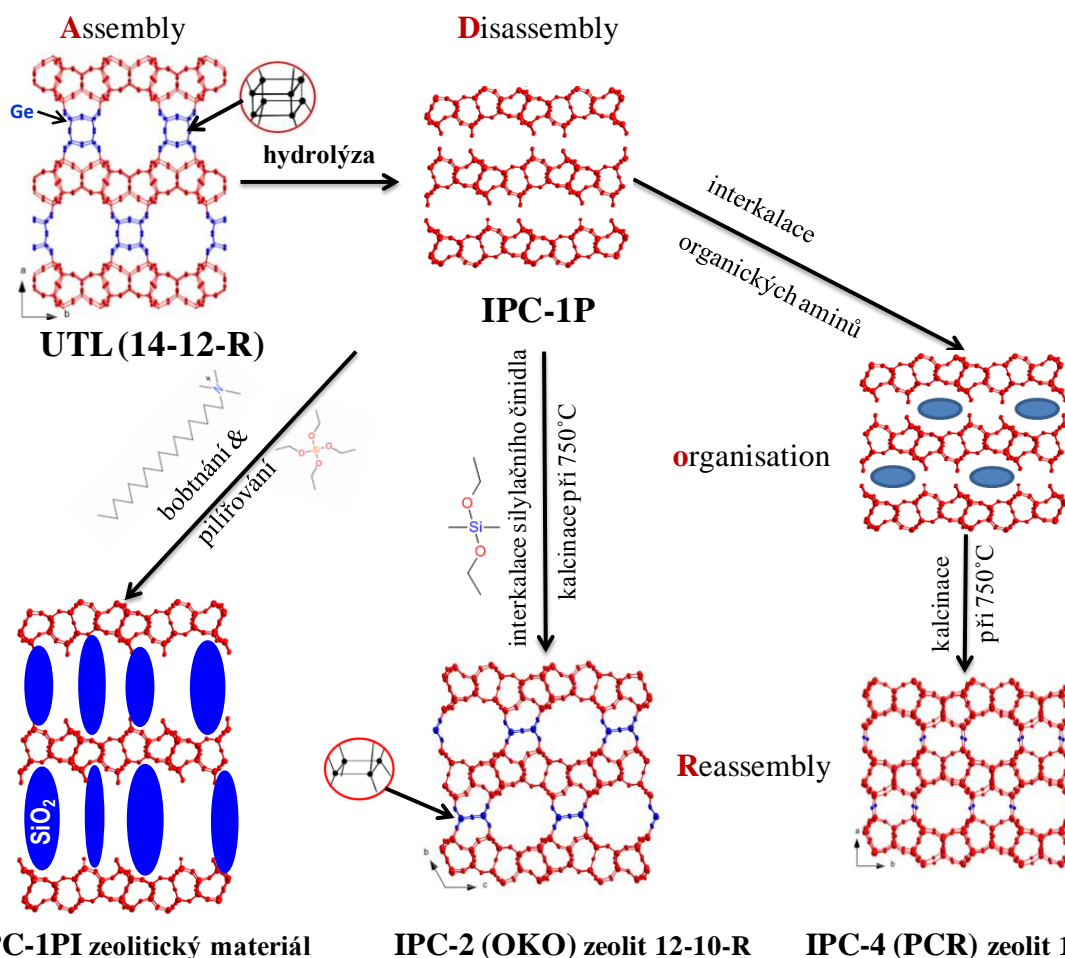
## Charakterizace

Struktura a krystalinita zeolitů byla stanovena rentgenovou práškovou difrakcí na difraktometru Bruker AXS D8 Advance vybaveným grafitovým monochromátorem a Vântec-1 detektorem s CuK $\alpha$  zdrojem záření a Bragg–Brentano geometrií. Adsorpční izotermy dusíku (při -196 °C) a argonu (při -186 °C) byly měřeny na přístroji Micromeritics ASAP 2020. Koncentrace a typ kyselých center byl stanoven FTIR spektroskopii s použitím acetonitrilu jako testovací molekuly (Nicolet 6700 FTIR s DTGS detektorem). Vzorky byly měřeny ve formě samonosných destiček. Velikost a tvar krystalů byl stanoven za použití řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM, Jeol, JSM-5500LV) na Univerzitě v St. Andrews (Velká Británie). Teoretické výpočty a simulace rentgenogramů pro zeolity v IPC-1 skupině (IPC-1P, IPC-2, IPC-4) a IPC-5P byly prováděny skupinou Doc. Petra Nachtigalla na Přírodovědecké fakultě Karlovy Univerzity. Mikrostruktura zeolitů byla zkoumána s použitím transmisního elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM) na Jeol JEM-2011 elektronovém mikroskopu při akceleračním napětí 200 kV. Měření byla prováděna skupinou Prof. Wuzong Zhou na Univerzitě v St. Andrews (Velká Británie). Chemická analýza byla prováděna pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDX) na Jeol JSM 5600 přístroji na Univerzitě v St. Andrews (Velká Británie). Spektra nukleární magnetické resonance (NMR) v pevné fázi byla naměřena na Bruker Advance III 600MHz spektrometru s magnetem 14.1 T. Měření byla prováděna na Univerzitě v St. Andrews (Velká Británie).

## 4. Výsledky a diskuze

Zeolit UTL je germanokřemičitan s dvourozměrným kanálovým systémem s 14- a 12-četnými vstupními okny. Byl připraven s vysokým obsahem germania, kdy Si/Ge molární poměr byl v rozmezí 4.0-6.5. UTL podléhá v neutrálním či mírně kyselém prostředí unikátním strukturním změnám, které vedou k přeměně jeho třírozměrné struktury na dvourozměrný vrstevnatý materiál. Tato degradace je možná díky přítomnosti tzv. double-four-ring (D4R) stavebních jednotek, které mohou být chápány jako pilíře mezi vrstvami (**Schéma 1**). Atomy germania, které přednostně tvoří D4R jednotky, umožňují selektivní odstranění těchto jednotek, protože vazby Ge-O-Ge jsou méně hydrolyticky stabilní než Si-O-Si. Odstranění D4R jednotek během hydrolýzy ve vodě nebo 0.1M roztoku HCl kyseliny při teplotách blízkých bodu varu vedlo ke vzniku vrstevnatého materiálu označovaného jako IPC-1P, který je tvořen převážně atomy křemíku a kyslíku a nemá žádné mikropóry. Mezivrstevný prostor v IPC-1P bylo možné modifikovat molekulami s dlouhým organickým řetězcem (hexadecyltrimethylammonium) během procesu zvaném bobtnání (*swelling*). V tomto IPC-1SW materiálu je prostor mezi vrstvami zvětšen z 0.1-0.2 nm (u IPC-1P) až na 2.5 nm. Aby vrstvy zůstaly trvale oddáleny a zabránilo se kontrakci při kalcinaci, byly následně mezi vrstvami vytvořeny pilíře z amorfního oxidu křemičitého. Pilířovitý materiál IPC-1PI má výrazně vyšší BET specifický povrch (až 1100 m<sup>2</sup>/g) a také celkový objem pórů (až 0.8 cm<sup>3</sup>/g). Další pilířovité materiály typu IPC-1PI byly připraveny ze zeolitu UTL substituovaného borem, železem a hliníkem. Během všech post-syntézních modifikací UTL bylo potvrzeno, že celistvost vrstev a také jejich původní UTL charakter byl zachován (data měřena elektronovou difrakcí a transmisním elektronovým mikroskopem s vysokým rozlišením).

Jednotlivé vrstvy v IPC-1P bylo možné znovu propojit kovalentními vazbami a připravit tak zeolity s novou strukturou. Při reakci IPC-1P se silylačním činidlem (diethoxydimethylsilanem) došlo k vytvoření nových tzv. single-four-ring (S4R) jednotek mezi vrstvami a tento zeolit byl označen jako IPC-2. Vrstvy v IPC-1P bylo možné také přímo zkondenzovat bez přidání dalšího zdroje křemíku. Nicméně bylo zjištěno, že předešlá interkalace organických aminů (typicky oktylaminu) značně napomáhá ideálnímu uspořádání vrstev, které se při následné kalcinaci zcela spojí (úplná kondenzace silanolových skupin) a vytvoří tak zeolit IPC-4. Tak byly původní D4R jednotky v UTL zeolitu nahrazeny novými S4R jednotkami v zeolitu IPC-2 a jednoduchými Si-O-Si můstky v zeolitu IPC-4 (**Schéma 1**). Tyto tři zeolity jsou si strukturně velice blízké, jelikož jsou tvořeny stejnými UTL-vrstvami a liší se pouze v jejich spojení. Velikost jejich kanálových systémů klesá s velikostí spojek v pořadí UTL (14-12-četné) > IPC-2 (12-10-četné) > IPC-4 (10-8-četné). Měření adsorpce argonu potvrdilo, že jak BET specifický povrch, tak objem mikropórů klesá s klesající velikostí linkerů: UTL (500 m<sup>2</sup>/g) > IPC-2 (346 m<sup>2</sup>/g) > IPC-4 (278 m<sup>2</sup>/g) a UTL (0.290 cm<sup>3</sup>/g) > IPC-2 (0.191 cm<sup>3</sup>/g) > IPC-4 (0.115 cm<sup>3</sup>/g).

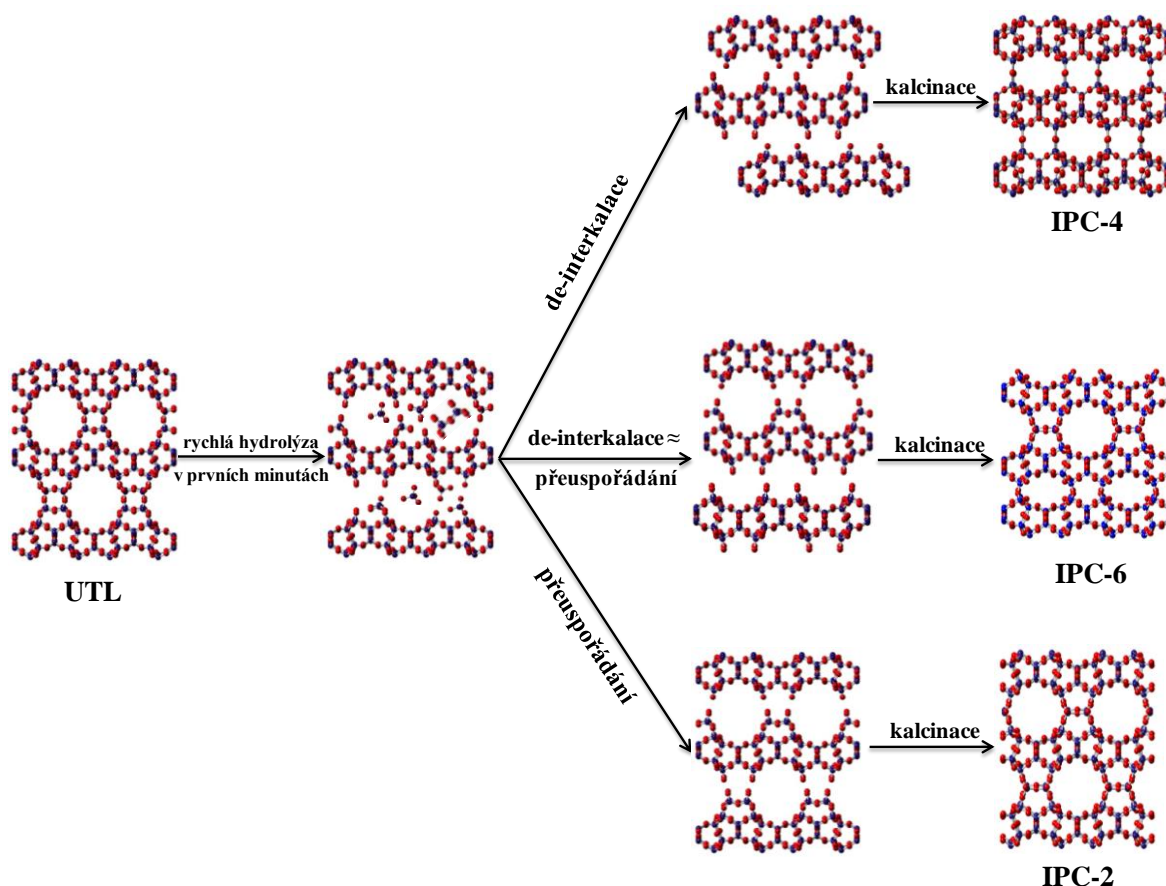


**Schéma 1** Schéma 3D-2D přeměny zeolitu UTL a jeho post-syntézních modifikací, které vedou k vrstevnatému materiálu IPC-1PI s mesoporézním charakterem a dvěma novými zeolity IPC-2 a IPC-4 s třírozměrnou strukturou a dvourozměrnými kanálovými systémy, které byly připraveny s použitím ADoR metody.

Nový přístup v navrhování a přípravě zeolitů byl označen jako ADoR metoda, tzn. nejdříve je třeba zeolit připravit (**Assembly**), poté hydrolýzou převést na vrstvy (**Disassembly**), uspořádat vrstvy (**organization**) a nakonec kalcinací znovu spojit (**Reassembly**) (**Schéma 1**).

ADoR mechanismus byl detailně studován za různých podmínek hydrolýzy: neutrální pH vody, kyselé podmínky s použitím 0.1-12M roztoků kyseliny chlorovodíkové. Bylo zjištěno, že první minuty hydrolýzy, UTL „disassembly“, nezávisí na podmínkách (konkrétně pH) a že vede k odstranění většiny atomů germania. Poté si začnou konkurovat dva procesy – deinterkalace („de-intercalation“) a přeuspořádání („rearrangement“), při čemž rozhodujícím faktorem je koncentrace  $\text{H}^+$  iontů. Neutrální nebo mírně kyselé prostředí (voda nebo 0.1M HCl) vede k odstranění částic mezi vrstvami, tzv. deinterkalaci. Naopak ve vysoce koncentrovaných roztocích HCl je upřednostňováno přeuspořádání atomů mezi vrstvami. V krajních případech, kdy převládá vždy jen jeden proces, tak vznikají zeolity IPC-4 (při deinterkalaci) a IPC-2 (při přeuspořádání) (**Schéma 2**). Pokud

se použije specifická koncentrace kyseliny chlorovodíkové (1.5M), lze dosáhnout rovnováhy mezi oběma procesy, kdy polovina vrstev bude deinterkalována a v polovině dojde k přeuspořádání atomů. Kalcinace takového materiálu vede k novému zeolitu IPC-6. IPC-6 může být chápán jako strukturální kombinace zeolitů IPC-2 a IPC-4, která má dva nezávislé kanálové systémy s 12-10-četnými vstupními okny a 10-8-četnými okny (Schéma 2).



**Schéma 2** Schéma hydrolyzy UTL v závislosti na kyselosti prostředí. Neutrální nebo mírně kyselé prostředí podporuje procesy de-interkalace, zatímco silně kyselé prostředí favorizuje procesy přeuspořádání atomů. V závislosti na převládajícím procesu vede hydrolyza a následná kalcinace ke vzniku zeolitů IPC-2, IPC-4 nebo IPC-6.

Nové materiály, IPC-1PI, IPC-2, IPC-4, byly připraveny v katalyticky aktivní formě s obsahem hliníku. Byly testovány v reakci toluenu s isopropyl alkoholem a výsledky byly porovnány s Al-UTL a komerčními zeolity Al-BEA a Al-MFI. Použitím Al-IPC-1PI bylo dosaženo vyšších konverzí toluenu než u Al-IPC-2, který se rychleji deaktivoval tvorbou organických úsad. Selektivity na cymeny byly u obou materiálů podobné. *Para*-selektivita dosahovala u Al-IPC-2 hodnot 67%, což je podobné jako u Al-MFI 72%, zatímco u pilířovitého Al-IPC-1PI byla pouhých 45% (při 5% konverzi toluenu). Bylo zjištěno, že pilířovitý Al-IPC-1PI se chová podobně jako pevné kyseliny (např. AlCl<sub>3</sub>), protože vrstvy nemají žádné póry a katalytická centra tak mohou být lokalizována hlavně na povrchu



vrstev. Zeolit Al-IPC-4 nebyl téměř aktivní. To lze vysvětlit přítomností jeho malého 10-8-četného kanálového systému, kde aromatické molekuly mohou jen stěží difundovat. Pilířovitý Al-IPC-1PI byl navíc testován v reakci styrenu s fenolem/*tert*-butylfenolem. Výsledky byly porovnány s komerčním Al-BEA zeolitem. Při reakci styrenu s objemnou molekulou *tert*-butylfenolu bylo vyšší konverze dosaženo s použitím zeolitu Al-IPC-1PI. Ukázalo se, že větší přístupnost k aktivním centrům pro objemné molekuly je důležitější než koncentrace nebo typ kyselých center.

Metoda ADoR byla úspěšně aplikována také na další zeolit, germanosilikát IWW. Na rozdíl od UTL, kde hydrolyza probíhala v rozsahu Si/Ge 4.0-6.5, u zeolitu IWW výrazně ovlivňovalo stabilitu struktury v kyselém prostředí umístění a množství germania v D4R jednotkách. Na germanium bohatý IWW, tzv. Ge-rich IWW, s molárním poměrem Si/Ge 3.1-3.6 byl zcela převeden na dvourozměrný vrstevnatý materiál IPC-5P. Na rozdíl od zeolitu UTL zde nebyl pozorován efekt různě silných roztoků kyseliny chlorovodíkové (0.1-12M). Lamelární IPC-5P byl převeden zpět na třírozměrnou strukturu IWW s použitím silylačního činidla diethoxydimethylsilanu. V porovnání s UTL a jeho IPC-1P má IPC-5P silnou tendenci k zpětné přeměně na původní IWW strukturu. Tato unikátní 3D-2D-3D transformace je umožněna díky přeuspořádání atomů mezi vrstvami, ke kterému dochází v prostředí s vysokým pH. Na druhou stranu hydrolyza germanium-chudého IWW, tzv. Ge-poor IWW, s Si/Ge 6.4 vedla pouze k defektům ve struktuře, přičemž mezivrstevná spojení zůstala zachována. Strukturní defekty v Ge-poor IWW, které byly způsobeny odstraněním atomů germania během kyselého hydrolyzy, byly zaplněny atomy hliníku (během aluminace s chloridem hliníovým). Hliník je tak s největší pravděpodobností lokalizován v D4R jednotkách, čímž se zvýšila přístupnost ke kyselým centrům v porovnání s přímo syntetizovaným Al-IWW, kde je hliník lokalizován především v samotných vrstvách.

## 5. Závěry

Zeolit UTL je prvním příkladem 3D-2D transformace zeolitu, tzv. top-down syntézy, kdy byl zachován původní charakter zeolitových vrstev. Aplikací post-syntézniích úprav, jako je bobtnání nebo pilířování, které vedou k modifikacím prostoru mezi vrstvami, byla připravena nová skupina IPC-1 materiálů s vrstevnatou strukturou. Vrstvy bylo možné nejen oddálit ale také zkondenzovat a spojit. Tento nový přístup pro přípravu zeolitů byl označen jako ADoR. Metoda umožňuje připravit třírozměrné zeolity se stejným charakterem vrstev, ale s předvídatelným typem kanálového systému, jelikož rozměr kanálů závisí na velikosti spojení mezi vrstvami. Dva nové zeolity byly připraveny vytvořením nových S4R jednotek mezi vrstvami zeolitu IPC-2 nebo pomocí jednoduchých Si-O-Si můstků u zeolitu IPC-4. Navíc z hydrotermálně nestabilního germanosilikátu UTL byly připraveny materiály stabilnější, jelikož většina atomů germania byla odstraněna a částečně nahrazena atomy křemíku. Jak IPC-2, tak IPC-4 byly uznány Mezinárodní komisí

IZA jako nové zeolity se zkratkou OKO (pro COK-14, který je isostrukturní s IPC-2) a PCR (Prague Chemistry fouR). PCR je prvním zeolitem připraveným v České Republice.

Metoda ADoR byla úspěšně aplikována i na další germanosilikát IWW. Vrstevnatý materiál IPC-5P, který byl připraven kyselou hydrolyzou IWW, prokázal unikátní schopnost přejít zpátky do třírozměrné struktury IWW pomocí interkalace silylačního činidla. Tato jedinečná 3D-2D-3D přeměna zeolitové struktury je ojedinělým případem, který do současné doby nebyl popsán. Obecná aplikace ADoR strategie tak byla potvrzena.

## 6. Použitá literatura

- 
- 1 J. Čejka, A. Corma, S. Zones (Eds.), *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Vol. 2, Wiley-VCH: Weinheim, **2010**
  - 2 J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth (Eds.), *Introduction to zeolite science and practise*, 3rd Ed.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier: Amsterdam, **2007**, Vol. 168
  - 3 M.E. Davis, *Chem. Mater.*, **26** (2014) 239
  - 4 O.V. Shvets, A. Zukal, N. Kasian, N. Žilková, J. Čejka, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008) 10134
  - 5 O.V. Shvets, M.V. Shamzhy, P.S. Yaremov, Z. Musilová, D. Procházková, J. Čejka, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 2573
  - 6 O.V. Shvets, N. Kasian, A. Zukal, J. Pinkas, J. Čejka, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 3482
  - 7 M.V. Shamzhy, O.V. Shvets, M.V. Opanasenko, P.S. Yaremov, L.G. Sarkisyan, P. Chlubná, A. Zukal, J. Čejka, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 15793
  - 8 A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jorda, J. Rius, *Nat. Mater.*, **2** (2003) 493

## Abstract

The PhD thesis concerns the synthesis of novel zeolite materials, investigation of their properties and their possible use in catalytic application. The work was focused on the two-dimensional zeolites. The thesis was worked out at the Department of Synthesis and Catalysis at J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, AS CR.

Germanosilicate UTL (Si/Ge molar ratio 4.0-6.5) was found to undergo unique structural changes in the neutral or acid environment leading to transformation of its three-dimensional framework into two-dimensional layered material denoted IPC-1P. The UTL degradation, so called top-down synthesis, was enabled due to a presence of double-four-units (D4Rs), which can be seen as supporting units/pillars between the rigid layers. The preferential location of Ge in D4Rs makes the units an ideal target for their selective degradation. The interlayer space in lamellar IPC-1P was modified by swelling with long-organic chain surfactant (material IPC-1SW). To keep the interlayer space permanently expanded (up to 3.3 nm) the silica amorphous pillars were subsequently introduced (material IPC-1PI). The integrity of the layers and their preserved UTL character was confirmed in all members of IPC-1 family by HRTEM and electron diffraction measuring.

The layers of IPC-1P were condensed back and formed new zeolite structures. Depending on the chosen linkage, two novel zeolites were prepared, IPC-2 and IPC-4. The original D4R units in UTL were replaced by new single-four-ring (S4R) units in IPC-2 or by single Si-O-Si bridges in IPC-4. Three zeolites are closely related as they have the same UTL-like layers and differ only in the layer linkers. The size of their channel systems decreases with the size of the linkage between the layers in order UTL (14-12-ring) > IPC-2 (12-10-ring) > IPC-4 (10-8-ring). Zeolites IPC-2 and IPC-4 were verified by IZA Structure Commission as novel zeolites with three letter codes OKO (for COK-14, which is isostructure to IPC-2) and PCR (Prague Chemistry fouR), respectively.

The novel materials, IPC-1PI, IPC-2 and IPC-4, were prepared also with aluminium and they were tested for their catalytic activity in alkylation of toluene with isopropyl alcohol and the pillared Al-IPC-1PI in the reaction of styrene with phenol/*tert*-butylphenol.

The new approach for the synthesis of zeolites was designated the ADoR strategy: first the synthesis of the parent zeolite - Assembly, then its hydrolysis into layered material - Disassembly, followed by organisation of the layers and finally calcination into novel material - Reassembly. The mechanism of the ADoR was studied in detail under varying hydrolysis conditions.

The ADoR concept was successfully applied on other germanosilicate zeolite IWW. Its hydrolysis led to a lamellar material denoted IPC-5P. The layered IPC-5P was converted back to the three-dimensional structure by incorporation of silylating agent. Apart from the zeolite UTL and its IPC-1P, IPC-5P strongly tends to a formation of its original IWW framework. The 3D-2D-3D transformation of zeolite framework is a very unique case, which until now has not been described.

## 1. Introduction

Zeolites are crystalline, microporous aluminosilicates containing pores and cavities of molecular dimensions (less than 2 nm). They are environmentally friendly materials and can be found as natural minerals or can be synthesized under laboratory conditions. They have shown exceptional practical benefits as selective heterogeneous catalysts, gas adsorbents or separators and ion exchange media in certain industrial and commercial areas<sup>1,2,3</sup>. For petroleum refining, petrol production and most of petrochemical reactions, zeolites present irreplaceable materials. Their unique properties come out of their regular three-dimensional framework with well-defined chemical composition and channels and cavities of defined shapes and sizes. The chemical reactions including organic molecules proceed mostly in the channel system. Hence, the size of entrances and channels can control, which molecules can diffuse into the channel system of zeolites and which are too bulky or sterically unsuitable and cannot enter the pore system.

## 2. Aims of the study

The PhD thesis deals with the synthesis of novel zeolitic materials and investigation of their properties. The work is focused on two-dimensional zeolites and a new approach for their synthesis, so called top-down synthesis. The main objectives are summarized as follows:

- Synthesis of novel zeolitic materials using top-down approach.
- Characterization of novel materials using different techniques like X-ray powder diffraction, nitrogen and argon adsorption measurement, microscopy techniques (scanning and transmission electron microscopy), chemical analysis and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) using different probe molecules to investigate the acidity of prepared materials.
- Interpretation of the characteristics with respect to different structural parameters of novel prepared materials.
- Testing of new materials for catalytic activity (e.g. in toluene alkylation with isopropyl alcohol) and comparing the results with commercially used zeolites, e.g. BEA, MFI.

### 3. Material and methods

#### Zeolite UTL and its hydrolysis

Zeolite UTL was prepared by procedures published in details in Ref.<sup>4,5,6,7</sup>. A typical reaction mixture had the molar composition of the gel: 0.6–1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.6–0.2 GeO<sub>2</sub>: 0.3–0.7 SDA: 30–33 H<sub>2</sub>O. The structure-directing agent (SDA) was (6*R*,10*S*)-6,10-dimethyl-5-azoniaspiro[4,5] decane hydroxide. The gel was prepared by dissolving of amorphous germanium oxide in the solution of SDA. Then, silica (Cab-O-Sil M5) was added to the solution and the mixture was stirred at ambient temperature for 30 min. The resulting gel was charged into Teflon-lined steel autoclave and heated at 175 °C for 3–9 days. The solid product was recovered by filtration, washed out with distilled water and dried at 60 °C. The as-synthesized zeolite was calcined in a stream of air at 550 °C for 6 hours with a temperature ramp of 1 °C/min. For hydrolysis of calcined UTL different acid solutions of various concentrations were used - hydrochloric acid (0.01-12M), acetic acid (0.1-12M) or nitric acid (0.1-1M). Typically, calcined UTL was stirred with 0.1M HCl solution (ratio 1g/250ml) at 85-100 °C for 16-24 hours. The product was separated by filtration, washed out with distilled water and dried at 65 °C. It was denoted IPC-1P.

#### Post-synthesis modifications of IPC-1P

**Swelling** - Hexadecyltrimethylammonium cation (C<sub>16</sub>TMA) was used as a typical swelling agent. The IPC-1P was stirred with 25 wt.% C<sub>16</sub>TMA-OH solution (in the ratio for 1g 20ml of C<sub>16</sub>TMA-OH) at ambient temperature for 16-24 hours. The solid was separated and washed with water by the series of centrifugation and decantation. The solid was dried at 65 °C and denoted IPC-1SW.

**Pillaring** - The swollen material IPC-1SW was pillared with tetraethyl orthosilicate (TEOS, ratio 1g/50ml). The slurry was stirred at 85 °C for 16 hours. After cooling down the product was separated by centrifugation and dried at ambient temperature. In the following step dried, pillared material was hydrolysed in the open beaker with water (ratio 1g/100ml) at ambient temperature for 16 hours. After filtration and drying, the product was calcined at 550 °C for 6 hours to get IPC-1PI.

**Stabilization** - Diethoxydimethylsilane (DEDMS) was mixed with IPC-1P in 1M HNO<sub>3</sub> solution (ratio 1g of zeolite/0.1g DEDMS/10g 1M HNO<sub>3</sub>). The reaction was performed in the Teflon-lined autoclave at 175 °C for 16 hours. The product was after filtration and drying calcined at 550-750 °C for 6 hours to obtain zeolite IPC-2.

**Intercalation of organic amines** - IPC-1P was stirred with octylamine (in the ratio 1g/65ml) at 70 °C for 16 hours. The intercalated material was separated by centrifugation, dried at 40 °C and finally calcined at 550-750 °C for 6 hours to obtain zeolite IPC-4.

#### Synthesis of zeolite IWW and its post-synthesis modifications

Zeolite IWW was synthesized according to procedure described in the literature<sup>8</sup>. The typical reaction mixture has the molar composition 0.66 SiO<sub>2</sub>: 0.33-1 GeO<sub>2</sub>: 0.25 SDA: 3.5

H<sub>2</sub>O, where 1,5-bis-(*N*-methylpyrrolidinium)pentane was used as a structure directing agent (SDA). The gel was prepared by dissolving of GeO<sub>2</sub> in the solution of SDA (in hydroxide form), then adding tetraethyl orthosilicate as a source of silica. The gel was stirred for 30 minutes and charged into Teflon-lined steel autoclaves. The synthesis proceeded under agitation at 175 °C for 10 days. The product was filtered, washed with distilled water, dried and calcined at 550 °C for 6 hours. The calcined zeolite was treated in various acid solutions in the same way as zeolite UTL. The same post-synthesis treatments described for IPC-1P were used for hydrolysed IWW, which was designated as IPC-5P.

### **Catalytic experiments**

The catalytic behaviour of novel zeolites Al-IPC-1PI, Al-IPC-2 and Al-IPC-4 was tested in toluene alkylation with isopropyl alcohol. The results were compared with the commercial zeolites Al-MFI and Al-BEA purchased from Zeolyst. The commercial catalysts were converted into NH<sub>4</sub><sup>+</sup> form by four-times repeated ion-exchange with 0.5M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution before use. Pillared Al-IPC-1PI was additionally tested in hydroarylation of styrene with phenol or *tert*-butylphenol.

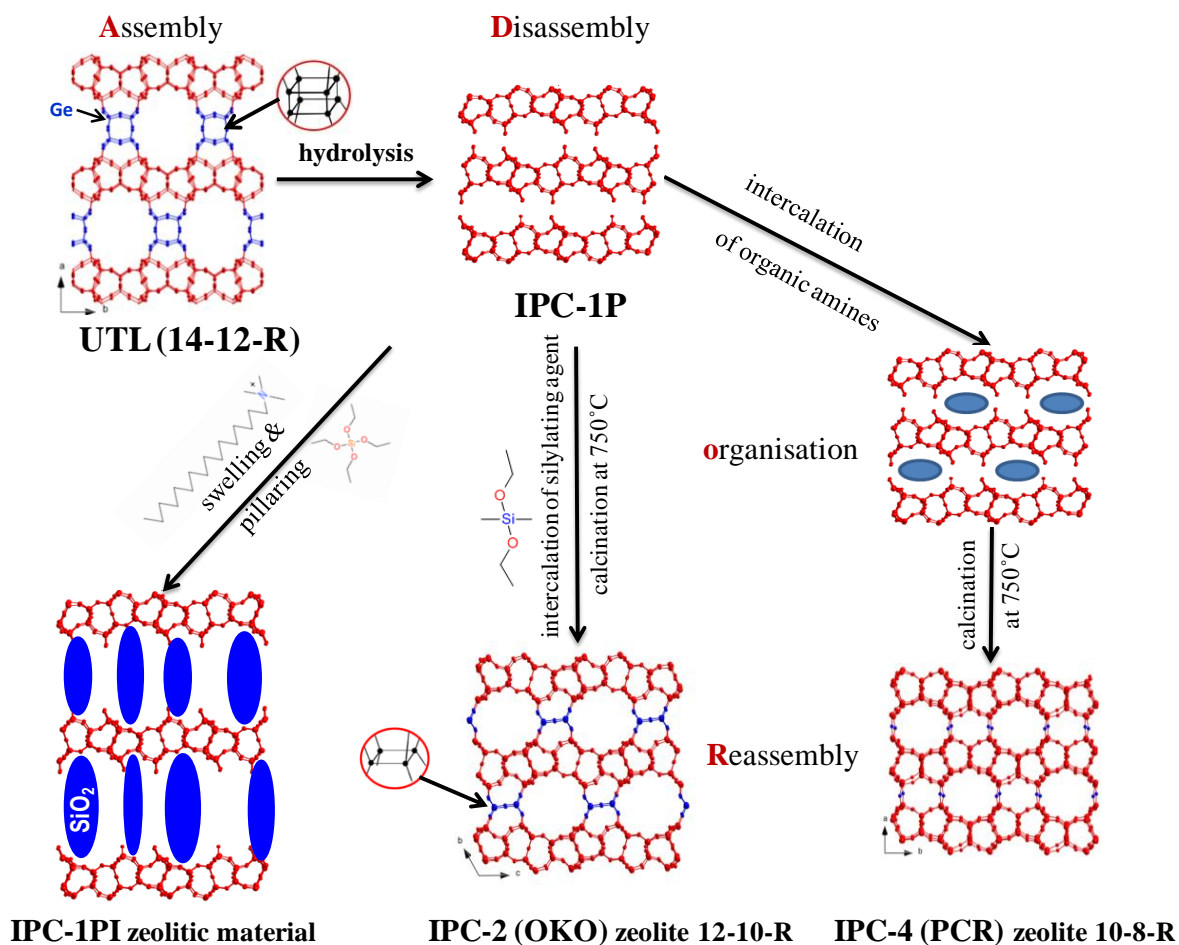
### **Characterization techniques**

The structure and crystallinity of zeolites were determined by X-ray powder diffraction using Bruker AXS D8 Advance diffractometer equipped with a graphite monochromator and a position sensitive detector Vântec-1 using CuK $\alpha$  radiation in Bragg–Brentano geometry. Adsorption isotherms of nitrogen (at -196 °C) and argon (at -186 °C) were measured on a Micromeritics ASAP 2020 static volumetric instrument. The concentration and the type of acid sites were determined by adsorption of acetonitrile as a probe molecule followed by FTIR spectroscopy (Nicolet 6700 FTIR with DTGS detector) using the self-supported wafer technique. The size and shape of zeolite crystals were examined by scanning electron microscopy (SEM, Jeol, JSM-5500LV) at St. Andrews University (United Kingdom). Theoretical calculations and simulations of XDR patterns and modelling of zeolites in IPC-1 family (IPC-1P, IPC-2, IPC-4) and IPC-5P were performed by the group of Assoc. Prof. Petr Nachtigall at the Faculty of Natural Sciences, Charles University (Czech Republic). The microstructures of zeolites were investigated using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) on a Jeol JEM-2011 electron microscope operating at an accelerating voltage of 200 kV. The measurements were performed by the group of Prof. W. Zhou at St. Andrews University (United Kingdom). The chemical analysis was obtained by the Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) on a Jeol JSM 5600 instrument at St. Andrews University (United Kingdom). Solid-state NMR spectra were acquired using Bruker Avance III 600 MHz spectrometer equipped with a widebore 14.1 T magnet. The measurements were performed at St. Andrews University (United Kingdom).

## 4. Results and discussion

Zeolite UTL is a germanosilicate with the two-dimensional channel system of 14-12-ring size. It was prepared with high content of germanium - Si/Ge molar ratio 4.0-6.5. UTL was found to undergo unique structural changes in the neutral or slightly acid environment leading to the transformation from three-dimensional framework into two-dimensional layered material. The UTL degradation was enabled due to a presence of double-four-units (D4Rs), which can be seen as supporting units/pillars between the rigid layers (**Scheme 1**). The preferential location of Ge in D4Rs facilitates their selective removing as the Ge-O-Ge bonds are less hydrolytically stable than Si-O-Si. The degradation of D4Rs during the hydrolysis in water or 0.1M HCl at temperatures close to boiling point led to the formation of layered material, denoted IPC-1P, comprised mostly of silica atoms and without any channels. The interlayer space in IPC-1P was modified by introduction of long-organic chain surfactant (hexadecyltrimethylammonium) during the swelling treatment. In the swollen IPC-1SW the interlayer space was enlarged from 0.1-0.2 nm (in IPC-1P) up to 2.5 nm. To keep the interlayer space permanently expanded and to prevent the contraction after calcination, the silica amorphous pillars were subsequently introduced. The pillared material, IPC-1PI, exhibited distinctively enhanced BET surface area (up to 1100 m<sup>2</sup>/g) and total pore volume (up to 0.8 cm<sup>3</sup>/g). The pillared materials were also prepared from UTL substituted with boron, iron and aluminium. During all post-synthesis treatments of UTL the integrity and original character of the UTL-like layers remained as it was confirmed by electron diffraction measuring and high resolution transmission electron microscopy.

The individual layers in IPC-1P were possible to condense back and to form new zeolite structures. When IPC-1P was silylated with diethoxydimethylsilane new single-four-ring units (S4R) were built between the layers and the novel zeolite was denoted IPC-2. The layers in IPC-1P was also possible to connect directly without adding of a silica source, although, it was found to be beneficial to first intercalate the organic amines (typically octylamine). This helps to organise the layers, and subsequently to calcine them to reach a fully condensed layers in zeolite IPC-4. Thus, the original D4R units in UTL were replaced by new S4R units in IPC-2 and by single Si-O-Si bridges in IPC-4 (**Scheme 1**). Three zeolites are structurally related since they have the same UTL-like layers and differ only in the layer linkers. The size of their channel systems decreases with the size of the linkage in order UTL (14-12-ring) > IPC-2 (12-10-ring) > IPC-4 (10-8-ring). The trend was confirmed by argon sorption measuring when both BET surface area and micropore volume are decreasing with decreasing size of the channel system: UTL (500 m<sup>2</sup>/g) > IPC-2 (346 m<sup>2</sup>/g) > IPC-4 (278 m<sup>2</sup>/g) and UTL (0.290 cm<sup>3</sup>/g) > IPC-2 (0.191 cm<sup>3</sup>/g) > IPC-4 (0.115 cm<sup>3</sup>/g).



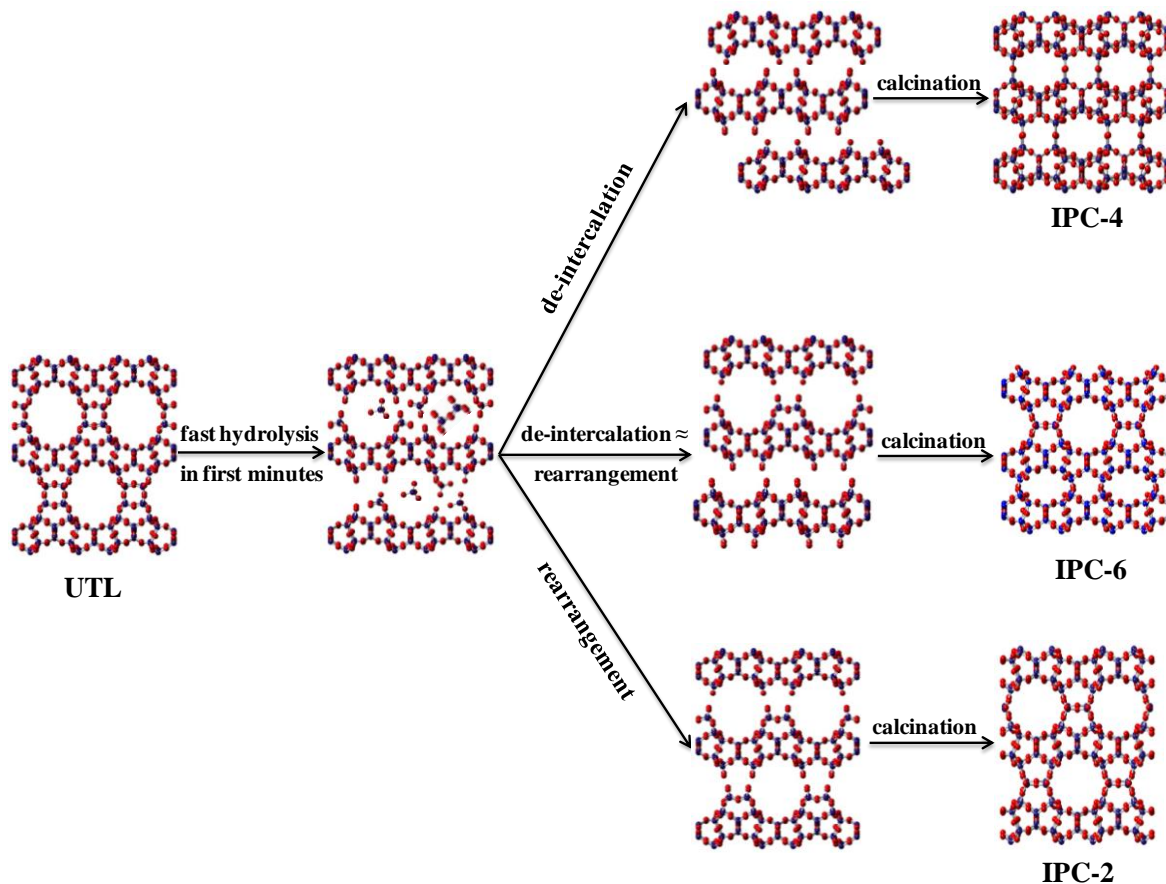
**Scheme 1** Schematic view on the 3D to 2D transformation of UTL and all post-synthetic modifications leading to lamellar zeolitic material IPC-1PI of mesopore character and two novel zeolites IPC-2 and IPC-4 with three-dimensional frameworks and two-dimensional channel system prepared by ADoR method.

The new approach for the design and synthesis of zeolites was designated the ADoR strategy. The abbreviation means that first it is necessary to synthesize the parent zeolite - **Assembly**, then hydrolyse it into layered material – **Disassembly**, followed by **organisation** of the layers and finally calcination into new material – **Reassembly (Scheme 1)**.

The mechanism of the ADoR was in detail studied under various hydrolysis conditions: neutral pH of water, acid conditions of 0.1M-12M hydrochloric acid. It was found that the first minutes of hydrolysis, disassembly of UTL, did not depend on the environment (specifically pH) and led to removal of most Ge atoms. Afterwards, two processes of de-intercalation and rearrangement compete and the crucial factor is the  $H^+$  concentration. The neutral or slightly acid conditions (water or 0.1M HCl) favour the removing of the species between the layers – de-intercalation. Conversely, the highly concentrated HCl favours the rearrangement of atoms between the layers. The end products are zeolites IPC-4 (in the case of de-intercalation) and IPC-2 (in the case of rearrangement) (**Scheme 2**). Using a specific HCl concentration (1.5M) it can be reached



the equilibrium between the rate of de-intercalation and rearrangement when half of the layers undergoes the de-intercalation and the rest undergoes the rearrangement. Reassembly of the material led to a new material designated IPC-6. IPC-6 can be seen as a structural combination of IPC-2 and IPC-4 zeolites with two independent pore systems of 12-10-ring and 10-8-ring size (**Scheme 2**).



**Scheme 2** The scheme of UTL disassembly depending on the solution acidity. The neutral or slightly acid environments enhance de-intercalation processes, while highly acid solutions favour rearrangement processes. Depending on the dominant process, the hydrolysis and subsequent calcination/reassembly of the material lead to the formation of zeolites IPC-2, IPC-4 or IPC-6.

The novel materials, IPC-1PI, IPC-2 and IPC-4, were also prepared in the catalytically active form containing aluminium. They were tested in the alkylation of toluene with isopropyl alcohol and the results were compared with Al-UTL and commercial zeolites Al-BEA and Al-MFI. Higher toluene conversions were achieved over pillared Al-IPC-1PI in comparison to Al-IPC-2, which was in time faster deactivated by coking. The selectivities to cymenes over Al-IPC-1PI and Al-IPC-2 were similar. The *para*-selectivity over Al-IPC-2 reached 67%, which is similar to Al-MFI 72%, while over Al-IPC-1PI it was only 45% (at the 5% conversion of toluene). The pillared Al-IPC-1PI was found to act similarly to solid acids, like e.g. AlCl<sub>3</sub>, because the layers do not have any micropores and

thus the active sites can only be located on the layer surface. Al-IPC-4 did not provide practically any activity. It is explained by the small 10-8-ring channel system where the aromatic molecules can hardly diffuse. The pillared Al-IPC-1PI was additionally tested in the reaction of styrene with phenol/*tert*-butylphenol and the results were compared to commercial Al-BEA. In the reaction of styrene with bulkier molecule of *tert*-butylphenol the higher conversion of styrene was achieved over pillared Al-IPC-1PI. It turned out that the enhanced accessibility to active sites for bulky molecules is more important than the concentration or type of acid sites.

The ADoR concept was successfully applied on another zeolite, germanosilicate IWW. Unlike UTL where the hydrolysis was effective in the range of Si/Ge ratio 4.0-6.5, in the zeolite IWW the location and amount of Ge in the D4Rs significantly influenced the structure stability in acid environment. Ge-rich IWW (Si/Ge molar ratio 3.1-3.6) was fully disassembled into two-dimensional material IPC-5P. In contrast to zeolite UTL, the influence of variously strong acid solutions (0.1-12M HCl) was not observed. The layered IPC-5P was converted back to the three-dimensional structure of IWW by silylating with diethoxydimethylsilane. Apart from the zeolite UTL and its IPC-1P, the layered structure of IPC-5P strongly tends to a formation of its original IWW framework. The unique 3D-2D-3D transformation is enabled due to rearrangement processes occurring in the high pH environment. The hydrolysis of Ge-poor IWW (Si/Ge 6.4) led to a defective IWW structure preserving some interlayer connections. The structural defects in Ge-poor IWW, caused by extraction of Ge atoms during the acid treatment, were filled via incorporation of aluminium atoms (during the alumination with AlCl<sub>3</sub>). Thus, aluminium atoms are most probably located in the D4R units, which increases the accessibility to acid sites in comparison to directly synthesized Al-IWW where aluminium is located mainly the layers themselves.

## 5. Conclusions

Zeolite UTL is the first example of the 3D-2D zeolite transformation, so called top-down synthesis, with the preservation of the original character of the layers. By applying the post-synthesis modifications like swelling and pillaring (modification of the interlayer space) a novel IPC-1 family of layered zeolitic materials was prepared. However, the layers is possible not just delay but also to condense back. The novel synthetic strategy called the ADoR enables to prepare zeolites with the same UTL-layer structure and simultaneously with predetermined pore architecture as it depends on the chosen linkage between the layers. Two novel zeolites were prepared from IPC-1P by introduction of single-four-ring units leading to IPC-2 or single Si-O-Si bridges leading to IPC-4. Moreover, the hydrothermally unstable zeolite UTL was used to prepare more stable zeolites since most of Ge atoms were removed and partially replaced by Si atoms. Both IPC-2 and IPC-4 were verified by IZA Structure Commission as novel zeolites with the

codes OKO (code for COK-14, which is isostructure to IPC-2) and PCR (Prague Chemistry fouR). PCR is the first zeolite prepared in the Czech Republic.

The ADoR concept was applied on other germanosilicate IWW. The layered material IPC-5P prepared by acid hydrolysis of IWW showed a unique transformation back to three-dimensional IWW structure after introduction of silylating agent. The 3D-2D-3D transformation of zeolite framework is a very unique case, which until now has not been described. Thus, the general application of the ADoR concept was confirmed.

## 6. References

- 
- 1 J. Čejka, A. Corma, S. Zones (Eds.), *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Vol. 2, Wiley-VCH: Weinheim, **2010**
  - 2 J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth (Eds.), *Introduction to zeolite science and practise*, 3rd Ed.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier: Amsterdam, **2007**, Vol. 168
  - 3 M.E. Davis, *Chem. Mater.*, **26** (2014) 239
  - 4 O.V. Shvets, A. Zukal, N. Kasian, N. Žilková, J. Čejka, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008) 10134
  - 5 O.V. Shvets, M.V. Shamzhy, P.S. Yaremov, Z. Musilová, D. Procházková, J. Čejka, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 2573
  - 6 O.V. Shvets, N. Kasian, A. Zukal, J. Pinkas, J. Čejka, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 3482
  - 7 M.V. Shamzhy, O.V. Shvets, M.V. Opanasenko, P.S. Yaremov, L.G. Sarkisyan, P. Chlubná, A. Zukal, J. Čejka, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 15793
  - 8 A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jorda, J. Rius, *Nat. Mater.*, **2** (2003) 493

## Curriculum vitae

Name **Mgr. Eliášová Pavla (born Chlubná)**  
Adress Kurkova 1206/14, 18200, Praha 8, Czech Republic  
Phone (work) +420266053625  
Mobil (private) +420605930556  
Fax +420286582307  
E-mail pavla.eliasova@jh-inst.cas.cz  
Nationality Czech  
Date of birth 15.10.1985

### Education

**2001 - 2005** **Gymnázium Kroměříž, CZ**

**2005 - 2010** **Palacký University Olomouc, Faculty of Science**

Chemistry, Geology and Environmental science (bachelor and master study)

*Diploma Thesis - Ru-NO complexes with selected N-donor ligands, their syntheses, characterization and biological application as NO- donors*

**Since 2010** **Charles University, Faculty of Science**

PhD student of Physical Chemistry, at present on the 3rd year

*Supervisor* Prof. Jiří Čejka, Department of Synthesis and Catalysis, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the ASCR,

*PhD Thesis - Synthesis, characterization and catalytic application of novel zeolites*

### Abroad Internships

Exchange study program during master study at Juniata College in Pennsylvania (USA) at Laboratory of Inorganic Chemistry under the supervision of Prof. Petr Baran, 8-10/2009.

Study stage at the St. Andrews University at the School of Chemistry (Great Britain) under the supervision of Prof. Russell Morris, 10-12/2013.

### Skills and Courses

Cambridge English - Preliminary qualification (2011)

## Attendance in Conferences

School “Adsorption on Porous Materials“, Prague, CZ, 14.-15.3.2011

*Poster:* Textural Properties of the New Type of Lamellar Zeolite and its Modified Forms

4th Czech-Italian-Spanish Workshop on Molecular Sieves and Catalysis, Liblice, CZ, 15.-18.6.2011

*Oral presentation:* Post-synthesis Transformation of B-UTL Zeolite into a Lamellar Form with Modifiable Structure

5th International FEZA Conference, Valencia, Spain, 3.-7.7.2011

43th Symposium on Catalysis, Prague, Czech Republic, 7.-8. 11. 2011

*Oral presentation:* New Approaches in the Synthesis of Lamellar Zeolites and Their Modifications

School of Molecular Sieves 2012, Prague, CZ, 1.-4.3.2012

*Poster:* New IPC-1 Zeolite Family Prepared Through 3D to 2D Zeolite Conversion and Post-Synthesis Modification

International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, Hiroshima, Japan, 28.7.-1.8.-2012

*Oral presentation:* New IPC-1 zeolite family prepared through 3D to 2D zeolite conversion and post-synthesis modifications

Workshop - Challenges in Nanoporous and Layered Materials for Catalysis, Jeju, South Korea, 3.-5.8.2012

*Poster:* New IPC-1 zeolite family prepared through 3D to 2D zeolite conversion and post-synthesis modifications

44th Symposium on Catalysis, Prague, CZ, 5.-6.11.2012

*Poster:* New IPC-1 zeolite family prepared through 3D to 2D zeolite conversion and post-synthesis modifications

School of Molecular Sieves - Characterization 2013, Prague, CZ, 10.-12.3.2012

*Oral presentation:* New zeolites prepared by post-synthesis methods

British Zeolite Association 36th Annual Meeting, Keele, Great Britain, 8.-10.4.2013

*Oral presentation:* New zeolites prepared by post-synthesis method

Micromeritics Day, Prague, CZ, 16.4.2013

*Oral presentation:* New zeolites prepared by post-synthesis method

## Seznam publikací / Selected publications

Disertační práce byla vypracována na základě těchto publikací / The PhD thesis is based on the following publications:

- 1) Roth W.J., Shvets O.V., Shamzhy M., Chlubná P., Kubů M., Nachtigall P., Čejka J.;  
*Postsynthesis Transformation of Three-Dimensional Framework into a Lamellar Zeolite with Modifiable Architecture*;  
Journal of American Chemical Society, 2011, 133, 6130-6133
- 2) Shamzhy M.V., Shvets O.V., Opanasenko M.V., Yaremov P.S., Sarkisyan L.G., Chlubná P., Zukal A., Marthala V.R., Hartmann M., Čejka J.;  
*Synthesis of isomorphously substituted extra-large pore UTL zeolites*;  
Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, 15793-15803
- 3) Chlubná P., Roth W.J., Greer H.F., Zhou W., Shvets O., Zukal A., Čejka J., Morris R.E.;  
*3D to 2D routes to ultrathin and expanded zeolitic materials*;  
Chemistry of Materials, 2013, 25, 542-547
- 4) Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Wheatley P.S., Seymour V.R., Ashbrook A.E., Chlubná P., Grajciar L., Položij M., Zukal A., Shvets O., Čejka J.;  
*A family of zeolites with controlled pore size prepared using a top-down method*;  
Nature Chemistry, 2013, 5, 628-633
- 5) Mazur M., Chlubná-Eliášová P., Roth W.J., Čejka J.;  
*Intercalation chemistry of layered zeolite precursor IPC-1P*;  
Catalysis Today, 2013, in press, doi: 10.1016/j.cattod.2013.10.051
- 6) Chlubná-Eliášová P., Tian Y., Pinar A.B., Kubů M., Morris R.E., Čejka J.;  
*The ADoR mechanism for 3D-2D-3D transformation of germanosilicate IWW zeolite*;  
Submitted 2014
- 7) Wheatley P.S., Chlubná-Eliášová P., Greer H.F., Zhou W., Seymour V.R., Ashbrook A.E., Pinar A.B., Čejka J., Morris R.E.;  
*Staged de-intercalation/reorganisation as a route to zeolites with precisely tuneable porosity*;  
Submitted 2014
- 8) Smith R.L., Attfield M.P., Anderson M.W., Eliášová P., Čejka J.;  
*Atomic Force Microscopy of Novel zeolitic materials prepared by top-down synthesis and ADoR mechanism*;  
Submitted 2014

Další publikace/Further publications:

- 9) Chlubná P., Roth W.J., Zúkal A., Kubů M., Pavlatová J.;  
*Pillared MWW zeolites MCM-36 prepared by swelling MCM-22P in concentrated surfactant solutions;*  
Catalysis Today, 2012, 179, 35-42
- 10) Roth W.J., Chlubná P., Kubů M., Vitvarová D.;  
*Swelling of MCM-56 and MCM-22P with a new medium - Surfactant-tetramethylammonium hydroxide mixtures;*  
Catalysis Today, 2013, 204, 8-14
- 11) Delgado M.R., Bulánek R., Chlubná P., Arean C.O.;  
*Brønsted acidity of H-MCM-22 as probed by variable-temperature infrared spectroscopy of adsorbed CO and N<sub>2</sub>;*  
Catalysis Today 2013, in press, doi: 10.1016/j.cattod.2013.013
- 12) Bulánek R., Kolářová M., Chlubná P., Čejka J.;  
*Coordination of extraframework Li<sup>+</sup> cation in the MCM-22 and MCM-36 zeolite: FTIR study of CO adsorbed;*  
Adsorption, 2013, 19, 455-463
- 13) Arean C.O., Delgado M.R., Nachtigall P., Thang H.V., Rubeš M., Bulánek R., Chlubná-Eliášová P.;  
*Measuring the Brønsted acid strength of zeolites — does it correlate with the O–H frequency shift probed by a weak base?*  
Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, in press, doi: 10.1039/C3CP54738H