

Abstrakt

Zeolity jsou krystalické mikroporézní materiály s trojrozměrnými mřížkami vytvořenými z tetraedrů se sdílenými vrcholy. Zeolity jsou tradičně definovány jako hlinitokřemičitany ($T = \text{Si}$ a Al). V dnešní době byly mřížkové atomy rozšířeny na další tri-/tetravalentní prvky, včetně B, Ga, Ge, Ti atd., vzhledem k chemické flexibilitě zeolitů. Výsledné materiály se označují jako elementosilikáty pro příslušné zeolity obsahující výše uvedené prvky. Tyto materiály vykazují fascinující vlastnosti díky odlišné povaze prvků ve struktuře, např. strukturální flexibilitě a nastavitelné kyselosti. Využití jedinečných vlastností elementosilikátových zeolitů, jejich použití jako výchozích pevných látek pro syntézu nových materiálů a jako adsorbentů pro separaci plynů učinilo velký pokrok. Složitost faktorů ovlivňujících syntézu zeolitu však omezuje možnost kontroly klíčových parametrů tvorby zeolitu, např. krystalizačního mechanismu, rychlosti růstu krystalů a fázové selektivity. Na druhou stranu, pro konkrétní zeolitové systémy, které jsou perspektivní pro separaci plynů, korelace mezi chemickým složením navržených struktur a jejich adsorpčními vlastnostmi je těžko postižitelná.

S ohledem na výše uvedená fakta, byla tato práce zaměřena na návrh řady elementosilikátových zeolitů s laditelnými vlastnostmi (zejména morfologie, poréznost nebo kyselost) buď prostřednictvím kontroly krystalizačního mechanismu nebo manipulací se zeolitovou strukturou a chemickým složením.

Hlavní přínosy této práce jsou:

Skutečně obrácený mechanismus růstu krystalů, v němž krystalizace začíná na povrchu amorfních agregátů a poté pokračuje směrem k jejich centrům, je poprvé demonstrován v systémech syntézy zeolitu. S využitím zeolitu **AST** jako reprezentativní struktury bylo zjištěno, že koncentrace strukturu-určujícího činidla (SDA) v reakční směsi určuje usnadnění konkrétního krystalizačního mechanismu, protože je zodpovědný za nasměrování aglomerace malých částic do velkých amorfních agregátů ve velmi raných fázích syntézy před zahájením krystalizace. Při nízkém poměru $x = \text{SDA}/\text{SiO}_2$ ($0.3 \leq x \leq 0.4$) růst krystalů následuje klasickou cestu, zatímco při vysokých hodnotách ($0.5 \leq x \leq 0.7$) přechází na obrácený mechanismus růstu krystalů. Kromě toho bylo zjištěno, že F^- ionty řídí rychlost růstu krystalů: vyšší koncentrace F^- má za následek vyšší rychlost růstu.

Dva nové zeolity (IPC-17 a IPC-18) byly připraveny metodou ADOR (assembly-disassembly-organisation-reassembly) s využitím strukturní lability konkrétních „stavebních jednotek“ v germanosilikátových zeolitech. Pro realizaci úspěšné strukturální transformace byly použity různé strategie pro příslušné germanosilikáty s speciálními chemicko-strukturními vlastnostmi. Pro přípravu IPC-17 byla provedena optimalizace syntetické strategie ADOR prostřednictvím kontroly chemického složení počátečního germanosilikátu **IWR**. Pro syntézu IPC-18 bylo použito omezení přenosu hmoty v mezivrstevném prostoru produktu transformace germanosilikátového zeolitu **IWW**, což byla základní myšlenka nově vyvinuté přeskupovací techniky s využitím přenosu v plynné fázi.

Přímá syntéza izomorfně substituovaných M-CHA (M = B, Al, Ga a Ti) zeolitů bez kovových kationtů na iontových výměnných pozicích byla vyvinuta s využitím čistě křemičitého Si-CHA jako krystalizačních zárodků. Ve srovnání s dříve známými postupy byla doba syntézy příslušných zeolitů M-CHA významně zkrácena. Zavedení heteroatomů do mřížky zeolitu **CHA** bylo potvrzeno použitím MAS NMR v pevné fázi, UV-vis a FTIR spektroskopie. Bylo zjištěno, že změna charakteru heteroatomů mění geometrii 8-četného kruhového otvoru v pórech **CHA** a také ovlivňuje interakci typu „host-guest“ mezi zeolitem a CO₂, a tím i zeolitovou výkonnost při separaci CO₂/CH₄. Bylo zjištěno, že celková separační schopnost zeolitů M-CHA odpovídá pořadí Ti-CHA < Si-CHA ≈ B-CHA < Ga-CHA < Al-CHA.