

**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



Chemie mezivrstevového prostoru dvojrozměrných zeolitů
Chemistry of the Interlamellar Space of Two-dimensional Zeolites

Mgr. Michal Mazur

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

Praha, 2016

Abstrakt

Předložená disertační práce se zabývá syntézou, charakterizací a modifikací zeolitů a zeolitických materiálů. Disertace se zaměřuje především na dvourozměrné (2D) zeolity a modifikaci jejich mezivrstevového prostoru.

Zeolity jsou trojrozměrné (3D) anorganické krystalické pevné látky s mikroporézní strukturou. Některé zeolity existují také v různých vrstevnatých formách. V nedávné době objev přeměny 3D germanokřemičitanu **UTL** na vrstevnatý materiál IPC-1P odstartoval novou oblast chemie 2D zeolitů. Následná modifikace mezivrstevového prostoru prekurzoru IPC-1P vedla k objevu dvou nových 3D zeolitů: IPC-4 (**PCR**) a IPC-2 (**OKO**). Tento nový přístup přípravy nových zeolitů byl nazván **ADOR** (z anglického **A**ssembly, **D**isasassembly, **O**rganization, **R**eassembly). Tématem disertace byl výzkum možných modifikací mezivrstevového prostoru 2D prekurzoru IPC-1P. Prostor mezi vrstvami byl zvětšen pomocí interkalace aminů a kvartérních amoniových kationtů. Vmezeřením organických molekul různých velikostí lze řídit vzdálenost mezi vrstvami. Po kalcinaci různě interkalovaných prekurzorů vznikají materiály s výrazně odlišnou strukturou. To potvrzuje, že interkalace molekul ovlivňuje organizaci vrstev.

Interkalovaný prekurzor IPC-1P byl následně modifikován. Stabilizací IPC-1P různými silany nebo siloxany vznikl převážně zeolit IPC-2, ale také struktury s více oddálenými vrstvami.

Expandované vrstvy byly propojovány přes pevné můstky (pilíře), čímž vzniklo široké spektrum nových materiálů, u kterých bylo možné řídit jejich texturní vlastnosti a také vzdálenost mezi vrstvami (až na 35 Å). Vytvoření amorfních křemičitých můstků vedlo k přípravě materiálů se specifickými BET povrchem až 900 m²/g a objemem mesopórů až 0.6 cm³/g. Zavedením organických můstků ze silsesquioxanů vznikly hybridní organicko-anorganické zeolitické materiály. Tyto materiály mají relativně dobrou termální stabilitu (do 350°C) a vykazují specifické BET povrchy nad 1000 m²/g a objemy pórů nad 1.0 cm³/g.

Hlavním cílem předkládané práce byla příprava nových zeolitů předpovězených na základě teoretických studií. Omezení syntézy předpovězených zeolitů je ve vědě o zeolitech *velká hádanka*. K vysvětlení tohoto fenoménu bylo formulováno několik kritérií, které mají objasnit, proč je většina predikovaných struktur synteticky nedosažitelná. V této práci je popsána syntéza dvou nových zeolitů, které byly oba dříve považovány za 'nedosažitelné'.

Nové materiály označené IPC-9 a IPC-10 patří do skupiny **ADOR** zeolitů a byly připraveny díky reorganizaci vrstev IPC-1P. Vmezeřením molekul cholinu a diethylmethylamoniového kationtu za bazického pH dojde k posunu vrstev do požadované pozice (material se označuje jako IPC-9P). Přímou kondenzací IPC-9P vzniká nový zeolit IPC-9. Zeolit IPC-10 vzniká alkoksylylací IPC-9P prekurzoru. Nové struktury mají výjimečné kanálové systémy s lichým počtem atomů tvořící vstupní okna (10-7-četné - IPC-9; 12-9-četné - IPC-10). Struktury IPC-9 a IPC-10 byly potvrzeny Rietveldovou a Le Bailovou metodou i na základě HRTEM snímků.

ADOR metoda byla rozšířena o novou syntézní cestu spojenou s posunem vrstev. Nově připravené zeolity mají neobvyklé mřížkové energie a unikátní strukturní vlastnosti. Výsledky prezentované v předkládané disertační práci poukazují na velké možnosti přípravy celé řady nových struktur, které nelze připravit klasickými syntézními cestami. Výsledky práce naznačují, že metoda ADOR umožňuje překonat dříve posaná omezení hydrotermální syntézy zeolitů.

1. Úvod

Zeolity jsou krystalické hlinitokřemičitany, které ve své struktuře obsahují řadu kanálků a kavit s rozměry odpovídajícími jednoduchým molekulám. Díky řadě zajímavých vlastností patří zeolity k nejzajímavější a v praxi nejvíce využívané skupině anorganických materiálů. Zeolity jsou přírodní minerály, které mohou být syntetizovány i v laboratoři. Jako materiály jsou nezávadné pro životní prostředí. Kvůli řadě praktických výhod mají zeolity široké uplatnění v průmyslové i komerční sféře jako selektivní heterogenní katalyzátory, iontoměniče nebo adsorbenty plynů [1,2,3].

Tradičně chápeme zeolity jako 3D struktury, které vznikají propojením tetraedrů křemíku nebo hliníku. Přesto jsou známy některé typy zeolitů, které existují v různých 2D formách. Tento typ materiálu kombinuje nejdůležitější vlastnosti zeolitů (jako kyselost) s výhodami vrstevnatých materiálů, u kterých je značně urychlena molekulární difuze. Na rozdíl od 3D zeolitů můžeme na 2D zeolity aplikovat celou řadu post-syntézních modifikací. V současné době jsou 2D zeolity využívány pro přípravu nových materiálů metodami kondenzace, interkalace, stabilizace, pilířování a delaminace. Díky tomu existuje přes 15 strukturně odlišných typů uspořádání zeolitických vrstev [4].

Nedávno objevená hydrolyza germanokřemičitanu **UTL** na vrstvy (IPC-1P) [5] odstartovala novou oblast chemie 2D zeolitů. Modifikací vrstevnatého prekurzoru IPC-1P vznikly dva nové typy 3D zeolitů: IPC-4 (**PCR**) a IPC-2 (**OKO**). Metoda přípravy byla nazvána **ADOR** a může být aplikována i na další germanokřemičitany.

Teoretické studie ukazují, že by mělo být možné připravit milióny různých struktur zeolitů. Přesto jich dodnes bylo připraveno klasickou hydrotermální syntézou jen něco málo přes 200 [7] a z toho jen asi 50 z nich ve formě čistých křemičitanů. Tuto *zeolitickou hádanku*, proč jsou milióny struktur pro nás nedosažitelné, se teoretičtí vědci snažili objasnit zavedením řady kritérií [8].

V předkládané disertační práci je demonstrován nový postup pro přípravu dvou takových 'nedosažitelných' zeolitů, IPC-9 a IPC-10, použitím metody **Assembly-Disassembly-Organization-Reassembly**.

2. Cíle práce

Disertační práce se zabývá chemií dvourozměrných zeolitů, jejich syntézou a následnými modifikacemi. Práce je zaměřena především na mezivrstevový prostor IPC-1P prekurzoru s cílem jej modifikovat tak, aby byly připraveny nové materiály včetně plně krystalických zeolitů. Hlavní cíle práce jsou následující:

Syntéza:

- Interkalace řady organických molekul do mezivrstevového prostoru vrstevnatého IPC-1P.
- Příprava zeolitických materiálů s oddálenými vrstvami a říditelnými texturními vlastnostmi metodou pilířování.
- Syntéza zeolitů IPC-9 a IPC-10, které byly teoreticky předpovězeny a mají neobvyklé mřížkové energie a vzácná, licho-četná vstupní okna do kanálového systému.
- Rozšíření metody **ADOR** jako alternativní cesty pro syntézu zeolitů.

Charakterizace:

- Detailní charakterizace připravených materiálů za použití různých technik, např. rentgenová prášková difrakce, měření adsorpce dusíku a argonu a mikroskopické techniky (řádovací a transmisní elektronový mikroskop).

3. Materiály a metodika

Syntéza a modifikace UTL-derivátů

Germanokřemičitan **UTL** byl připraven za hydrotermálních podmínek podle postupu popsanych Shvetsem a spol. [9]. Molární složení reakční směsi bylo následující: 1.0 SiO₂: 0.5 GeO₂: 0.2 SDA: 37.5 H₂O. **UTL** obsahující hliník byl připraven s přidáním hydroxidu hlinitého (Aldrich) jako zdroje hliníku. Složení reakční směsi pro přípravu Al-**UTL** bylo následující: 0.782 SiO₂: 0.4 GeO₄: 0.018 AlO_{1.5}: 0.5 SDA: 30 H₂O.

Hydrolyza UTL

Kalcinovaný **UTL** byl hydrolyzován v 1M roztoku kyseliny octové v hmotnostním poměru na 1g zeolitu/250g roztoku při teplotě 85°C za 16 hodin. Produkt byl oddělen centrifugací a následně promyt vodou a usušen při 60°C. Hydrolyzovaný materiál byl označen jako IPC-1P.

Interkalace vrstevnatého prekurzoru IPC-1P

Vrstevnatý prekurzor IPC-1P připravený hydrolyzou germanokřemičitanu **UTL** byl míchán s řadou různých aminů a kvartérních amoniových solí. Kvartérní amoniové látky byly připraveny také v hydroxidové formě pomocí iontové výměny dle postupu Chlubné a spol. [10]. IPC-1P byl míchán s roztoky organických látek v hmotnostním poměru 1/65g po dobu 16 hodin. V případě použití hydroxidové formy bylo míchání pouze za laboratorní teploty a v případě aminů a solí byla teplota zvýšena na 75°C. Pevné produkty byly izolovány centrifugací, promyty destilovanou vodou, znovu centrifugovány a nakonec sušeny při 60°C. Interkalovaný vrstevnatý prekurzor byl označen jako IPC-1P(typ organické molekuly). Materiály byly nakonec kalcinovány při 550°C (8 hodin) s teplotním nárůstem 2°C/min. IPC-1P interkalovaný cholin hydroxidem nebo diethyldimethylamoniovým hydroxidem byl označen jako IPC-9P. Interkalace těchto molekul byla provedena dvěma způsoby: přímou interkalací nebo tzv. de-swellingem. Pevný IPC-1P byl oddělen centrifugací, následně promyt vodou a znovu centrifugován a nakonec sušen při 60°C. IPC-9P byl kalcinován při 550°C (8 hodin) s teplotním nárůstem 2°C/min. Získaný materiál byl označen jako IPC-9. Pro přípravu IPC-9 s hliníkem byl jako výchozí materiál použit Al-**UTL**.

Alkoxysilylace

Interkalované IPC-1P byly také stabilizovány za použití alkoxysilanů. Stabilizace byla provedena v 25ml autoklávu s teflonovou vložkou. Reakční směs obsahovala 1g interkalovaného IPC-1P, 10ml 1M roztoku HNO₃ a 0.5g diethoxydimethylsilanu. Autokláv s reakční směsí byl zahříván na 175°C po dobu 16 hodin za statických podmínek. Pevný produkt byl oddělen filtrací, promyt velkou dávkou vody, usušen při 60°C a nakonec

zkalcinován. Kalcinace byla provedena při 550°C (8 hodin) s teplotním nárůstem 2°C/min. Syntéza zeolitu IPC-10 byla provedena alkoxy-silylací vrstevnatého prekurzoru interkalovaného cholinem za použití postupu popsáno výše. Pro přípravu IPC-10 s hliníkem byl použit jako výchozí materiál Al-UTL a navíc byl k reakční směsi pro alkoxy-silylací přidáno 0.1g Al(NO₃)₃·9H₂O.

Pilířování

Pilířování interkalovaného prekurzoru bylo prováděno v poměru 1g interkalovaného IPC-1P na 5ml tetraethylorthosilikátu (TEOS). Směs byla zahřívána a míchána pod zpětným chladičem při 99°C po dobu 16 hodin. Pevný produkt byl oddělen centrifugací a míchán s cca 100ml po dobu 8 hodin. Výsledný materiál byl oddělen centrifugací, promyt vodou, sušen při 60°C a nakonec zkalcinován. Kalcinace byla provedena při 550°C (8 hodin) s teplotním nárůstem 2°C/min.

Syntéza zeolitických organo-anorganických hybridních materiálů

Vrstevnatý prekurzor interkalovaný s cetyltrimethylammonium hydroxidem (C₁₆TMA-OH) byl použit jako výchozí materiál pro přípravu hybridů. 0.2g IPC-1P(C₁₆TMA) bylo intenzivně mícháno v 5ml roztoku chloroformu a 0.2-0.4g 1,4-bis-(triethoxysilyl)-benzenu, 1,2-bis-(triethoxysilyl)-ethanu, 4,4-bis-(triethoxysilyl)-1,1'-bifenylu nebo octakis(tetramethylammonium)T8-silsesquioxanu po dobu 2 dnů při teplotě 60°C. Rozpouštědlo bylo částečně odpařeno při 40°C a 20 tlaku torrů. Bílá látka byla získána po dvou dnech sušení při 65°C. 0.2g takto připraveného materiálu bylo následně mícháno s 30ml roztoku 1M NH₄NO₃ ve směsi ethanol/voda (v poměru 1/1g) po dobu 2 dnů za laboratorní teploty, aby se odstranil veškerý C₁₆TMA. Získaná látka byla oddělena centrifugací a míchána s 0.2M roztokem HCl ve směsi ethanol/oktan (v poměru 1/1g) po dobu 2 dnů při 60°C. Finální produkt byl získán filtrací, promyt vodou, směsí ethanol/oktan (v poměru 1/1g) a ethanolem a nakonec sušen při 65°C přes noc.

Charakterizační techniky

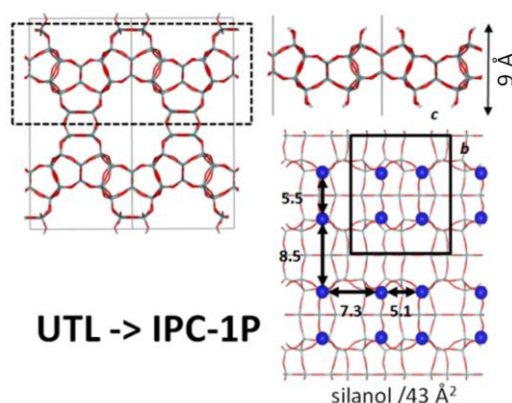
Struktura a krystalinita zeolitů byla stanovena rentgenovou práškovou difrakcí na difraktometru Bruker AXS D8 Advance vybaveným grafitovým monochromátorem a Vântec-1 detektorem s CuK α zdrojem záření a Bragg–Brentano geometrií. Adsorpční izotermy dusíku (při -196 °C) a argonu (při -186 °C) byly měřeny na přístroji Micromeritics ASAP 2020. Před měřením byly vzorky evakuovány při 250°C po dobu 8 hodin. Velikost a tvar krystalů byl stanoven za použití řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM, Jeol, JSM-5500LV). Před měřením byl vzorek pokrytý tenkou vrstvou platiny ve vakuové komoře BAL-TEC SCD-050. ¹³C MAS NMR spektra byla změřena na spektrometru Agilent V-500 (frekvence 126 MHz, délka 90° pulzu 3.7 μ s s použitím DEPTH filtru, relaxační prodleva 30 s, SPINAL ¹H decoupling, chemické posuny referencovány k tetramethylsilanu (0 ppm) za použití signálů adamantanu při 38.5 a 29.4 ppm); práškové vzorky byly umístěny v 4mm rotoru, frekvence rotace 14 kHz. Spektrometr Bruker ASX-300 byl použit k měření ²⁹Si NMR spekter (frekvence 59 MHz, 60° pulz o délce 3.8 μ s, relaxační prodleva 90 s, MLEV-16 ¹H

decoupling, chemické posuny referencovány k tetramethylsilanu (0 ppm) za použití signálů tetrakis(trimethylsilyl)silanu při -9.8 a -135.2 ppm); vzorky byly umístěny v 7mm rotoru, frekvence rotace 5 kHz.

Termogravimetrická analýza byla provedena na TG-750 Stanton Redcroft termovahách v atmosféře vzduchu při 20-900°C s teplotním nárůstem 10°C/min. Termogravimetrická analýza a měření ^{13}C MAS NMR spekter bylo provedeno firmou Eni S.p.A., v Miláně (Itálie). 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 v Advanced Microscopy Laboratory, Nanoscience Institute of Aragon, University of Zaragoza, Španělsko.

4. Výsledky a diskuze

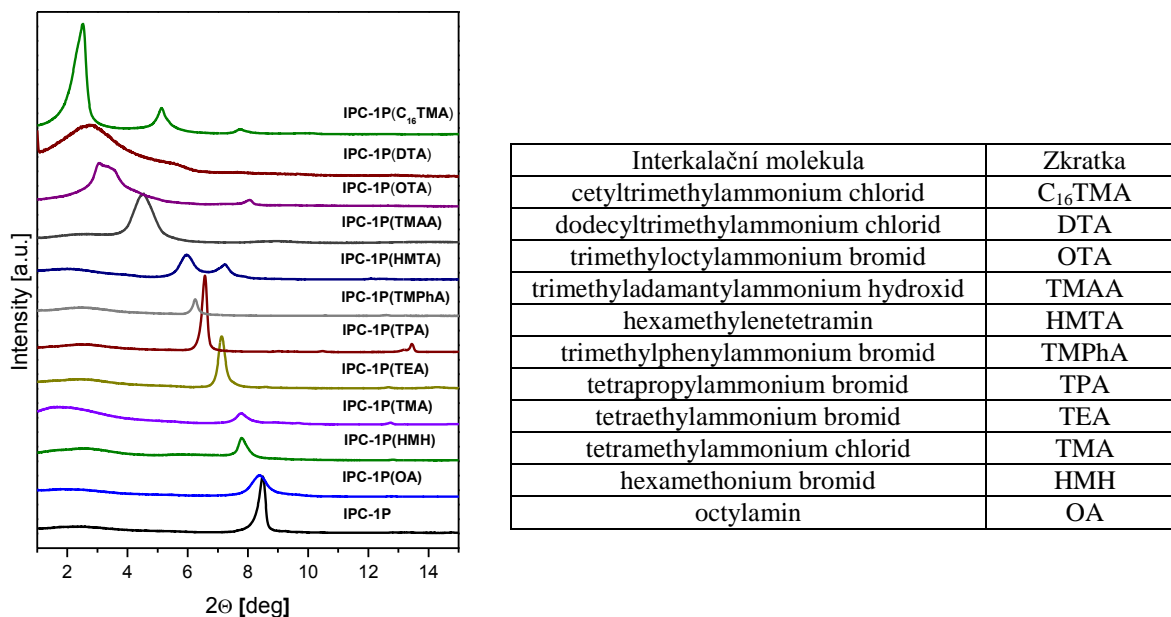
Důležitým bodem práce bylo navržení nové metody, kterou by šlo kontrolovat vzdálenost mezi vrstvami v prekurzoru. Hydrolýzou zeolitu **UTL** v kyselém roztoku (1M CH_3COOH , při 85°C) vzniká vrstevnatý prekurzor zeolitu označený jako IPC-1P [Obr. 1]. Na rentgenovém práškovém difraktogramu je patrný dominantní pík, který odpovídá vzdálenosti mezi vrstvami a po hydrolýze je posunut směrem k vyšším 2θ úhlům. Na difraktogramu jsou zřetelné i linie odpovídající samotným vrstvám, což dokazuje jejich zachování. Hydrolýza zeolitu **UTL** je umožněna především díky přítomnosti germania v jednotkách D4R umístěných mezi vrstvami. Vazby s Ge jsou méně stabilní než vazby mezi atomy křemíku. Po hydrolýze zůstávají zachovány pouze pevné křemičitanové vrstvy, které drží pohromadě díky vodíkovým vazbám mezi povrchovými silanolovými skupinami. Díky tomu nejsou mezi vrstvami žádné kovaletní vazby, což umožňuje s vrstvami dále manipulovat.



Obr. 1 Struktura 3D zeolitu **UTL**, jedné vrstvy IPC-1P a uspořádání silanolových skupin na jeho povrchu (silanoly označeny modře).

Obecnou cestou, jak přerušit vodíkové vazby mezi vrstvami, je použití roztoku interkalantu s bazickým pH. Příslušného pH (přibližně 13) bylo dosaženo buď přidáním zásady (TPA-OH) nebo iontovou výměnou interkalující molekuly do hydroxidové formy. Obě cesty zde byly použity. Hlavní výhodou použití iontově vyměněného organického reaktantu je skutečnost, že do systému pak není potřeba přidávat další látky (např. výše zmíněný TPA-OH). Přesto bylo v některých případech nutné tento TPA-OH roztok přidat. Expanze mezivrstevného prostoru bylo provedeno přes tzv. swelling krok. Standartní látkou, která se pro swelling používá, je

hexadecyltrimethylammonium chlorid nebo bromid (C_{16} TMA), ke kterému se přidává roztok TPA-OH, aby bylo dosaženo bazického pH. Molekuly použité pro swelling, s obecným vzorcem C_n TMACl, se lišily v délce řetězce, kde $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$. Předpokládalo se, že různě velké molekuly povedou k různým vzdálenostem mezi vrstvami v interkalovaném prekursoru. Pro stanovení této vzdálenosti byla použita rentgenová prášková difrakce. Difraktogramy ukazovaly u všech vzorků přítomnost dominantního píku v oblasti nízkých úhlů. Pozice tohoto píku, s Millerovými indexy (200), odpovídá vzdálenosti mezi vrstvami u jednotlivých prekursorů. Difrakční linie v rozmezí úhlů $7-30^\circ 2\theta$ se shodují s liniemi u UTL/IPC-1P, což dokazuje, že se struktura samotných vrstev nezměnila.



Obr. 2 Rentgenové práškové difraktogramy různě interkalovaných prekursorů IPC-1P. V tabulce je uveden výčet použitých molekul a jejich zkratk.

Kromě toho byly interkalace provedeny i s aminy a amonnými solemi (chloridy či bromidy). Interkalace vybraných amonných hydroxidů byla provedena za laboratorní teploty. Nižší teplota v případě hydroxidových forem byla zvolena kvůli možnému rozpouštění vrstev IPC-1P v bazickém prostředí. Produkty byly označeny jako IPC-1P(typ organické molekuly) a byly charakterizovány rentgenovou práškovou difrakcí [Obr. 2]. Molekuly aminů vedly jen k malé expanzi mezivrstevového prostoru, což naznačuje, že jsou molekuly umístěny horizontálně mezi vrstvami. Z toho lze usuzovat, že aminy nejsou schopné přerušit vodíkové vazby mezi vrstvami, a proto žádná velká expanze mezivrstevového prostoru nebyla pozorována. Přesto použití objemnějšího interkalantu vedlo k větší vzdálenosti mezi vrstvami [Obr. 2]. Po interkalaci byly vrstvy znovu spojeny během kalcinace při 550°C (8 hodin). Produktem kalcinace aminem interkalovaných IPC-1P byl většinou zeolit IPC-4 (**PCR**). Je třeba zdůraznit, že kalcinace čistého, neinterkalovaného prekursoru většinou nevedla k vysoce organizovaným strukturám, ale k méně uspořádanému materiálu označovanému jako IPC-1. Tím se prokázalo, že aminy jsou schopné uspořádat/organizovat vrstvy v prekursoru. Kalcinace interkalovaných prekursorů s relativně velkou mezivrstevovou vzdáleností nevedla k tak jasným závěrům. Na rentgenových práškových difraktogramech bylo ukázáno, že

kalcinací IPC-1P(DTA) vzniká zeolit IPC-4, zatímco kalcinace IPC-1P(OTA) vede ke směsi IPC-4 a IPC-2. Nicméně kalcinace materiálů IPC-1P(C₁₆TMA) a IPC-1P(TMAA), které mají oba velké vzdálenosti mezi vrstvami nevedla k dobře uspořádaným materiálům. Pro tyto materiály jsou typické difrakční linie velmi nízkých intenzit. Materiály jsou podobné IPC-1. Jejich neuspořádaná struktura je pravděpodobně zapříčena velkou mezivrstvou vzdáleností (až 27 Å). Z toho vyplývá, že delší vzdálenost mezi vrstvami, větší expanze, znesnadňuje organizaci vrstev a tím i tvorbu dobře uspořádaných struktur. Je také možné, že některé sousedící vrstvy se spojí uspořádaným způsobem, ale v celém krystalu jsou i vrstvy v neuspořádaném sledu.

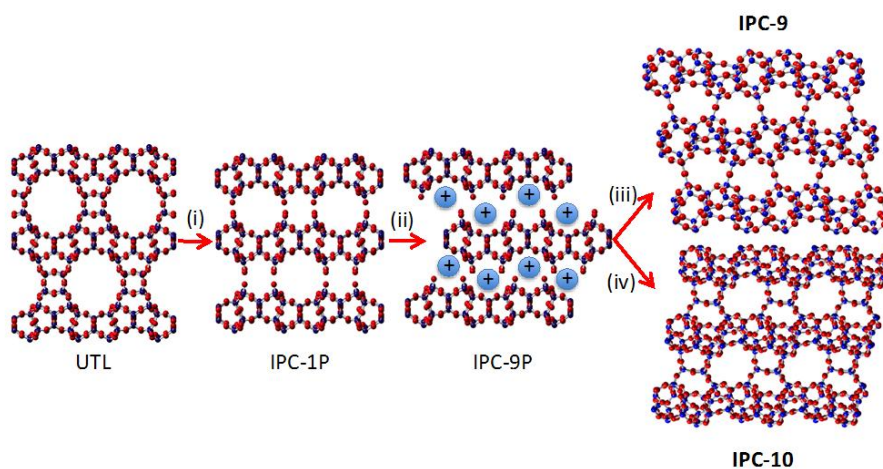
IPC-1P byl modifikován přidáním pilířů mezi vrstvy (anorganických i organických). Prvním příkladem je zavedení permanentních pilířů z amorfního oxidu křemičitého. Tato metoda, označovaná jako tzv. pilířování, využívá oddálení vrstev, které je provedeno během swellingu. Swelling umožňuje přípravu prekursoru s různě oddálenými vrstvami (s expanzí až k 27.1 Å). Po swellingu následuje krok pilířování s použitím TEOS jako zdroje křemíku. Výsledkem je mesoporézní molekulové síto s permanentě oddálenými vrstvami, přičemž jejich vzdálenost lze nastavit. Druhým typem materiálů s pilíři jsou organicko-anorganické hybridní materiály s texturními vlastnostmi, které lze snadno ovlivňovat. Ty jsou připraveny z IPC-1P po swellingu s C₁₆TMA kationtem (materiál označený jako IPC-1SW). Po dvou dnech míchání při 60°C s příslušnými molekulami vznikl materiál s můstkovými silsesquioxany a polyhedrálními oligomerickými siloxany mezi vrstvami. Molekuly C₁₆TMA byly následně odstraněny sérií extrakčních reakcí s použitím roztoků NH₄NO₃ a HCl. V konečném pilířovaném materiálu jsou molekuly kovalentně vázané na povrch IPC-1P vrstev díky kondenzaci terminálních alkoxy skupin s terminálními Si-OH skupinami z IPC-1P. Tím vznikne pilířovitý materiál s organickými nebo anorganickými pilíři mezi vrstvami (stanoveno na základě rentgenové práškové difrakce, TEM, termogravimetrie a analýzy distribuce velikosti mikropórů). Molekuly použité pro přípravu těchto hybridních materiálů byly: 1,4-bis-(triethoxysilyl)-benzen, 1,2-bis-(triethoxysilyl)-ethan, 4,4-bis-(triethoxysilyl)-1,1'-bifenyl. Jako anorganický pilíř byl použit octakis(tetramethylammonium)T8-silsesquioxan. Mezivrstvý prostor obsahuje více než jen jednu molekulu tohoto linkru. Tím vzniká mesoporézní nebo hierarchický mikro-mesoporézní materiál se specifickým BET povrchem nad 1000 m²/g a celkovým objemem mesopórů přes 1 cm³/g. Připravené hybridní materiály vykazovaly relativně vysokou hydrotermální stabilitu (do 350°C).

Anorganické propojení vrstev nemusí být nutně amorfního charakteru. Pokud se jako interkalant použijí alkoxyasilany, je možné připravit 3D zeolit z vrstev IPC-1P metodou stabilizace. Typický proces stabilizace je založen na alkoxyasilaci za použití diethoxydimethylsilanu v roztoku kyseliny s následnou kalcinací při 550°C v proudu vzduchu, která zajistí odstranění zbytků organických molekul. Díky specifické distribuci silanolových skupin na povrchu, je IPC-1P unikátním případem v porovnání s ostatními 2D prekurzory. Silanolové skupiny tvoří skupiny po čtyřech, které jsou umístěny blízko sobě. Proto je silanolová hustota (1 silanol/43 Å²) [Obr. 1] v porovnání s ostatními prekurzory relativně vysoká, např. MCM-22P s 1 silanolem/90 Å². Díky tomu jsou mezivrstvé, můstkové siloxany dostatečně blízko u sebe a mohou během stabilizace zkonenzovat. Tím vzniká nová, čtvercová, spojovací jednotka S4R mezi vrstvami. Narozdíl od ostatních zeolitických struktur vzniká stabilizací plně propojený, 3D zeolit, IPC-2 (OKO). Z hlediska mezivrstvé

vzdálenosti se zeolit IPC-2 s S4R jednotkami řadí mezi zeolit IPC-4 (s vrstvami propojenými kyslíkovými můstky) a zeolit **UTL** (s vrstvami propojenými přes D4R).

IPC-1P prekurzory interkalované různými molekulami (jejich příprava a vlastnosti jsou diskutovány výše) byly také stabilizovány. Většina těchto materiálu, a to především ty s menšími interkalanty, dala po kalcinaci vzniknout zeolitu IPC-2. Nicméně stabilizace více expandovaných prekurzorů vedla k materiálům s většími vzdálenostmi mezi vrstvami.

Hlavním záměrem předkládané disertace bylo prozkoumání interkalační chemie u prekurzoru IPC-1P s cílem najít novou syntézní cestu k zeolitům, které byly teoreticky předpovězeny, ale nebyly dosud připraveny. Tyto materiály se podařilo syntetizovat díky bočnímu posunu vrstev s následným propojením v nových, posunutých pozicích. Z energetického hlediska nebylo toto uspořádání s posunutými vrstvami nejstabilnějším možným uspořádáním. Uplatnění strategie **ADOR** se zásadně liší od tradičních metod přípravy, což je naprosto nezbytné k syntéze „nedosažitelných“ zeolitů [Obr. 3].



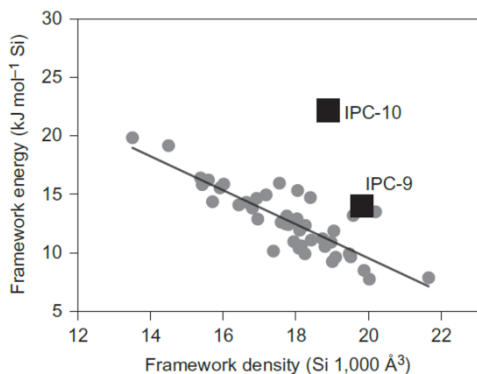
Obr. 3 Schéma znázorňující postup při syntéze ‘ „nedosažitelných“ ’ zeolitů. (i) rozložení **UTL** na IPC-1P prekurzor, (ii) boční posun vrstev díky interkalaci cholinu nebo DEDMA vedoucí k IPC-9P, (iii) přímá kondenzace IPC-9P na IPC-9 zeolit, (iv) alkoxylylace IPC-9P vedoucí k zeolitu IPC-10.

Díky interkalaci kationtu cholinu nebo diethylmethylamoniového kationu v IPC-1P dojde k posunu vrstev z výchozí preferované pozice. Kalcinací posunutých vrstev (IPC-9P) vznikne zeolit, který má vzhledem k jeho hustotě neobvykle vysokou mřížkovou energii [Obr. 4].

Posunuté vrstvy v IPC-9P během kalcinace zkonzovaly a vytvořily nové kyslíkové můstky, analogicky s IPC-4. Struktura IPC-9 se tedy skládá z vrstev typu **UTL** vzájemně propojených přes kyslíkové můstky. Materiál má 2D kanálový systém s 10- a 7-četnými vstupními okny. Struktura zkalcinovaného IPC-9 se velmi dobře shoduje se strukturou, která byla dříve předpovězena a simulována. Jeho struktura byla potvrzena na základě porovnání experimentálně zjištěných dat s těmi simulovanými získanými Rietveldovou a Le Bailovou metodou. Navíc byla struktura potvrzena i za použití mikroskopické techniky HRTEM.

Zeolit IPC-10 má stejné uspořádání vrstev jako IPC-9P, liší se pouze typem spojení, které je zde přes S4R jednotky. Tím vznikl 12- a 9-četný kanálový systém. V případě přípravy IPC-10 byl navíc přidán zdroj křemíku (ve formě DEDMS), který se interkaloval mezi vrstvy. Tento proces je analogický s přípravou zeolitu IPC-2, který se ale liší uspořádáním vrstev v prekurzoru. Po alkoxylylaci a kalcinaci prekurzoru IPC-9P jsou posunuté vrstvy spojeny

přes nové SR4 jednotky. V IPC-10 nebyly zjištěny žádné přebývající volné silanolové skupiny a jeho struktura byla potvrzena na základě porovnání dat z HRTEM s modely získanými Le Bailovou metodou.



Obr. 4 Závislost mřížkové energie na hustotě mřížky. Pozice všech známých křemičitanů jsou označeny jako šedé tečky a pozice IPC-9 a IPC-10 jsou označeny jako černé čtverečky. Normovaná korelace mřížkové energie a hustoty pro známé zeolity je znázorněna jako linie.

Mřížkové energie pro dva nové zeolity, IPC-9 a IPC-10, byly spočítány a porovnány s hodnotami pro ostatní známé křemičitanové zeolity [Obr. 4]. Jejich umístění na diagramu energie-vs-hustota dokazuje, že oba leží daleko od hodnot typických pro ostatní zeolity. IPC-9 leží na hranici oblasti pro známé zeolity, zatímco IPC-10 se nachází ještě mnohem dále.

Při srovnání LID kritérií stanovených pro připravené zeolity, materiály **PCR** a **OKO** splňují všech pět kritérií. Na druhou stranu zeolit IPC-9 nespĺňuje dvě z nich a zeolit IPC-10 dokonce tři kritéria. Z tohoto důvodu jsou tyto struktury vzniklé posunutím vrstev označovány jako ‘nedosažitelné’.

Nejdůležitějším výsledkem předkládané práce nejsou samotné dva nové zeolity, ale objevení nové cesty pro přípravu zeolitů metodou ADOR. Dalším důležitou skutečností je fakt, že dříve stanovená kritéria dosažitelnosti mohou být překonána, respektive popřena. Nyní existují už minimálně dva dříve ‘nedosažitelné’ zeolity, které byly připraveny. V zásadě lze metodu ADOR aplikovat i na další germanokřemičitanové zeolity za účelem přípravy vrstevnatých prekurzorů. Lze usuzovat, že především struktury podobné zeolitu **UTL** lze použít pro aplikaci ADOR. U germania je známo, že se nachází ve specifických krystalografických pozicích, a to v D4R jednotkách. Díky této vlastnosti lze provést top-down syntézu IPC-1P z **UTL**, jako první krok procesu ADOR. Existují i další germanokřemičitanové zeolity obsahující D4R jednotky, ale kromě toho jsou určité další podmínky, které zeolit musí splňovat, aby byl tzv. ‘ADOR-aktivní’. Nejdůležitějším požadavkem je přítomnost germania ve struktuře, ale ve specifických pozicích v D4R jednotkách. U ‘ADOR-aktivních’ zeolitů by se tyto jednotky měly nacházet pouze podél jedné osy tak, aby se struktura skládala z křemičitanových desek spojených přes germaniové ‘pilíře’. V případě **UTL** pak přerušení vazeb mezi vrstvami hydrolýzou vede k 2D materiálu IPC-1P. Tento typ struktury byl popsán i pro zeolity **ITH**, **IWW**, **ITR**, **UOV** a některé další typy, což potenciálně otevírá cestu k celé řadě dalších nových struktur.

Tato práce dokazuje, že tradiční pohled na dosažitelnost hypotetických struktur může být rozšířen o další syntetický postup – ADOR. *Zeolitická hádanka* představuje skutečnost, že přestože byly predikovány miliony struktur, pouze několik málo z nich bylo ve skutečnosti

experimentálně připraveno. Výsledky této práce dávají naději, že tato *hádanka* je nyní vyřešena.

5. Závěry

Mezivrstvový prostor zeolitického prekursoru IPC-1P byl modifikován za použití různých syntézních postupů. IPC-1P je vrstevnatý materiál připravený hydrolyzou germanokřemičitanu **UTL** (metodou top-down). Mezi vrstvy IPC-1P byla následně interkalována celá řada organických molekul, což vedlo k expanzi mezivrstvového prostoru. Rozsah expanze závisel na typu použité molekuly. Oddělení vrstev vyžadovalo relativně vysoké pH, kterého bylo dosaženo přidáním tetrapropylamoniového hydroxidu nebo použitím iontově výměnné výchozí soli. Proces interkalace lze kontrolovat a tím i řídit charakter výsledného materiálu. Navíc mohou být vrstvy IPC-1P oddáleny do různých vzdáleností a mohou být i různě navzájem organizovány.

Interkalovaný prekursor byl modifikován za použití různých postupů, které vedly k odlišným materiálům. Na alkoksylylaci vrstevnatého prekursoru bylo ukázáno, že je možné stabilizovat vrstvy i ve vzdálenosti větší, než jaká byla předtím známá pro zeolit IPC-2. Takové materiály jsou termálně stabilní a předpokládá se, že by mohly vést k novým strukturám. Navíc byly vrstvy modifikovány zavedením permanentních pilířů. Pilíře byly buď anorganické z amorfního oxidu křemičitého nebo organické z molekul silsesquioxanu. Výsledné materiály se lišily texturními vlastnostmi jako je specifický BET povrch a objem mikro a mesopórů. U materiálů s anorganickými pilíři lze řídit výsledné vlastnosti v širokém rozmezí. Zavedení organických pilířů zase umožňuje další funkcionizace materiálu.

Interkalace byla především použita jako organizační krok v postupu **ADOR**, kterým se tato práce zabývá. Díky této nové syntézní metodě byly připraveny dva nové, dříve predikované zeolity IPC-9 a IPC-10 [Obr. 2]. Tak bylo prokázáno, že dříve 'nedosažitelné' zeolity jsou nyní již dosažitelné cíle. Nově připravené, křemičitanové zeolity mají neobvyklé mřížkové energie a vzácné strukturní vlastnosti, jakými jsou vstupní okna do kanálků tvořená lichým počtem atomů (7-četné a 9-četné).

Studie mezivrstvového prostoru u dvourozměrného zeolitického prekursoru IPC-1P ukázala, jak je tato chemie rozmanitá a že vede k celé řadě rozdílných produktů. Zejména postup **ADOR** se ukázal být vyjímečnou novou metodou pro přípravu nových materiálů, které nelze klasickými metodami připravit.

6. Použitá literatura

1. Čejka J., Corma A., Zones S. (Eds.), *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, **2010**, Vol. 2
2. Čejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F. (Eds.), *Introduction to zeolite science and practise*, 3rd Ed.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier: Amsterdam, **2007**, Vol. 168
3. Davis M.E., *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 239
4. Li X., Deem M. W., *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 15835-15839.
5. Roth W. J., Gil B., Marszalek B., *Catal. Today* **2014**, 227, 9-14.

6. Roth W.J., Shvets O.V., Shamzy M., Chlubná P., Kubů M., Nachtigall P., Čejka J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6130.
7. Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Wheatley P.S, Seymour V.R., Ashbrook S.E., Chlubná P., Grajciar L., Položij M., Zukal A., Shvets O.V., Čejka J., *Nature Chem.* **2013** 5, 628.
8. Morris R.E., Čejka J., *Nature Chem.* **2015**, 7, 381.
9. Shvets O. V., Kasian N., Zukal A., Pinkas J., Čejka J., *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3482-3495.
10. Chlubná P., Roth W. J., Zukal A., Kubů M., Pavlatová J., *Catal. Today* **2012**, 179, 35-42.
11. The DEPTH filter is a composite (90°-180°-180°) excitation pulse with 16-step phase cycling (onepuldpth Agilent pulse program) to suppress the background signal from the Kel-F spacers, adapted from Cory D.G., Ritchey W.M. *J. Magn. Reson.* **1988**, 80, 128.

Abstract

The presented PhD thesis is focused on the synthesis, characterization, and modifications of zeolites and zeolitic materials. The main goals are two-dimensional (2D) zeolites and modification of their interlamellar space.

Zeolites are three-dimensional (3D) inorganic crystalline solids with a microporous framework structure. Some of them exist in various layered forms. Recently, the transformation of 3D germanosilicate **UTL** into layers (IPC-1P) has started a new branch in 2D zeolites chemistry. Modifications of the layered precursor IPC-1P led to discovery of the two novel 3D zeolites: IPC-4 (**PCR**) and IPC-2 (**OKO**). This novel approach in the zeolite synthesis is called **ADOR** chemistry (**A**ssembly, **D**isassembly, **O**rganization, **R**eassembly).

The thesis was focused on the investigation of the interlamellar space of IPC-1P. Space was expanded by intercalation of organic compounds; amines and quaternary ammonium cations. The organic molecules organize the layers in designable way, e.g. with controlled interlayer distance. Calcination of variously intercalated precursor produces materials with substantial differences in the structure.

Intercalated IPC-1P precursor was variously modified. Stabilization of IPC-1P with various silanes or siloxanes produces mostly IPC-2 zeolite, but also more expanded structures. Expanded layers were connected with permanent props, which create large spectrum of novel materials with controllable textural properties. The interlayer distance of them was tuneable (expansion up to 35 Å). Amorphous silica props were introduced by pillaring procedure resulting in materials exhibiting BET areas and mesopores volumes up to 900 m²/g and 0.6 cm³/g, respectively. The incorporation of organic props (made of silsesquioxanes) resulted in hybrid organic-inorganic zeolitic materials. Final materials have relatively good thermal stability (up to 350 °C) and show BET areas and mesopores volumes larger than 1000 m²/g and 1.0 cm³/g, respectively.

The main aim of presented work was to produce new zeolites predicted by theoretical calculations. The limitation of the synthesis of predicted zeolite frameworks is known as *zeolite conundrum*. Several criteria have been formulated to explain why most zeolites are unfeasible synthesis targets. Here, the procedure of the synthesis of two new zeolites is reported. Both of them were previously recognized as ‘unfeasible’.

The novel materials were denoted as IPC-9 and IPC-10 and belong to the family of **ADOR** zeolites. These zeolites were obtained by reorganization of IPC-1P layers. Intercalation of choline or diethyldimethylammonium cations at basic pH induces the shift of the layers to the preferable position (material denoted as IPC-9P). Direct condensation of IPC-9P creates new zeolite IPC-9. IPC-10 is formed by alkoxylation of IPC-9P. New structures have exceptional channel systems exhibiting odd-member channels (10-7-rings and 12-9-rings for IPC-9 and IPC-10, respectively). Structures were confirmed using Rietveld refinement, Le Bail method, and HRTEM imaging.

The **ADOR** approach has been extended towards new synthetic pathway. The newly prepared zeolites have unprecedented energetics and rare structural features. The results presented in the thesis show great opportunity for further exploration of this area and the possibility of preparing a whole new class of structures that cannot be accessed by traditional methods of synthesis. This study suggests that the *zeolite conundrum* is solved.

1. Introduction

Zeolites are crystalline aluminosilicates with pores and cavities of molecular dimensions. Their several advantages place them among the most useful and interesting inorganic materials. Zeolites can be found as natural minerals or are synthesized. They are environmentally friendly, showing exceptional practical benefits as selective heterogeneous catalysts, ion-exchangers or gas adsorbents in certain industrial and commercial applications [1,2,3].

Conventional zeolites have been recognized as 3D tetrahedrally-connected frameworks however some of them are also known to exist in various 2D layered forms. This kind of material combines the essential features of zeolites (like acidity) with the advantages of lamellas, i.e. overcoming the diffusion limits. Moreover, unlike the 3D zeolites, 2D zeolites have many post-synthesis modification possibilities. To date, 2D zeolites have been used for the preparation of the new materials via condensation, intercalation, stabilization, pillaring, and delamination processes. This resulted in more than 15 different structural types constructed with zeolite layers [4].

Recently, the hydrolysis of germanosilicate **UTL** to layers (IPC-1P) [5] has started the new branch in 2D zeolites chemistry. Modifications of the layered precursor IPC-1P led to discovery of the two novel, 3D zeolites: IPC-4 (**PCR**) and IPC-2 (**OKO**). This approach, called **ADOR** chemistry, is in principle applicable to other germanosilicates [6].

Theoretical studies suggest that there are millions of possible zeolite topologies, however up-to-date only about 200 of them were prepared by traditional solvothermal methods [7], and merely about 50 among them are pure silica materials. The limitation in the synthesis of predicted zeolite frameworks is known as zeolite conundrum. Several criteria have been formulated to explain why most zeolites are unfeasible synthesis targets [8].

This thesis demonstrates the way of synthesis of two such ‘unfeasible’ zeolites, IPC-9 and IPC-10, through the **Assembly–Disassembly–Organization–Reassembly** mechanism.

2. Aims of study

This PhD thesis explores the chemistry of two-dimensional zeolites, their synthesis and modifications. Special interest was dedicated to the exploration of interlamellar space of zeolite precursor IPC-1P. The work was focused on the searching of appropriate synthetic paths to prepare new materials, including fully crystalline zeolites. The main goals are summarized as follows:

Synthesis

- To investigate intercalation chemistry of IPC-1P zeolite precursor by introducing various organics into interlayer space.
- To prepare expanded zeolitic materials with designable textural properties by pillaring.
- To synthesise inorganic-organic hybrid materials based on IPC-1P layers.
- To synthesise computationally predicted zeolites IPC-9 and IPC-10 with unprecedented energy of the framework and rare, odd-ring channels.
- To extend ADOR approach as the alternative way of zeolite synthesis.

Characterization

- To perform detailed characterization of prepared materials using different techniques, e.g. X-ray powder diffraction, nitrogen and argon adsorption measurements, and microscopy techniques (scanning and transmission electron microscopy).

3. Materials and methods

Synthesis and modifications of UTL-derivatives

Synthesis of the parent germanosilicate **UTL** was carried out under hydrothermal conditions following the procedure described by Shvets et al. [9]. The molar composition of a reaction gel was: 1.0 SiO₂: 0.5 GeO₂: 0.2 SDA: 37.5 H₂O. Al-containing **UTL** was prepared using aluminum hydroxide (Aldrich) as a source of Al. In case of Al-**UTL** the ratio of reaction mixture was: 0.782 SiO₂: 0.4 GeO₂: 0.018 AlO_{1.5}: 0.5 SDA: 30 H₂O.

Hydrolysis of UTL

Calcined **UTL** was hydrolyzed in 1M acetic acid with the w/w ratio 1/250 at 85 °C for 16 h. The product was isolated by centrifugation, washed with water and dried at 60 °C. The hydrolyzed product was a layered material denoted IPC-1P.

Intercalation of layered zeolite precursor

The layered material obtained by hydrolysis of **UTL** germanosilicate was treated with different amines or quaternary ammonium salts to attempt their intercalation between the layers. Quaternary ammonium salts were prepared also in hydroxide form by ion-exchange following the procedure by Chlubná et al. [10]. The IPC-1P was treated with the solutions of the organic compounds with w/w ratio of 1/65 for 16 h. Intercalation of hydroxides was performed at room temperature. Amines and salts were introduced at 75 °C. The solid products were isolated by centrifugation, washed out with distilled water, centrifuged again, and dried at 60 °C. Intercalated layered precursors were denoted IPC-1P(organic). Samples were calcined at 550 °C for 8 h with a temperature ramp of 2 °/min. IPC-1P intercalated with choline hydroxide or diethyldimethylammonium hydroxide was designated as IPC-9P. Intercalation of those two molecules was performed in two ways: by direct intercalation or by de-swelling method. Solid IPC-9P was centrifuged, washed out with distilled water, centrifuged again, and dried in oven at 60 °C. IPC-9P was calcined at 550 °C for 8 h with temperature ramp of 2 °/min. The obtained material was designated as IPC-9. To get the IPC-9 zeolite with aluminum the Al-**UTL** was used as a parent material.

Alkoxysilylation

IPC-1P(organic)s were also stabilized by alkoxysilylation. The stabilization of intercalated IPC-1P was carried out in a 25 ml Teflon-lined autoclave. The reaction mixture contained 1.0 g of IPC-1P(organic), 10 ml of 1M HNO₃ water solution, and 0.5 g of diethoxydimethylsilane. The autoclave with reaction mixture was heated at 175 °C for 16 h. The solid product was separated by filtration, thoroughly washed with water, dried at 60 °C, and calcined.

Calcination was carried out at 550 °C for 8 h with a temperature ramp of 2 °/min. Synthesis of new zeolite IPC-10 was performed by alkoxysilylation of choline intercalated layered precursor (IPC-9P). Obtained product was designated as IPC-10. The IPC-10 samples containing aluminum had been prepared using Al-UTL as a parent material and additionally 0.1 g of Al(NO₃)₃·9H₂O was added to the autoclave in the alkoxysilylation step.

Pillaring

The pillaring of intercalated materials was carried out using 1 g of IPC-1P(organic) in 5 ml of tetraethylorthosilicate (TEOS). The mixture was stirred and heated under reflux at 99 °C for 16 h. The solid product was isolated by centrifugation and washed out with water (100 ml) for 8 h. After that, the product was once again isolated by centrifugation, washed out with water, dried at 60 °C, and calcined. Calcination was carried out at 550 °C for 8 h with a temperature ramp of 2 °/min.

Synthesis of zeolitic organic-inorganic hybrids

IPC-1P intercalated with C₁₆TMA (0.2 g) was vigorously stirred with a chloroform solution (5 ml) of 0.2 – 0.4 g of 1,4-bis-(triethoxysilyl)-benzene, 1,2-bis-(triethoxysilyl)-ethane, 4,4-bis-(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl or octakis(tetramethylammonium)T8-silsesquioxane for 2 days at 60°C. Solvent was partially evaporated at 40°C and 20 torr. The white solid obtained was dried for 2 days at 65°C. To remove C₁₆TMA, the pillared material (0.2 g) was suspended in 30 ml of 1M NH₄NO₃ solution in ethanol/H₂O (w/w = 1/1) for 2 days at room temperature. The solid, separated by centrifugation, was treated with 0.2M HCl solution in ethanol/octane mixture (w/w = 1/1) for 2 days at 60°C. The final product was filtered off, washed with water, ethanol/octane (w/w = 1/1) solution, ethanol and then dried at 65°C overnight.

Characterization techniques

X-ray powder diffraction data were obtained on a Bruker AXS D8 Advance diffractometer with a Vantec-1 detector in the Bragg-Brentano geometry using Cu_{Kα} radiation. Textural parameters of the samples were determined using adsorption of nitrogen and argon. The adsorption isotherms of nitrogen at –196 °C and argon at –186 °C were recorded using an ASAP 2020 (Micromeritics) static volumetric apparatus. Before adsorption the samples were degassed under turbomolecular pump vacuum at 250 °C for 8 h. The morphologies of the specimen particles were examined by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-5500LV. For the measurement, crystals were covered with a thin platinum layer by sputtering in vacuum chamber of a BAL-TEC SCD-050.

¹³C MAS NMR spectra were collected using an Agilent V-500 (at 126 MHz, 3.7 μs 90° pulse with a DEPTH filter [11], 30 s delay, spinal ¹H decoupling and shifts referenced to tetramethylsilane (0 ppm) using adamantane (at 38.5 and 29.4 ppm)) for powders contained in 4 mm rotors spinning at 14 kHz. A Bruker ASX-300 was used to observe ²⁹Si (59 MHz, 3.8 μs = 60° pulse, 90 s delay, mlev16 ¹H decoupling, shifts referenced to tetramethylsilane at 0 ppm using tetrakis(trimethylsilyl)silane at -9.8 and -135.2 ppm) for samples contained in 7 mm rotors spinning at 5 kHz. Thermogravimetric analyses were performed on a TG-750 Stanton Redcroft thermobalance in air between 20 and 900°C with a heating rate of 10°C/min. The

thermogravimetric analyses and ^{13}C MAS NMR were performed in Eni S.p.A., Refining and Marketing Division, San Donato Milanese, Italy.

High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) was carried out on a JEOL JEM-2011 electron microscope operating at an accelerating voltage of 200 kV. The HRTEM images were recorded using a 9 Gatan 794 CCD camera. The measurements were carried out in Advanced Microscopy Laboratory, Nanoscience Institute of Aragon, University of Zaragoza, Spain.

4. Results and discussion

The first challenge was to propose the method how to control the interlayer distance of layered precursor. Hydrolysis of **UTL** zeolite under acidic conditions (1M CH_3COOH , 85 °C) provides layered zeolite precursor denoted IPC-1P [Fig. 1.]. The dominant peak of the XRD pattern, indicating the interlayer distance, is shifted towards higher 2θ values. Moreover, the XRD pattern of IPC-1P shows intralayer reflections proving the preservation of layers. Hydrolysis is possible because of the presence of Ge atoms preferentially located in the D4R units in the **UTL** framework. The bonds containing Ge atoms are less stable than those with silicon. After hydrolysis only dense silica layers are preserved. Surface silanol groups keep the layers together by hydrogen bonding. There are no covalent connections between layers, which makes possible to separate them during further modifications.

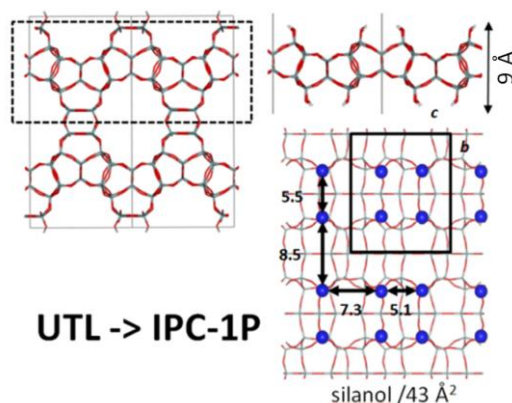


Fig. 1. Structure of 3D **UTL** zeolite, single IPC-1P layer, and silanol arrangement on its surface (silanol groups are in blue colour).

The common way how to break hydrogen bonding is to use the solution of intercalate with basic pH. The appropriate pH (approx. 13) was achieved by adding of a base (TPA-OH) or by exchange of the agent molecule itself to hydroxide form. Both routes were used in the study. The major advantage of usage of exchanged organic agent is that there are no additional species in the system. Nevertheless, in some processes the additional TPA-OH solution had been used. The expansion of layers was realized by swelling. The standard agent used for swelling is hexadecyltrimethylammonium (C_{16}TMA) chloride or bromide in basic pH achieved by addition of TPA-OH. Surfactants with different molecule size were used as swelling agents. General formula for used organics can be described as C_nTMACl , where n was the length of alkyl chain ($n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$). Various sizes of the surfactant

molecules were expected to influence the interlayer distance of expanded materials. XRD was used for determination of the interlayer distance. Recorded XRD patterns showed dominant peaks in low-angle section. Position of these peaks (with Miller indices (200)) corresponds with the distance between the layers of precursor. A series of peaks at higher angles located at 7–30° 2θ are consistent with preserved intralayer peaks of UTL / IPC-1P proving unchanged structure of the layers.

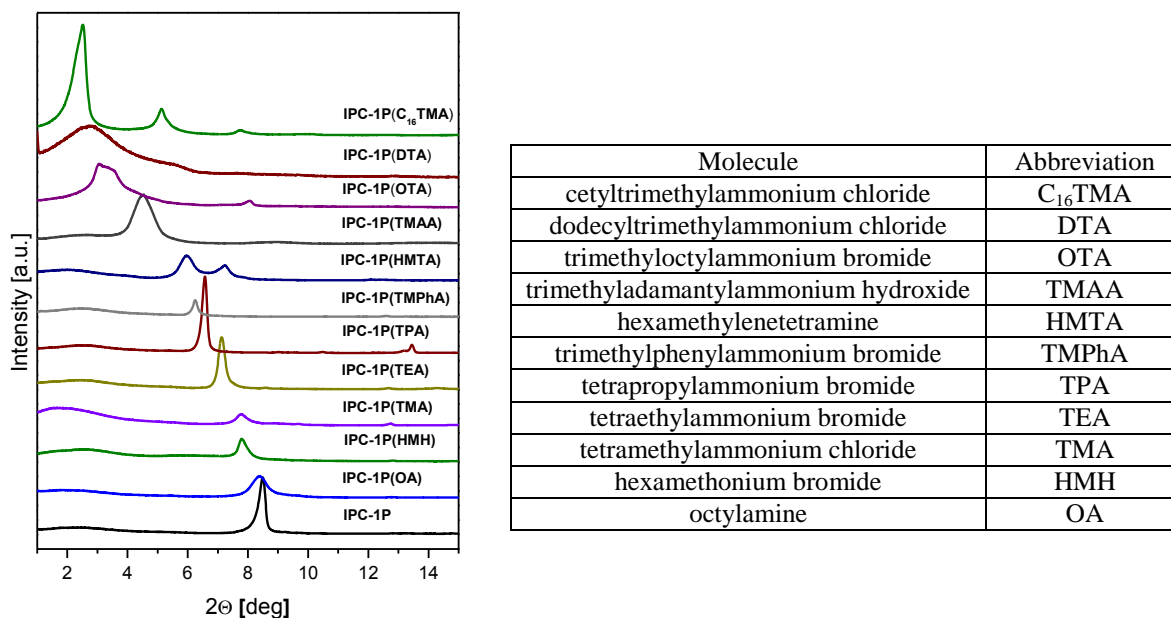


Fig. 2. XRD patterns of variously intercalated IPC-1P. The list of used molecules with their abbreviations is in the table.

Furthermore, the treatments with amines and ammonium salts (chlorides or bromides) were performed. Intercalations of chosen ammonium hydroxides were performed at room temperature. Lower temperature in the case of hydroxides was used due to a sensitivity of IPC-1P layers to dissolution under basic conditions. The products designated IPC-1P(organic), were characterized by powder XRD [Fig.2]. Amines produce only a small expansion, which indicates the horizontal position of these molecules on the surface of the layered precursor. Presumably, amines are not able to break the hydrogen bonding between individual layers and thus, the significant extension has not been observed. However, even in the case of amines, the bigger intercalate is, the higher interlayer distance is produced [Fig. 2]. The intercalation was followed by reconnection of the layers by calcination in 550 °C for 8h. The product of the calcination of amine intercalated IPC-1P was mostly IPC-4 zeolite (**PCR**). What needs to be underlined, the calcination of pure, non-intercalated precursor usually did not produce a highly ordered zeolite but disordered IPC-1 material. It was concluded that amines are able to organize the layers of precursor.

Calcination of intercalated precursors with relatively large initial basal spacing gives inconclusive results. XRD patterns suggest that IPC-1P(DTA) provides IPC-4 while calcination of IPC-1P(OTA) leads to a mixture of IPC-4 and IPC-2 zeolites. However, the calcination of IPC-1P(C₁₆TMA) and IPC-1P(TMAA), which also have large d-spacings, does not produce well-ordered materials. It can be recognized by very low intensities of diffraction

lines. It resembles formation of IPC-1 and is probably caused by initially more expanded interlayer space (up to 27.1 Å). Presumably, long interlayer distance makes the organization of layers and formation of ordered, well-defined structures more difficult. It is also possible that pairs of each two layers may be fused as ordered units but across the crystal height there may be a mismatch in successive layers.

IPC-1P was modified by addition of props (inorganic or organic) in between the layers. First example of introduction of permanent props is made with amorphous silica. This method, referred as pillaring, exploits interlayer separation through swelling. Swelling leads to the precursor with adjustable d-spacing (expansion of the structure up to 27.1 Å). This followed by pillaring with silica source, TEOS, results in mesoporous molecular sieves with permanently expanded adjustable interlayer distance. Second type of materials with props is represented by organic-inorganic hierarchical hybrids with tailored textural properties. They were produced from IPC-1P swollen with cationic C₁₆TMA (material designated as IPC-1SW). Bridged silsesquioxanes and polyhedral oligomeric siloxane were introduced into swollen IPC-1SW after two days of stirring at 60 °C. The swelling agent (C₁₆TMA) was then removed by consecutive extraction using NH₄NO₃ and HCl solutions. In the final pillared material introduced molecules are covalently bonded to the IPC-1P layers via condensation of terminal alkoxide with terminal Si-OH groups of IPC-1P. It created pillared materials, where organic or well defined inorganic interlayer props were recognized (based on XRD, TEM, thermogravimetry and micropore size distribution analysis). The molecules used for modifications were 1,4-bis-(triethoxysilyl)benzene, 1,2-bis-(triethoxysilyl)ethane, and 4,4-bis-(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl. Inorganic props were introduced using octakis-(tetramethylammonium)T8-siloxane. Interlayer space contains more than one linker molecule connecting the layers. That creates mesoporous or hierarchical micro-mesoporous systems exhibiting BET areas higher than 1000 m²/g and total pore volume over 1 cm³/g. Thermal stability of these hybrid materials is relatively high (up to 350 °C).

The inorganic connections in between the layers do not have to be amorphous. In case of using alkoxysilanes as intercalates it is possible to build 3D zeolite from IPC-1P layers using stabilization. The typical stabilization procedure of zeolite precursor is based on alkoxysilylation with diethoxydimethylsilane in acid solution followed by calcination at 550 °C in the air to remove the organic residue. IPC-1P is unique among the other precursors because the distribution of the silanol groups on the surface of layers. They create silanol nests consisting of 4 groups close to each other. The silanol density in the case of IPC-1P is relatively high (1 silanol/43 Å²) [Fig. 1.] in comparison with other zeolite precursors, e.g. MCM-22P has 1 silanol/ 90 Å². Thus, after the stabilization, interlayer siloxane bridges are close enough to each other to condense producing square S4R units between layers. Therefore, differently from other zeolite topologies, stabilization of IPC-1P leads to the fully connected, 3D zeolite - IPC-2 (**OKO**). Structure of this zeolite with S4R interlayer units is in between IPC-4 (layers connected by oxygen bridges) and **UTL** (layers connected with D4R units) in terms of interlayer distance.

The variously intercalated precursors (discussed above) were also subjected to stabilization. Majority of the IPC-1P(organic) materials, especially those with smaller organic, did produce IPC-2 as the final product. However, stabilization of initially more expanded precursors leads to obtain structure with longer interlayer distance.

The main aim of the thesis was exploration of interlamellar chemistry of IPC-1P, especially focused on the finding of a synthetic pathway to get the predicted zeolite structures. It was performed by the lateral shift of layers followed by their reassembly in the shifted ordering. The shifted structures were not preferred from the energy point of view. **ADOR** strategy of zeolite synthesis is essentially different from the traditional method which was crucial to get the 'unfeasible' zeolites [Fig. 3].

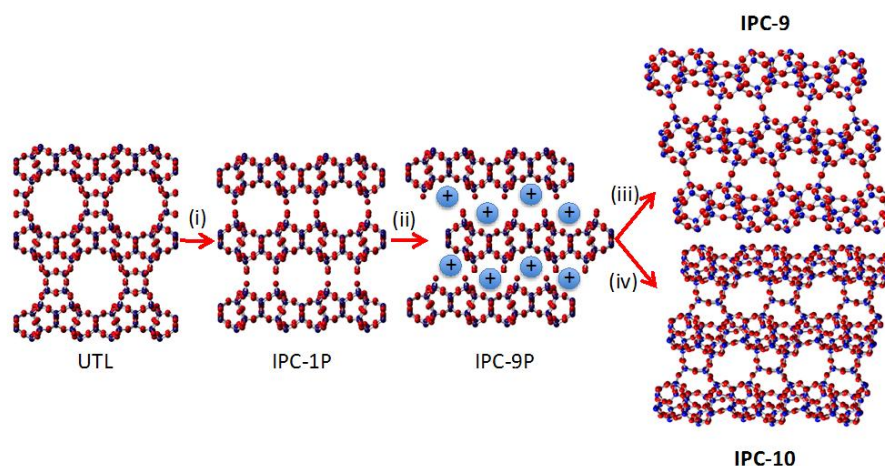


Fig. 3. The scheme showing synthetic pathway to obtain 'unfeasible' zeolites. (i) disassembly of **UTL** to IPC-1P zeolite precursor, (ii) shift of layers realized by intercalation of choline or DEDMA to get IPC-9P, (iii) direct condensation of IPC-9P to IPC-9 zeolite, (iv) alkoxysilylation of IPC-9P to IPC-10 zeolite.

Intercalation of choline or diethylidimethylammonium cations into the IPC-1P lets the layers to shift from the preferable positions. Shifted layers (IPC-9P) reassemble creating the new zeolites with rare framework energy vs. density correlation [Fig. 4].

IPC-9P shifted layers were condensed by oxygen bridges during calcination, analogically to synthesis of IPC-4. The structure of IPC-9 consists of the **UTL**-type layers linked together. The material has a 2D channel system that comprises 10-rings \times 7-rings. The refinement of the final, calcined IPC-9 structure also showed great agreement with the predicted, simulated pattern. Structure of IPC-9 was confirmed by comparison the experimental pattern to the simulated one by Rietveld and La Bail methods. Moreover, the HRTEM technique allowed to confirm the structure by comparison with the model.

IPC-10 has the same layer arrangement as in IPC-9, but in IPC-10 the layers are linked via S4Rs. This results in the channel system with 12-rings \times 9-rings. In the case of IPC-10, the additional silicon atoms were added (in the form of DEDMS) and intercalated between the layers. This process is analogical to the synthesis of IPC-2 zeolite, with the difference in the initial arrangement of precursor layers. IPC-9P after alkoxysilylation, followed by calcination, produces a shifted structure with added S4R units connecting layers. IPC-10 is fully connected zeolite without any remaining silanols. The structure of IPC-10 was confirmed by the comparison of the HRTEM images with structural model and La Bail fit.

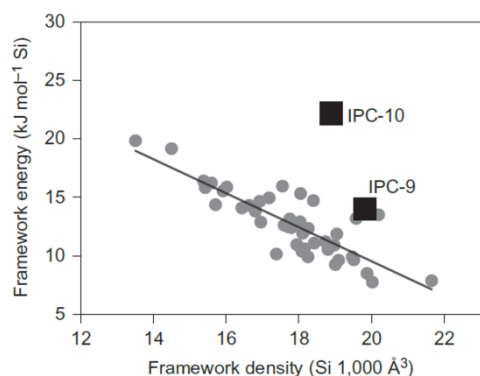


Fig. 4. The energetics of IPC-9 and IPC-10 zeolites (black squares). The positions of all other known silica zeolites were marked by gray circles. Standard correlation between framework energy and density for known zeolites is marked by the line.

The framework energies of two new topologies were calculated and compared with those all the known silica zeolites [Fig. 4.]. The positions of IPC-9 and IPC-10 in energy–density space show that they both lie away from the correlation calculated from the position of all other known silica zeolites. IPC-9 lies on the edge of the region of known zeolites, whereas IPC-10 lies much further away from the correlation.

There are differences in the comparison of LID criteria agreement. **PCR** and **OKO**, both obey all 5 criteria while IPC-9 does not meet two of them, and IPC-10 disagrees in case of three of them. This is the reason why shifted structures were called 'unfeasible'.

The most important outcome of the presented results is not the new zeolites themselves. The most important outcome is the discovery and extension of general method for synthesis of new zeolites – ADOR. The next meaningful fact is that the initially suggested criteria of feasibility can be overcome. There are at least two previously 'unfeasible' zeolites that are currently synthesizable materials. In principle ADOR is an excellent method to be applicable for other germanosilicates, which should be able to produce layered precursors. Presumably, the frameworks with similar architecture to **UTL** could be used in ADOR. Germanium has been found to preferentially occupy D4Rs. This feature was essential for the top-down synthesis of IPC-1P, as the very first step of ADOR applied for **UTL** zeolite. There are other germanosilicates with D4R. There are some conditions that have to be met to consider zeolite as 'ADORactive'. The most important requirement is the presence of germanium in the framework and moreover, specific location of Ge in D4R units. For 'ADORactive' zeolites the units should appear only along one axis, so the structure of zeolite is based on the silica layers connected with germanium 'pillars'. Breaking of all interlayer bonds via hydrolysis would result in 2D lamellas like IPC-1P in case of **UTL**. This kind of architecture has been described for **ITH**, **IWW**, **ITR**, **UOV**, and some other topologies which open a huge number of potentially obtainable structures.

This work proved that the conventional look on the feasibility of hypothetical zeolites can be expanded by new synthetic approach - ADOR. *Zeolite conundrum* is the fact that, even though there are millions of hypothetical structures calculated, only few of them have actually been prepared experimentally. The advances presented herein give hope that this *conundrum* is solved.

5. Conclusions

The interlamellar space of IPC-1P zeolite precursor was explored using different synthetic pathways. The IPC-1P is a layered material made by hydrolysis of UTL germanosilicate (top-down approach). Using the various organic compounds the intercalation in between the IPC-1P layers was performed. Intercalation was a cause of expansion of interlayer distance. The scale of expansion depends on the used agent. The separation of the layers requires the relatively high pH, achieved by addition of tetrapropylammonium hydroxide solution or by ion exchange of initial salt. The intercalation process can be controlled and the features of produced material are designable. The IPC-1P layers can be expanded with various distances and organized in different ways.

Intercalated precursor was modified using various methods to produce different architectures. Alkoxysilylation of the lamellar precursor showed that it is possible to stabilize the layers with distance longer than previously known IPC-2 zeolite. Those materials were thermally stable and presumably could lead to new architectures. Moreover, the organized layered precursor was modified by introducing permanent props in between layers. The props were of different nature, inorganic amorphous silica pillars and organic silsesquioxanes. The final materials were diversified due to the textural properties such as BET area, micropore and mesopores volumes. Inorganic pillaring shows that properties of those materials are designable in wide range. The introduction of organic parts shows the possibility of further functionalization of those materials.

The intercalation was used mainly as organization step of the investigated ADOR approach. This synthesis strategy leads to two new, previously predicted, zeolites - IPC-9 and IPC-10 [Fig. 2.]. It was shown that two of the previously 'unfeasible' zeolites are now realizable synthesis targets. The new high silica zeolites have unprecedented energetics and rare structural features, such as windows that comprise odd-member rings (7-rings and 9-rings respectively).

The study on the interlamellar space of two-dimensional zeolite precursor, IPC-1P, showed the big diversity in the products possible to prepare using it. Especially, the new synthetic strategy - ADOR - was proved to be exceptional way to prepare novel materials. It shows a great opportunity for further exploration of this area and the possibility of preparing a whole new class of structures that cannot be accessed by traditional methods of synthesis.

6. References

1. Čejka J., Corma A., Zones S. (Eds.), *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, **2010**, Vol. 2
2. Čejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F. (Eds.), *Introduction to zeolite science and practise*, 3rd Ed.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier: Amsterdam, **2007**, Vol. 168.
3. Davis M.E., *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 239.
4. Li X., Deem M. W., *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 15835.
5. Roth W. J., Gil B., Marszalek B., *Catal. Today* **2014**, 227, 9.
6. Roth W.J., Shvets O.V., Shamzy M., Chlubná P., Kubů M., Nachtigall P., Čejka J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6130.

7. Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Wheatley P.S, Seymour V.R., Ashbrook S.E., Chlubná P., Grajciar L., Položij M., Zukal A., Shvets O.V., Čejka J., *Nature Chem.* **2013**, 5, 628.
8. Morris R.E., Čejka J., *Nature Chem.* **2015**, 7, 381.
9. Shvets O. V., Kasian N., Zukal A., Pinkas J., Čejka J., *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3482.
10. Chlubná P., Roth W. J., Zukal A., Kubů M., Pavlatová J., *Catal. Today* **2012**, 179, 35.
11. The DEPTH filter is a composite (90° - 180° - 180°) excitation pulse with 16-step phase cycling (onepuldpth Agilent pulse program) to suppress the background signal from the Kel-F spacers, adapted from Cory D.G., Ritchey W.M. *J. Magn. Reson.* **1988**, 80, 128.

Životopis:

Jméno a příjmení, titul: Mgr. Michal Mazur
Datum narození: 26. 08. 1988
Místo narození: Mielec, Polsko
Státní příslušnost: Polsko
Trvalé bydliště: ul. Grunwaldzka 10a/24, 39-300, Mielec, Polsko
Kontaktní adresa: Davídkova 2103/95, 18200, Praha 8, Česká Republika
E-mail: michal.mazur@jh-inst.cas.cz
Telefon: +420 773 184 424

Vzdělání:

2012-2016 **Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Praha, ČR**
Doktorské studium v oboru Fyzikální chemie
Vedoucí doktorské práce: Prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc., v Oddělení syntézy a katalýzy Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského Akademie věd ČR
Disertační práce: *Chemistry of the Interlamellar Space of Two-dimensional Zeolites*

2010-2012 **Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Cracow, Poland**
Magisterské studium oboru Chemie
Vedoucí diplomové práce: Prof. Dr. Hab. Piotr Kuśtrowski
Diplomová práce: *Catalytic oxidation of toluene over cobalt-alumina hydrotalcites type oxides*

2007-2010 **Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Cracow, Poland**
Bakalářské studium oboru Chemie
Vedoucí diplomové práce: Prof. Dr. Hab. Wojciech Macyk
Diplomová práce: *Photocatalytic activity of TiO₂ immobilized at cellulose fibres*

e) Zahraniční stáže:

2015 (3 měsíce) Studijní stáž v rámci PhD studia v laboratoři SOFT Chemistry Group, NIMS Internship Program, National Institute for Material Science, Tsukuba, Ibaraki, Japonsko pod vedením Prof. Takayoshiho Sasakiho

f) Jazykové znalosti:

Angličtina: Certifikovaná zkouška z anglického jazyka - Cambridge English - FCE (2013)
Čeština: Komunikační slovem i písmem
Polština: Rodný jazyk

Curriculum vitae:

Name and surname, title: Mgr. Michal Mazur
Date of birth: 26. 08. 1988
Place of birth: Mielec, Poland
Nationality: Polish
Address: ul. Grunwaldzka 10a/24, 39-300, Mielec, Poland
Contact address: Davídkova 2103/95, 18200, Praha 8, Česká Republika
E-mail: michal.mazur@jh-inst.cas.cz
Phone: +420 773 184 424

Education:

2012-2016 **Charles University, Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Prague, Czech Republic**
Doctoral study in Physical Chemistry
Supervisor: Prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc., at The Department of Synthesis and Catalysis, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Science of The Czech Republic
PhD Thesis: *Chemistry of the Interlamellar Space of Two-dimensional Zeolites*

2010-2012 **Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Cracow, Poland**
Master study in Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Hab. Piotr Kuśtrowski
Thesis: *Catalytic oxidation of toluene over cobalt-alumina hydrotalcites type oxides*

2007-2010 **Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Cracow, Poland**
Bachelor study in Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Hab. Wojciech Macyk
Thesis: *Photocatalytic activity of TiO₂ immobilized at cellulose fibres*

e) Abroad internships:

2015 (3 months) Student Internship within the PhD study in SOFT Chemistry Group, NIMS Internship Program, National Institute for Material Science, Tsukuba, Ibaraki, Japan under the supervision of Prof. Takayoshi Sasaki

f) Language skills:

English: Cambridge First Certificate in English - FCE (2013)
Czech: Communicative
Polish: mother tongue

Konference / Attendance in conferences:

Přednášky na mezinárodních konferencích / Presentations at international conferences:

- 1) 18th International Zeolite Conference 2016, Rio De Janeiro, Brasil, "*Synthesis of 'unfeasible' zeolites*"
- 2) XLVIII Polish Annual Conference on Catalysis, 2016, Cracow, Poland, "*Synthesis and catalytic properties of new zeolites prepared by ADOR approach*"
- 3) School on Layered Materials, 2016, Prague, Czech Republic, "*Incorporation of various metals into the „unfeasible“ zeolites“*"
- 4) 47. Symposium on Catalysis, 2015, Prague, Czech Republic, "*Synthesis and catalytic properties of new zeolites prepared by ADOR approach*"
- 5) XX Zeolite Forum 2015, Stryzawa, Poland "*Synthesis and characterization of 'unfeasible' zeolites*"
- 6) Workshop on Layered Materials, 2015, Trest, Czech Republic, "*Synthesis and characterization of 'unfeasible' zeolites*"
- 7) Post-FEZA Zeolite Workshop, 2014, Trest, Czech Republic, "*Synthesis and characterization of various MFI zeolite layered forms*"
- 8) Vth International Workshop on Layered Materials: From the bulk to nanosheets, 2014, Mulhouse, France, "*Synthesis and characterization of various MFI zeolite layered forms*"
- 9) British Zeolite Association 37th Annual Meeting, 2014, Glasgow, United Kingdom, "*Post-synthesis modifications of layered zeolite precursor IPC-IP*"
- 10) 45. Symposium on Catalysis, 2013, Prague, Czech Republic, "*Pillaring of layered zeolite precursor IPC-IP intercalated with organic agents*"
- 11) British Zeolite Association 36th Annual Meeting, 2013, Keele, United Kingdom, "*Intercalation chemistry of expanded UTL-like zeolites*"

Postery na mezinárodních konferencích / Posters at international conferences:

- 1) Functional Nanomaterials Symposium 2015, Prague, Czech Republic, "*Synthesis and characterization of 'unfeasible' zeolites*"
- 2) School of Molecular Sieves 2014, Prague, Czech Republic, "*Post-synthesis modifications of layered zeolite precursor IPC-IP*"
- 3) 5th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis 2013, Segovia, Spain, "*Intercalation chemistry of layered zeolite precursor IPC-IP*"
- 4) Workshop on Layered Materials 2013, Liblice, Czech Republic, "*Modifications of layered zeolite precursor IPC-IP intercalated with organic agents*"

Seznam publikací / List of publications:

Disertační práce byla vypracována na základě těchto publikací:

The dissertation was completed based on the following publications:

1. M. Mazur, P.S. Wheatley, M. Navarro, W.J. Roth, M. Položij, A. Mayoral, P. Eliášová, P. Nachtigall, J. Čejka, R.E. Morris, *Synthesis of 'unfeasible' zeolites*, **Nature Chem.**, 8 (2016) 58-62
2. M. Mazur, P. Chlubná- Eliášová, W.J. Roth, J. Čejka, *Intercalation chemistry of layered zeolite precursor IPC-IP*, **Catal. Today**, 227 (2014) 37-44
3. M. Shamzhy, M. Mazur, M. Opanasenko, W.J. Roth, J. Čejka, *Swelling and pillaring of the layered precursor IPC-IP: tiny details determine everything*, **Dalton Trans.**, 43 (2014) 10548-10557
4. M. Mazur, M. Kubů, P.S. Wheatley, P. Eliášová, *Germanosilicate UTL and its rich chemistry of solid-state transformations towards IPC-2 (OKO) zeolite*, **Catal. Today**, 243 (2015) 23-31
5. P. Eliášová, M. Opanasenko, P.S. Wheatley, M. Shamzhy, M. Mazur, P. Nachtigall, W.J. Roth, R.E. Morris, J. Čejka, *The ADOR mechanism for the synthesis of new zeolites*, **Chem. Soc. Rev.**, 44 (2015) 7177-7206
6. M. Opanasenko, W. O. Parker Jr., M. Shamzhy, E. Montanari, M. Bellettato, M. Mazur, R. Millini, J. Čejka, *Hierarchical hybrid organic-inorganic materials with tunable textural properties obtained using zeolitic layered precursor*, **J. Am. Chem. Soc.**, 136 (2014) 2511-2519
7. R. L. Smith, P. Eliášová, M. Mazur, M. P. Attfield, J. Čejka, M. Anderson, *Atomic Force Microscopy of Novel Zeolitic Materials Prepared by Top-Down Synthesis and ADOR Mechanism*, **Chem. Eur. J.**, 20 (2014) 10446-1045
8. N. Žilková, P. Eliášová, S. Al-Khattaf, R.E. Morris, M. Mazur, J. Čejka, *The effect of UTL layer connectivity in isorecticular zeolites on the catalytic performance in toluene alkylation*, **Catal. Today**, in press, doi:10.1016/j.cattod.2015.09.033

Další publikace/Further publications:

9. H. Balcar, N. Žilková, M. Kubů, M. Mazur, Z. Bastl, J. Čejka, *Ru complexes of Hoveyda-Grubbs type immobilized on lamellar zeolites: activity in olefin metathesis reactions*, **Beilstein J. Org. Chem.**, 2015, 11, 2087-2096
10. M.V. Shamzhy, C. Ochoa-Hernández, V.I. Kasneryk, M.V. Opanasenko, M. Mazur, *Direct incorporation of B, Al, and Ga into medium-pore ITH zeolite: synthesis, acidic, and catalytic properties*, **Catal. Today**, in press, doi:10.1016/j.cattod.2015.10.013