

## Abstrakt

Předložená dizertační práce se zabývá syntézou, charakterizací a modifikací zeolitů a zeolitických materiálů. Dizertace se zaměřuje především na dvourozměrné (2D) zeolity a modifikaci jejich mezivrstevového prostoru. Práce byla vypracována v Oddělení syntézy a katalýzy Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. pod vedením profesora Jiřího Čejky.

Zeolity jsou anorganické krystalické pevné látky s mikroporézní strukturou. Jsou široce využívány jako katalyzátory, sorbenty a iontoměniče. Obvykle jsou to třírozměrné (3D) struktury vzniklé propojením tetraedrů křemíku/hliníku. Některé zeolity existují také v různých vrstevnatých formách (2D zeolity). V nedávné době objev přeměny 3D germanokřemičitanu **UTL** na vrstevnatý materiál IPC-1P odstartoval novou oblast chemie 2D zeolitů. Ve struktuře tohoto germanokřemičitanu jsou atomy germania umístěny ve specifických stavebních jednotkách, tzv. double-four-ring (D4R), které tvoří pilíře mezi pevnými křemičitanovými vrstvami. Selektivní odstranění těchto D4R jednotek bylo provedeno pomocí kyselé hydrolýzy. Následná modifikace mezivrstevového prostoru prekursoru 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**isassembly, **O**rganization, **R**eassembly) a je v principu aplikovatelný na ostatní germanokřemičitany.

Hlavním tématem dizertace byl výzkum možných modifikací mezivrstevového prostoru 2D prekursoru IPC-1P. Prostor mezi vrstvami byl zvětšen pomocí interkalace různých organických sloučenin (aminy a kvartérní amoniové soli). Vmezeřením organických molekul různých velikostí lze řídit vzdálenost mezi vrstvami. Po kalcinaci takto různě interkalovaných prekursorů vznikají materiály s výrazně odlišnou strukturou. To potvrzuje, že interkalace rozdílných molekul ovlivňuje organizaci vrstev.

Interkalovaný prekursor IPC-1P byl následně modifikován pomocí silanů, alkoxyilanů, silsesquioxanů nebo polyhedrálních oligomerických siloxanů. Stabilizací IPC-1P různými silany nebo siloxany vznikl převážně zeolit IPC-2, ale také struktury s více oddálenými vrstvami. To ukazuje, že nová anorganická spojení vrstev mohou být relativně krátká, tzn. o pouhý jeden atom křemíku větší.

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 specifických BET povrchem až 900 m<sup>2</sup>/g a objemem mesopórů až 0.6 cm<sup>3</sup>/g. Zavedením organických můstků ze silsesquioxanů vznikly hybridní organicko-anorganické zeolitické materiály. Tyto materiály mají relativně dobrou termální stabilitu (do 300°C) a vykazují specifické BET povrchy nad 1000 m<sup>2</sup>/g a objemy pórů nad 1.0 cm<sup>3</sup>/g.

Hlavním cílem předkládané práce byla příprava nových zeolitů předpovězených na základě teoretických studií. Teoretické práce naznačují, že by mělo být možné připravit miliony různých typů zeolitů. Přesto jich bylo dosud připraveno za použití tradiční solvotermální syntézy jen něco přes dvě stě. Toto 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 vhodných organických molekul (cholinu a diethyldimethylammoniového kationtu) za bazického pH dojde k posunu vrstev do požadované pozice. Vrstevnatý prekurzor interkalovaný cholinem nebo diethyldimethylammoniovým kationtem se označuje jako IPC-9P. Přímou kondenzací IPC-9P vzniká nový zeolit IPC-9 s vyšší mřížkovou energií než má jeho analog s neposunutými vrstvami, IPC-4. Například zeolit IPC-9 je analogem zeolitu IPC-4, ale má posunuté vrstvy. Vzniká přímou kondenzací prekursoru IPC-9P. Zeolit IPC-10 vzniká alkoxysilylací IPC-9P prekursoru. Tento nový zeolit může být popsán jako analog k IPC-2, kdy vrstvy jsou spojeny přes tzv. single-four-ring (S4R), ale v případě IPC-10 jsou vzájemně posunuté. Obě nové struktury mají výjimečné kanálové systémy s lichým počtem atomů tvořící vstup do kanálků (10-7-četné - IPC-9; 12-9-četné - IPC-10). Struktury IPC-9 a IPC-10 byly potvrzeny Rietveldovou a Le Bailovou metodou porovnáním experimentálních a simulovaných práškových rentgenogramů. Specifický BET povrch byl stanoven na 128 m<sup>2</sup>/g pro IPC-9 a 217 m<sup>2</sup>/g. Struktury obou zeolitů byly potvrzeny i na základě HRTEM snímků, které jsou v souladu s předpovězenými strukturními modely.

**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 dizertační 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 popsaná omezení hydrotermální syntézy zeolitů.