Syntéza hybridních metalosilikátových materiálů a jejich katalytické vlastnosti

Bc. Kamila Kuželová

Diplomová práce
2023

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	**Bc. Kamila Kuželová**
Osobní číslo:	**T21789**
Studijní program:	**N0711A130023 Materiálové inženýrství a nanotechnologie**
Forma studia:	**Prezenční**
Téma práce:	**Syntéza hybridních metalosilikátových materiálů a jejich katalytické vlastnosti**

Zásady pro vypracování

Studentka vypracuje rešerši na téma hybridních metalosilikátových materiálů, které budou obsahovat kovy V a Nb, se zaměřením na jejich nevodnou a mikrovlnnou syntézu. Studentka taktéž vypracuje rešerši na katalytické vlastnosti metalosilikátových materiálů (obsahujících kovy V, Nb).
Studentka provede syntézu hybridních metalosilikátových materiálů s využitím mikrovlnné metody a produkty charakterizuje dostupnými fyzikálně-chemickými metodami. Připravené materiály studentka aplikuje jako katalyzátory v modelové katalytické reakci a vyhodnotí katalytickou účinnost.

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

[1] D. Skoda, B. Hanulikova, A. Styskalik, V. Vykoukal, P. Machac, P. Urbanek, E. Domincova Bergerova, L. Simonikova, I. Kuritka, J. Ind. Eng. Chem. (2021). 10.1016/j.jiec.2021.12.001.
[2] N. Yuan, X. Zhang, L. Wang, Coord. Chem. Rev. 421 (2020) 213442. 10.1016/j.ccr.2020.213442.
[3] A. Styskalik, D. Skoda, C. Barnes, J. Pinkas, Catalysts 7(6) (2017) 168. 10.3390/catal7060168.
[4] N. Pinna, G. Garnweitner, M. Antonietti, M. Niederberger, Adv. Mater. 16(23–24) (2004) 2196–200. 10.1002/adma.200400460.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. David Škoda, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 20. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

……..
podpis studenta

ABSTRAKT

Sol-gelová chemie umožňuje syntetizovat různé funkční materiály kontrolovaným způsobem. V oblasti heterogenní katalýzy vědci využívají sol-gelové procesy k přípravě materiálů s přizpůsobenou morfologií, povrchovou chemií, disperzí a složením. Tato práce se zaměřuje na přípravu hybridních metalosilikátových materiálů, které obsahují vanad a niob. Tyto materiály byly připraveny nehydrolytickou sol-gelovou cestou založenou na kondenzační reakci mezi prekurzorem kovu, vícefunkční karboxylovou kyselinou a prekurzory křemíku na bázi alkoxysilanů. Důraz byl kladen na specifické vlastnosti produktů, jako je vysoký měrný povrch, porozita a homogenní disperze kovových atomů. Získané materiály byly charakterizovány vybranými fyzikálními a chemickými metodami (IR, GC–MS, XRD, DRUV-Vis a N_2 porozimetrie) a dále studovány jako heterogenní katalyzátory pro epoxidaci olefinů prostřednictvím modelové katalytické epoxidace cyklohexenu s kumylhydroperoxidem. Tyto potenciální katalyzátory vykazují katalytickou aktivitu s 90% selektivitou na cyklohexenoxid a vysokými katalytickými výtěžky až 60 % po 2 hodinách katalytické reakce. Katalytická aktivita připravených vanadosilikátových katalyzátorů převyšuje aktivitu dříve uváděných vanadosilikátových katalyzátorů pro epoxidační rekce.

Klíčová slova: vanadosilikáty, niobosilikáty, nehydrolytický sol-gel, mikrovlnná syntéza, katalyzátor, epoxidace

ABSTRACT

The tools of sol-gel chemistry allow for synthesizing a variety of functional materials in a controlled bottom-up manner. In the field of heterogeneous catalysis, scientists utilize sol-gel routes to design a solid with tailored morphology, surface chemistry, dispersion, and composition. This thesis focuses on the preparation of hybrid metalosilicate materials which contain vanadium and niobium as metal sources. These materials were prepared by a non-hydrolytic sol-gel route based on a condensation reaction between metal precursor and carboxylic acid silicon precursor based on alkoxysilanes. Emphasis was put on specific properties of products such as high specific surface area, porosity, and homogeneous distribution of metal atoms. Obtained materials were characterized by selected physical and chemical methods (IR, GC–MS, XRD, DRUV-Vis, and N2 porosimetry) and further studied as heterogeneous catalysts for epoxidation of olefins via the model catalytic epoxidation of cyclohexene with cumyl hydroperoxide. These potential catalysts display catalytic activity with 90 % selectivity to cyclohexene oxide and high catalytic yields of up to 60 % after 2 hours of catalytic reaction. The catalytic activity of prepared vanadium silicate catalysts is significantly higher than the activity of previously reported vanadium silicate catalysts for olefin epoxidation.

Keywords: vanadium silicates, niobium silicates, non-hydrolytic sol-gel, microwave synthesis, catalyst, epoxidation

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat především Mgr. Davidu Škodovi, Ph.D. za odborné vedení, rady, připomínky, milý přístup a trpělivost při psaní této práce. Dále bych také ráda poděkovala Mgr. Michalovi Urbánkovi, Ph.D. za pořízení TEM snímků. V neposlední řadě patří můj dík také rodině, přátelům a partnerovi za podporu a trpělivost během celého studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD **9**

I TEORETICKÁ ČÁST **10**

1 MIRKOVLNNÉ ZÁŘENÍ **11**

1.1 PRINCIP MIKROVLNNÉHO OHŘEVU 11

1.1.1 Mikrovlnný ohřev nemagnetických materiálů 11
1.1.2 Mikrovlnný ohřev magnetických materiálů 12

1.2 VÝHODY MIKROVLNNÉHO OHŘEVU 13

1.3 PŘÍKLADY MIKROVLNNÉ SYNTÉZY 14

2 PORÉZNÍ MATERIÁLY **15**

2.1 ZEOLITY 15

2.2 MATERIÁLY NA BÁZI OXIDU KŘEMIČITÉHO 16

2.2.1 SBA-15 16
2.2.2 MCM-41 17

2.3 METAL ORGANIC FRAMEWORK (MOF) 18

3 SOL-GELOVÁ CHEMIE **20**

3.1 HLAVNÍ ZNAKY 20

3.1.1 Kyselá katalýza 21
3.1.2 Bazická katalýza 22
3.1.3 Nukleofilní katalýza 22

3.2 NEHYDROLYTICKÉ SOL-GELOVÉ PROCESY 22

4 OBECNÉ TYPY NEHYDROLYTICKÝCH PŘÍPRAV **24**

4.1 NEHYDROLYTICKÉ HYDROXYLAČNÍ REAKCE 24

4.1.1 Tepelný rozklad alkoxidů kovů 24
4.1.2 Reakce alkoholů s halogenidy 24
4.1.3 Reakce ketonů s alkoxidy bazických kovů 25

4.2 APROTICKÉ KONDENZAČNÍ REAKCE 25

4.2.1 Esterová eliminace 26
4.2.2 Alkylhalogenidová eliminace 27
4.2.3 Etherová eliminace 28
4.2.4 Alkenová eliminace 28
4.2.5 Acetamidová eliminace 29

5 APLIKACE METALOSILIKÁTŮ V KATALÝZE **30**

5.1 METALOSILIKÁTY 31

5.2 KATALÝZA 31

5.3 PŘÍKLADY METALOSILIKÁTŮ V KATALÝZE 32

5.3.1 Silikáty s obsahem titanu 32
5.3.2 Silikáty s obsahem zirkonia 33
5.3.3 Silikáty s obsahem molybdenu 33
5.3.4 Silikáty s obsahem tantalu 34
5.3.5 Silikáty s obsahem niobu 35
5.3.6 Silikáty s obsahem vanadu 35

II PRAKTICKÁ ČÁST 37

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 38

6.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ROZPOUŠTĚDLA 38

6.2 FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ METODY PRO CHARAKTERIZACI MATERIÁLŮ 39

6.2.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) 39
6.2.2 Termogravimetrická analýza (TGA) 39
6.2.3 Rentgenová difrakční prášková analýza (XRD) 40
6.2.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) 40
6.2.5 Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX) 41
6.2.6 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) 41
6.2.7 Ultrafialovo-viditelná spektroskopie (DRUV-Vis) 41
6.2.8 Dusíková adsorpční/desorpční porozimetrie 42
6.2.9 Plynová chromatografie s hmotovou detekcí (GC/MS) 42

6.3 SYNTÉZA SILIKÁTŮ S OBSAHEM VANADU – PREKURZOR KŘEMÍKU - APTES 43

6.4 SYNTÉZA SILIKÁTŮ S OBSAHEM VANADU - PREKURZOR KŘEMÍKU - BIS[3-(TRIMETHOXYSILYL)PROPYL]AMIN 46

6.5 SYNTÉZA SILIKÁTŮ S OBSAHEM NIOBU 48

6.6 SYNTÉZA SILIKÁTŮ S OBSAHEM NIOBU ESTEROVOU ELIMINACÍ 49

7 DISKUZE VÝSLEDKŮ 51

7.1 CHARAKTERIZACE NEKALCINOVANÝCH HYBRIDNÍCH SILIKÁTŮ S OBSAHEM VANADU 51

7.2 CHARAKTERIZACE KALCINOVANÝCH SILIKÁTŮ S OBSAHEM VANADU 53

7.3 CHARAKTERIZACE NEKALCINOVANÝCH SILIKÁTŮ S OBSAHEM NIOBU 61

7.4 CHARAKTERIZACE KALCINOVANÝCH SILIKÁTŮ S OBSAHEM NIOBU 64

7.5 KATALYTICKÁ AKTIVITA SILIKÁTŮ S OBSAHEM VANADU A NIOBU 69

7.5.1 Epoxidace cyklohexenu 69

ZÁVĚR 73

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 74

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 80

SEZNAM OBRÁZKŮ 81

SEZNAM TABULEK 84

ÚVOD

Diplomová práce se věnuje hybridním metalosilikátovým materiálům, jejich přípravě a vlastnostem. Tyto materiály mají v dnešní době velký potenciál pro uplatnění v průmyslu jako heterogenní katalyzátory, adsorbenty nebo pro výrobu odolné keramiky.

Běžně se v průmyslových procesech používají látky jako minerální kyseliny nebo silná oxidační činidla. Z těchto látek však při průmyslových reakcích vznikají často toxické vedlejší produkty. Proto je dnes snaha o použití materiálů, které jsou ekologicky a energeticky výhodnější než běžně používané materiály. V tomto ohledu se jeví heterogenní katalyzátory jako velmi výhodné, protože je možné je opakovaně použít a lze je snadno oddělit od reakční směsi. To může přispět k minimalizaci množství odpadu a usnadnění chemických procesů.

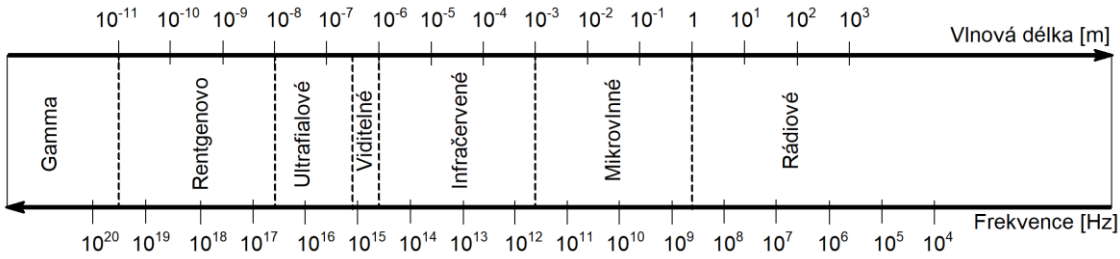
Hlavním cílem teoretické části je seznámit čtenáře s problematikou mikrovlnné syntézy, sol-gelové chemie, jejími vodnými i bezvodými procesy a také s konkrétními případy přípravy různých metalosilikátových materiálů. Výhodou přípravy metalosilikátových materiálů sol-gelovou metodou je možnost kontroly reakce a získání materiálů se specifickými vlastnostmi. Dále jsou v práci diskutovány výhody použití mikrovln v kombinaci s jinými technikami přípravy, díky nimž je možno dále modifikovat produkty reakce.

Praktická část je zaměřena na přípravu vanadosilikátových a niobosilikátových materiálů s požadovanými vlastnostmi, jako jsou homogenní rozložení atomů kovu a křemíku, vysoký měrný povrch nebo vysoký stupeň kondenzace, a to hned dvěma způsoby. Prvním způsobem je syntéza metalosilikátů za pomoci mikrovlnné reakce s následnou kondenzační reakcí v nevodném prostředí, druhým způsobem přípravy je esterová eliminační reakce. Důraz je kladen na analýzu a charakterizaci výsledných produktů, díky nimž lze dokázat očekávaný průběh reakcí a ověřit jejich požadované vlastnosti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MIRKOVLNNÉ ZÁŘENÍ

Mikrovlnným zářením bývá označováno elektromagnetické vlnění, které se v elektromagnetickém spektru řadí mezi radiové vlny a infračervené záření. Vlnová délka tohoto vlnění nabývá hodnot 0,01 m až 1 m, což odpovídá rozmezí frekvencí od 0,3 GHz do 30 GHz [1]. Jelikož je při práci s mikrovlnami používána relativně nízká energie nabývající hodnot tisícin eV, nedochází k ohrožení živých organismů. Mikrovlny se mohou v kontaktu s materiálem chovat třemi různými způsoby – mohou materiálem procházet, být absorbovány, nebo odraženy. Při průchodu mikrovlnného záření nedochází k vnitřní změně struktury materiálu. Oproti tomu při pohlcení tohoto záření materiálem dochází k jeho ohřevu. Posledním příkladem interakce mikrovln s materiálem je jejich odraz, s čímž se můžeme setkat například u kovových materiálů [2].



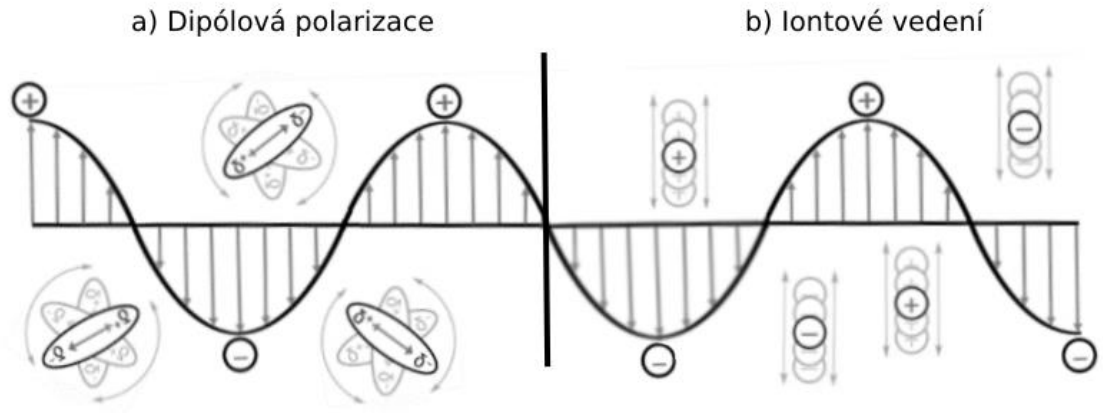
Obrázek 1: Spektrum záření

1.1 Princip mikrovlnného ohřevu

Princip mikrovlnného ohřevu materiálu je poměrně složitý, protože složky elektrického a magnetického pole mikrovln během zpracování materiálu ovlivňují orientaci, polohu a pohyb dipólů, volných elektronů, doménové stěny a elektronový spin. Principy lze obecně rozdělit podle toho, zda jsou zpracovávané materiály magnetické, či nemagnetické [3].

1.1.1 Mikrovlnný ohřev nemagnetických materiálů

Mezi nemagnetické materiály můžeme zařadit např. hliník, měď, vodu, polymery nebo keramiku. U takových materiálů dochází pouze k ovlivnění mechanismu tvorby tepla elektrickým polem. Tento mechanismus zahrnuje dva hlavní procesy, dipólovou polarizaci a iontové vedení [3].



Obrázek 2: Mechanismy MW ohřevu: a) Dipólová polarizace, b) Iontové vedení [4]

1.1.1.1 Dipólová polarizace

Dipólová polarizace je typická pro materiály, které obsahují molekuly s permanentními dipóly (např. voda, keramika). Působením elektromagnetického pole vzniká oscilační pole a ionty a dipóly mají snahu se v elektrickém poli přeorientovat. K ohřevu dochází jen za předpokladu, že má dipól dostatek času na přeorientování se a snadno se přizpůsobuje změnám pole. Dielektrické ztráty jsou potom popisovány jako množství vstupní mikrovlnné energie, která se ztrácí ve vzorku tak, že je přeměněna na teplo [3,4].

1.1.1.2 Iontové vedení

Při iontovém (kondukčním) vedení dochází k oscilačním pohybům rozpuštěných nabitých částic. Pohybem tam a zpět pod vlivem mikrovlnného záření dochází ke srážkám sousedních molekul a dochází tak ke vzniku tepla. Vlivem působení elektrického pole se pohyb iontů, a tedy i intenzita srážek neustále zvyšuje a kinetická energie se převádí na teplo. Teplo, které je generováno během iontového vedení, je mnohem intenzivnější než teplo vyvolané dipólovou polarizací, což může mít velký vliv na syntézu nanočástic v iontových kapalinách [3,4].

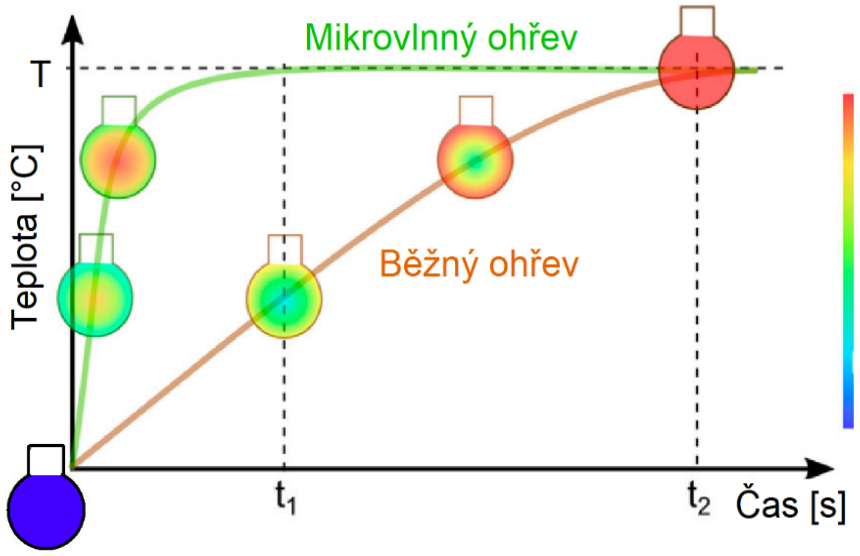
1.1.2 Mikrovlnný ohřev magnetických materiálů

Mezi magnetické materiály patří například železo, kobalt nebo nikl. Typické pro tyto materiály je působení jak pole elektrického, tak i pole magnetického. Elektrické pole působí na volné elektrony a magnetické pole ovlivňuje spin elektronu, stěnu domény a orientaci

domén. Mechanismy tepelných ztrát v magnetických materiálech vykazují kromě ztrát vedením také další ztráty. Příkladem může být například hystereze, která souvisí se setrvačností systému a dochází k ní mezi indukovanou elektrickou odezvou a polem působení. Dalšími příklady tepelných ztrát mohou být např. vířivý proud, rezonance doménové stěny nebo elektronová spinová rezonance [3].

1.2 Výhody mikrovlnného ohřevu

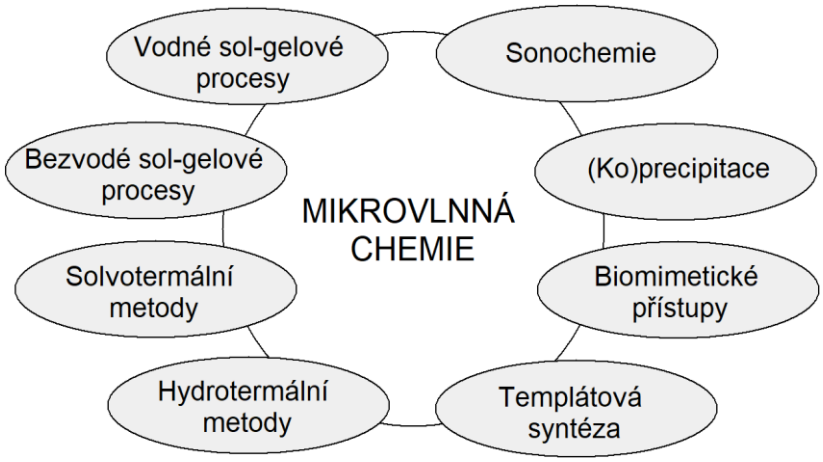
Běžné techniky ohřevu jsou obvykle založeny na tepelné vodivosti, díky které je teplo ze zdroje přenášeno nejprve do nádoby, v níž se nachází daný roztok, a teprve poté do roztoku samotného. Tyto způsoby se ovšem potýkají s řadou komplikací. Hlavní z nich je rozdílná tepelná vodivost nádoby a roztoku, kvůli které dochází k omezení schopnosti regulace teploty, a tak je pomaleji dosaženo tepelné rovnováhy. Oproti tomu mikrovlny interagují přímo s daným roztokem a přenos energie je mnohem efektivnější, díky tomu je ohřev mnohem rychlejší a přesnější. Mezi další výhody patří např. skutečnost, že nedochází k přímému kontaktu mezi zdrojem ohřevu a reaktanty nebo rozpouštědly. Díky mikrovlnnému ohřevu lze také mnohem lépe kontrolovat reakční parametry, které mohou mít vliv na kvalitu produktu. Pokud reakční směs obsahuje sloučeniny, které mají různé schopnosti absorbovat mikrovlny, lze tyto sloučeniny selektivně ohřívat. Dále lze docílit lepší reprodukovatelnosti, automatizace, vysoce výkonné syntézy a vyšších výtěžků [5].



Obrázek 3: Výhody mikrovlnného ohřevu

1.3 Příklady mikrovlnné syntézy

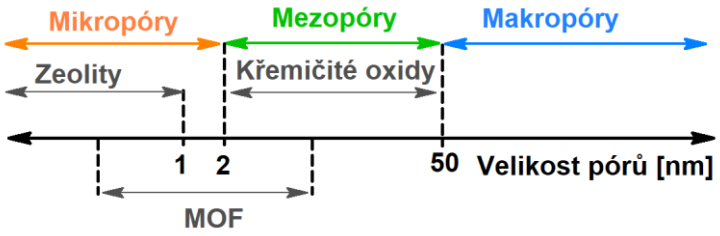
Hlavní důvod výzkumu nanočástic spočívá ve snaze vyladit chemické a fyzikální vlastnosti materiálů prostřednictvím změny velikosti a tvaru krystalů. K dosažení požadovaných vlastností je třeba kontrolovat nejen složení a velikost nanočástic, ale také jejich morfologické vlastnosti. Pro většinu účelů je mnohem všestrannější využití syntézy v kapalné fázi (než např. v plynné fázi) díky jednodušší kontrole velikosti a tvaru krystalů. Ačkoliv je samotná mikrovlnná syntéza hojně využívána pro přípravu nanomateriálů a dalších nejrůznějších materiálů, v souvislosti s nanočásticemi je často využívána v kombinaci s dalšími metodami, jako např. koprecipitace, vodné i bezvodé sol-gelové metody, hydrotermální nebo solvotermální procesy a další. Tato možnost nejrůznějších kombinací je bezesporu velkou příležitostí pro přípravu jedinečných nanočástic a nanostruktur [5].



Obrázek 4: Možné kombinace mikrovlnné chemie s jinými, dobře zavedenými cestami syntézy v kapalné fázi

2 PORÉZNÍ MATERIÁLY

V současné době hrají porézní materiály velmi důležitou roli v mnoha odvětvích, protože právě přítomnost pórů může velmi ovlivnit fyzikální a chemické vlastnosti materiálů a lze je dobře využít v řadě aplikací například pro adsorpci a separaci plynů, katalýzu, skladování energie aj. Obecně lze póry rozdělit podle velikosti na mikropóry (pod 2 nm), mezopóry (2 – 50 nm) a makropóry (nad 50 nm). V současné době jsou využívány hlavně tři typy porézních materiálů, zeolity, materiály na bázi oxidu křemičitého (např. MCM-41 a SBA-15) a tzv. metal-organic frameworks (MOF) [6].



Obrázek 5: Schéma velikosti pórů zeolitů, křemičitých oxidů a metal organic frameworks [7]

2.1 Zeolity

Mezi zeolity patří například mikroporézní krystalické hlinitokřemičitanové nebo silikátové materiály. Pravidelnost mikropórů umožňuje využití těchto materiálů např. v petrochemickém průmyslu nebo environmentálním inženýrství. Jednotná velikost pórů spadajících do oblasti mikropórů však není vhodná pro použití v aplikacích, kde je zapotřebí použití větších hostujících molekul nebo nanočástic [6].

Mikroporézní aluminofosfátové polymorfy $AlPO_4^{-n}$ se vyznačují svými neutrálními strukturami. Krom toho nemají žádné asociované kationty ani významnou katalytickou aktivitu. Substitucí heteroelementů, kterými mohou být např. křemičitanové ionty nebo kovy, do struktury těchto materiálů lze docílit zlepšení katalytických vlastností. Skupiny $SAPO^{-n}$, $MeAPSO^{-n}$ a $MeAPO^{-n}$ umožňují vytvoření čistého negativního náboje základní struktury (pro Me^{n+}, kde n<3), čímž vznikají potenciální kyselá místa, zatímco přítomnost atomů přechodných kovů v základní struktuře může poskytovat redoxní aktivitu. Kromě toho lze materiály $AlPO_4^{-n}$ využít jako nosiče pro následně naimpregnovaná katalyticky aktivní centra [7].

Příprava zeolitů pomocí mikrovlnné syntézy má dlouholetou tradici. Jedním z prvních materiálů připravených pomocí hydrotermální mikrovlnné syntézy byly zeolity označené jako zeolit Y a ZSM-5 [4].

2.2 Materiály na bázi oxidu křemičitého

Materiály na bázi oxidu křemičitého se vyznačují strukturou s uspořádanými mezopóry. Původně byly objeveny Kresgem a spol. (1992) [6], kteří syntetizovali mezoporézní molekulová síta známá pod názvem M41S a navrhli mechanismus templátování pomocí tekutých krystalů [6].

Mezoporézní křemičité materiály, především SBA-15 a MCM-41, bývají často využívány jako nosiče kovových katalyzátorů. Díky své vysoké stabilitě a odolnosti vůči tzv. vymývání kovů při hydrolýze vykazují slibné katalytické vlastnosti v oxidačních reakcích v kapalné fázi obsahujících vodu. Pro svůj vysoký specifický povrch a možnost úpravy velikosti pórů lze tyto materiály použít při organické syntéze a v chemickém průmyslu. Velká pozornost je věnována především přípravě mezoporézních křemičitých materiálů s obsahem přechodných kovů ve vysokých oxidačních stavech, typicky d^0. U takových katalytických center nedochází ke změně oxidačního stavu, ale jsou například schopny vyvolat transformaci v substrátu působením oxidačního činidla a zvýšit rychlost přenosu kyslíku z oxidačního činidla na dvojnou vazbu C=C [8].

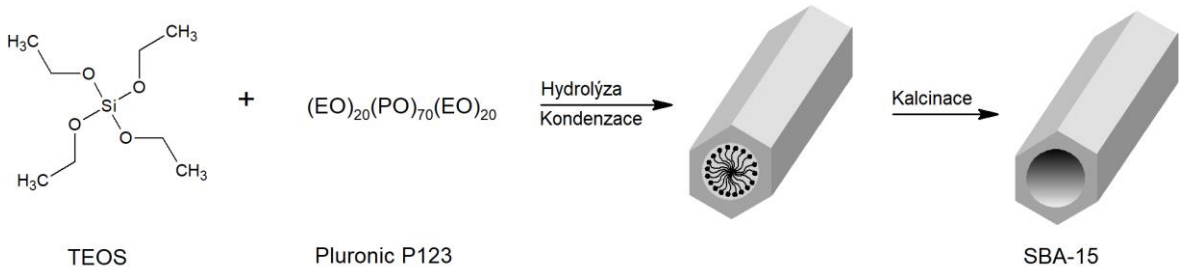
2.2.1 SBA-15

Jedná se o mezoporézní křemičité materiály s vysoce uspořádanými nanopóry a velkým povrchem, díky čemuž jsou často využívány jako nosiče katalyzátorů, adsorbenty nebo látky pro přenos léčiv [9].

Pro přípravu molekulárního síta SBA-15 je nutno použít činidlo, které usměrňuje strukturu, typické je použití neiontového tříblokového kopolymeru, a zdroj oxidu křemičitého, kterým je tetramethylorthosilikát (TMOS), tetraethylorthosilikát (TEOS), nebo tetrapropylorthosilikát (TPOS). Při klasické syntéze bývá činidlo řídící strukturu (např. Pluronic P123: $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) rozpuštěno za stálého míchání v roztoku vody a 2M HCl. Poté bývá při teplotě 35 °C přidáno dané množství TEOS a roztok je po dobu 20 hodin míchán [9]. Velmi důležitou roli při syntéze hraje hodnota pH. Aby došlo ke vzniku

pravidelně uspořádaného hexagonálního SBA-15 s jednotnými póry do 30 nm, musí být pH prostředí silně kyselé (pH≈1). V případě, že pH bude nad isoelektrickým bodem oxidu křemičitého (pH = 2-6), nedochází k vysrážení ani tvorbě silikagelu. U syntézy prováděné v neutrálním prostředí (pH ≈ 7) byla pozorována tvorba neuspořádaného nebo amorfního oxidu křemičitého. Zhao a kol. (1998) [10] popsali syntézu různých silikátů typu SBA za použití neiontových tříblokových kopolymerů. Syntéza s těmito povrchově aktivními látkami obvykle probíhá v roztocích s nízkým pH (pH ≈ 2), kde dochází k interakci mechanismem $S^0H^+X^-I^+$, kde S^0H^+ je povrchově aktivní látka navázaná vodíkem na hydroniový ion, X^- je chloridový ion a I^+ je protonovaný prekurzor křemíku. Směs se následně ponechá při teplotě 80 °C přes noc. Vzniká tak pevná látka, která se filtruje, důkladně promývá deionizovanou vodou a následně se suší nejprve na vzduchu při laboratorní teplotě. Poté se provádí kalcinace postupným zvyšováním teploty z laboratorní teploty na teplotu 500 °C během 8 hodin. Dále je materiál ponechán při teplotě 500 °C a sušen dalších 6 hodin. Výsledkem je materiál SBA-15 s mezimřížkovou roztečí 74,5 – 320 Å, objemem pórů až 0,85 m^3g^{-1} a tloušťkou stěny oxidu křemičitého 31 – 64 Å [9,10].

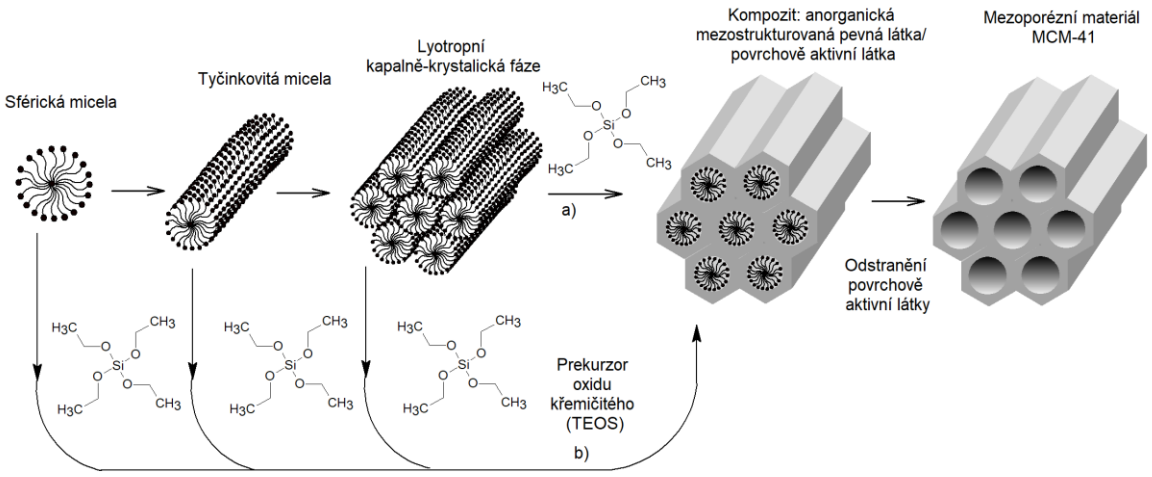
2.2.2 MCM-41



Obrázek 6: Schéma přípravy molekulárního síta SBA-15 [9]

Při výzkumu syntézy mezoporézních křemičitých materiálů bylo zjištěno, že existují dva mechanismy přípravy. V prvním případě a) se jedná o samosestavení povrchově aktivní látky díky vysoké koncentraci do podoby lyotropní krystalické fáze (micely), která není závislá na krystalizaci a následné polymeraci struktury oxidu křemičitého kolem předem vytvořené struktury micelárních agregátů. Druhou možností b) je připravit tuto fázi při nižší koncentraci povrchově aktivní látky, kdy je samosestavení povrchově aktivní látky s anorganickými látkami řízeno vodným prekurzorem anorganického oxidu křemičitého, aby byla získána kapalně-krystalická fáze s lamelárním (Obrázek 6), hexagonálním, nebo krychlovým tvarem [11].

Aby vznikla mezofáze, je nutná existence atraktivní interakce, která zaručí začlenění činidla řídící strukturu (SDA) do materiálu bez výskytu separace fází. Tyto interakce lze klasifikovat čtyřmi způsoby. První z nich je cesta S^+I^-, která probíhá za bazických podmínek. Oxid křemičitý je zde aniontem a kationtové kvartérní amoniové povrchově aktivní látky se používají jako SDA. Druhou cestou je cesta S^-I^+, na níž je založena původní syntéza MCM-41. Probíhá za kyselých podmínek (tj. pod isoelektrickým bodem oxidu křemičitého, kdy pH ≈ 2). Oxid křemičitý je zde kladně nabitý (I^+) a k řízení samouspořádání jsou používány aniontové SDA (S^-). $S^+X^-I^-$ je třetí cestou. K vyvolání interakce s kationtovým povrchově aktivním činidlem může být pro řízení tvorby mezofáze přidán mediátorový ion X^- (obvykle halogenidy). Poslední cestou může být $S^-M^+I^-$ cesta, kdy je možné pracovat za normálních podmínek díky přidání mediátorového iontu M^+ (obvykle alkalické ionty) [11].

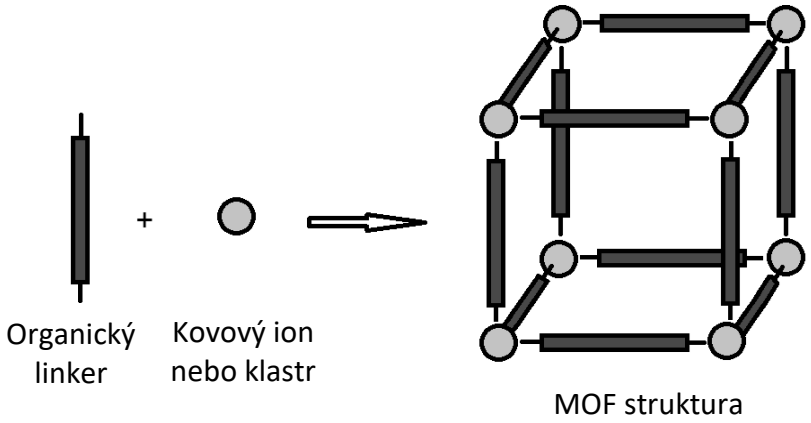


Obrázek 7: Schéma přípravy MCM-41 [11]

2.3 Metal Organic Framework (MOF)

Metal organic frameworks (MOF) jsou struktury, které jsou v dnešní době považovány za nejnovější generaci porézních materiálů. Pro svůj vysoký povrch (až 1000 m^2g^{-1}), periodickou strukturu a obsah funkčních kovových center lze materiály využít především v oblastech skladování plynu, při adsorpci a separaci plynů (např. CO_2) nebo v katalýze [12]. Velkou výhodou MOF je možnost přizpůsobit vlastnosti pro cílovou chemickou interakci změnou funkčních skupin připojených k organickému linkeru nebo kovu. Naopak nevýhodou je nestabilita mnoha MOF obsahujících karboxyláty v přítomnosti vody nebo ve vysoké vlhkosti. Tyto materiály vznikají spojením organických ligandů (tzv. linkerů) a kovových iontů nebo kovových oxo-klastrů, čímž vznikají orientované

a uspořádané síťové struktury [6]. Příprava MOF struktur je ve většině případů založena na reakci prekurzorů kovu (chloridy, dusičnany) a vícefunkčních karboxylových kyselin obsahujících fenylový fragment v N,N‘-dimethylformamidu, který figuruje jako rozpouštědlo. Reakce probíhá zpravidla při cca 120 °C po dobu cca 12 hodin [12].



Obrázek 8: Schéma vzniku MOF

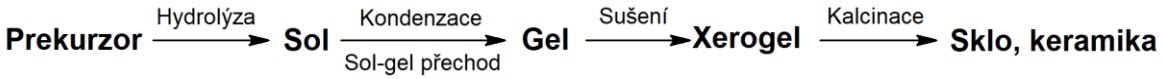
3 SOL-GELOVÁ CHEMIE

Sol-gelová metoda je v posledních desetiletích využívána jako velmi výhodná a efektivní metoda pro přípravu materiálů s velmi specifickými vlastnostmi, jako je například vysoký měrný povrch a vysoce homogenní charakter produktů. Díky své univerzálnosti je dnes sol-gelová technika hojně studovanou oblastí výzkumu v materiálové chemii [13].

3.1 Hlavní znaky

Pro studium sol-gelových metod je využíváno hned několik typů prekurzorů, které lze rozdělit dle jejich povahy. Prvním typem jsou prekurzory obsahující anorganickou skupinu (soli kovů, především chloridy nebo dusičnany). Dalším typem jsou prekurzory obsahující kov, který je na organickou skupinu navázán přes uhlík (prekurzory organokovové). Posledním a zároveň nejvšestrannějším typem jsou prekurzory obsahující organickou skupinu (alkoxidovou, karboxylovou, nebo acetylacetonátovou), která je na kov navázána přes kyslík. [13].

Nejdůležitějším krokem sol-gelového procesu je tvorba anorganického polymeru hydrolytickou reakcí, kdy dochází ke vzniku hydroxylové skupiny na atomu kovu či křemíku, nebo kondenzační reakcí, při které dochází ke kondenzaci hydroxylových skupin za odstoupení vody. Takto se daný prekurzor mění na vysoce zesíťovanou pevnou látku. Např. při hydrolýze roztoku tetraalkoxysilanů v organickém rozpouštědle dochází k tvorbě oligomerních produktů se silanolovými funkčními skupinami a vzniká koloidní disperze v roztoku, tzv. sol. Dalšími kondenzačními reakcemi postupně dochází k tvorbě pružné sítě zadržující okolní kapalinu, nazývané jako sol-gelový přechod. Odpařením veškeré kapaliny pak vzniká vysušený gel, který lze také označit jako xerogel. Ten je specifický svým vysokým měrným povrchem a porozitou. Xerogely nachází své využití především jako nosiče katalyzátorů, heterogenní katalyzátory, filtry, adsorbenty nebo molekulární síta. Dále mohou najít uplatnění při výrobě keramiky, mechanicky odolných vrstev, jemných homogenních prášků a tenkých filmů [13].

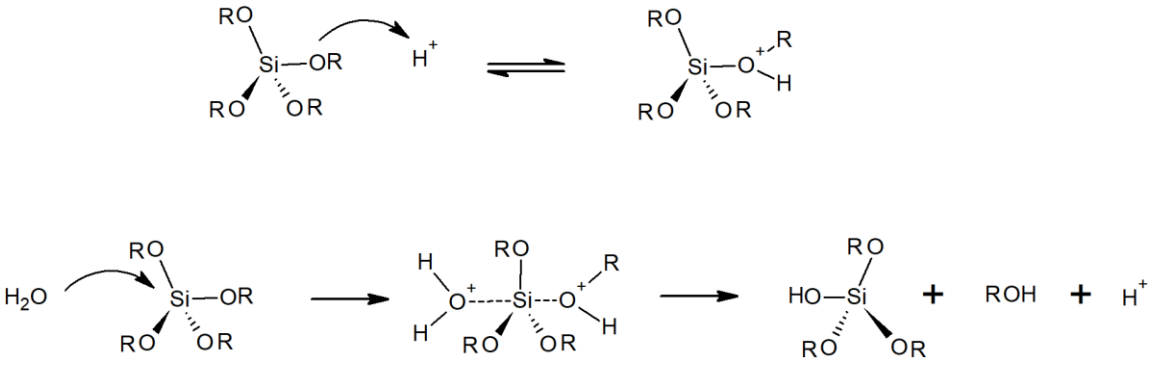


Obrázek 9: Schéma sol-gelového procesu [13]

Jak už název napovídá, při hydrolytických sol-gelových procesech dochází k hydrolytickým reakcím prekurzorů v prostředí vody. Tyto procesy byly v minulosti hojně studovány a využívány např. při syntéze materiálů na bázi oxidu křemičitého. Způsob syntézy porézních materiálů na bázi oxidu křemičitého je využíván v současnosti např. při syntéze materiálů skupin MCM a SBA. Tyto materiály jsou připravovány z tetraalkoxysilanů, které slouží jako výchozí látky. Tetraalkoxysilany poměrně neochotně hydrolyzují, proto jsou běžně do reakční směsi přidávány katalyzátory. Podle povahy přidaného katalyzátoru se vodné sol-gelové procesy dělí na procesy katalyzované kysele, bazicky nebo nukleofilně [13].

3.1.1 Kyselá katalýza

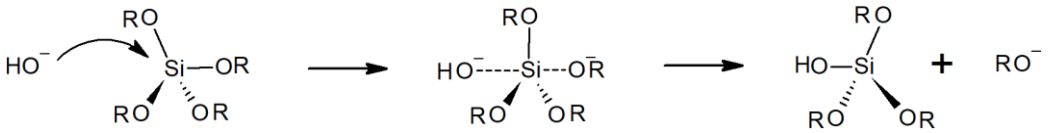
Při kyselé katalýze velmi záleží na hodnotě pH v reakční směsi. Proton (H^+) se vratně váže na alkoxy skupinu, čímž se snižuje elektronová hustota na křemíku a alkoxy skupina může lépe odstoupit. Atom křemíku se tak stává přístupnějším k nukleofilnímu ataku vody. Se vzrůstajícím počtem navázaných hydroxy skupin na křemík se snižuje rychlost hydrolýzy alkoxyskupin prekurzoru i kondenzace na křemíkových atomech. Obvykle tak dochází k tvorbě polymerů [13].



Obrázek 10: Schéma kyselé katalýzy a následné kondenzace při vodném sol-gelovém procesu

3.1.2 Bazická katalýza

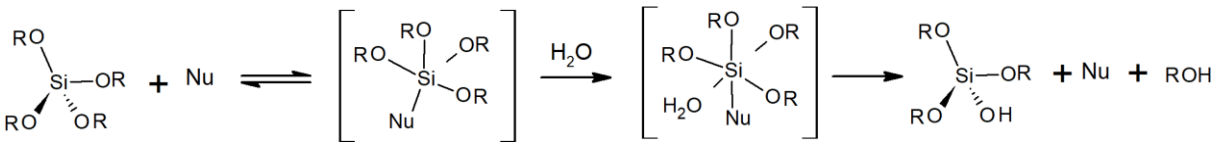
Stejně jako u kyselé katalýzy i při bazické katalýze velmi záleží na pH reakční směsi. Nukleofilní hydroxidový anion (OH^-) reaguje s alkoxysilanem a tvoří tak pětikoordinovaný meziprodukt. Ve druhém kroku dochází k odštěpení alkoxidového aniontu (RO^-). Se vzrůstajícím počtem navázaných hydroxy skupin na křemík se zvyšuje rychlost hydrolýzy a následné kondenzace, a dochází tak k tvorbě zesíťovaných polymerů [13].



Obrázek 11: Schéma bazické katalýzy při vodném sol-gelovém procesu

3.1.3 Nukleofilní katalýza

Při nukleofilní katalýze dochází k navázání nukleofilní částice na alkoxysilan a tvoří tak pětikoordinovaný meziprodukt, který je ve srovnání s výchozím tetraalkoxysilanem reaktivnější vůči nukleofilním substitucím. Tento meziprodukt potom v reakci s vodou tvoří hexakoordinovaný meziprodukt, který se rozpadá na silanol a alkohol, a dochází k uvolnění nukleofilu [13].



Obrázek 12: Schéma nukleofilní katalýzy při vodném sol-gelovém procesu

Vodné sol-gelové metody se však často potýkají s problémem týkající se rozdílné reaktivity výchozích látek, nelze tak snadno kontrolovat průběh reakce tvorby směsných oxidů a metalokřemičitanů a dochází snadno ke vzniku nehomogenních produktů [13].

3.2 Nehydrolytické sol-gelové procesy

Bezvodé sol-gelové procesy (NHSG) jsou na rozdíl od vodných sol-gelových procesů relativně mladé, a tedy zatím málo prozkoumané techniky. V poslední době je však o tento způsob přípravy velký zájem hlavně díky snazší přípravě hybridních organicko-anorganických materiálů. Další možností využití bezvodé sol-gelové metody je příprava oxidů křemíku, titanu, hliníku a jejich směsí. Jak již název napovídá,

charakteristickým znakem této reakce je, že dochází k nahrazení vody za jinou molekulu obsahující donorový kyslík a může tak docházet k tvorbě typických vazeb kov-kyslík-kov (M-O-M). Takovýmito alternativními zdroji kyslíku mohou být např. ethery [14], alkoxidy kovů [15–17] nebo aceton. Hlavní výhodou bezvodého procesu je, že nedochází k nežádoucí hydrolýze, proto lze použít širší spektrum výchozích látek a prekurzorů, které jsou například citlivé na vlhkost. Dále je také nutno poznamenat, že během bezvodého sol-gelového procesu je možné reakční průběh lépe kontrolovat. Z těchto důvodů lze pomocí nehydrolytické sol-gelové chemie připravit produkty, které jsou vysoce homogenní a obsahují velké množství M-O-M‘ vazeb (kde M=kov, M‘=kov, křemík, O=kyslík). Bezvodé sol–gelové procesy lze obecně rozdělit na reakce nehydrolytické hydroxylační a aprotické kondenzační [18].

4 OBECNÉ TYPY NEHYDROLYTICKÝCH PŘÍPRAV

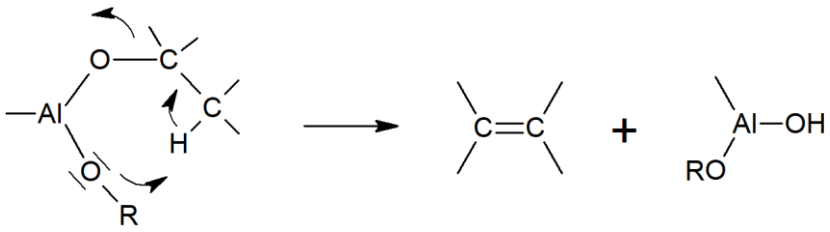
Obecně lze typy nehydrolytických příprav rozdělit na dvě skupiny. Při první z nich dochází v nevodném prostředí k tvorbě hydroxylové skupiny a následné kondenzační reakci. Druhá z nich je typická použitím aprotických kondenzačních reakcí [16].

4.1 Nehydrolytické hydroxylační reakce

Tento typ reakce je charakteristický tím, že dochází ke vzniku hydroxylové skupiny přímo během reakce (in situ). Tato skupina se poté váže na centrální atom kovu. Následkem toho dochází často ke kondenzačním reakcím, a vzniká tak vazba M-O-M [19].

4.1.1 Tepelný rozklad alkoxidů kovů

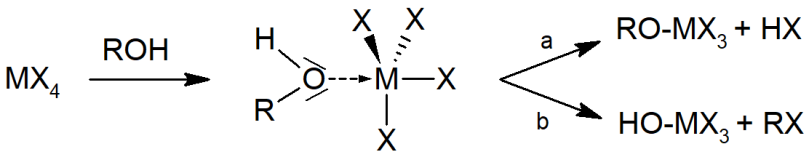
Jako příklad takové reakce lze uvést tepelný rozklad alkoxidů kovů (200 – 300 °C), kdy dochází k cyklické eliminaci alkenu za vzniku hydroxylové skupiny [16].



Obrázek 13: Termická depozice alkoxidu hlinitého

4.1.2 Reakce alkoholů s halogenidy

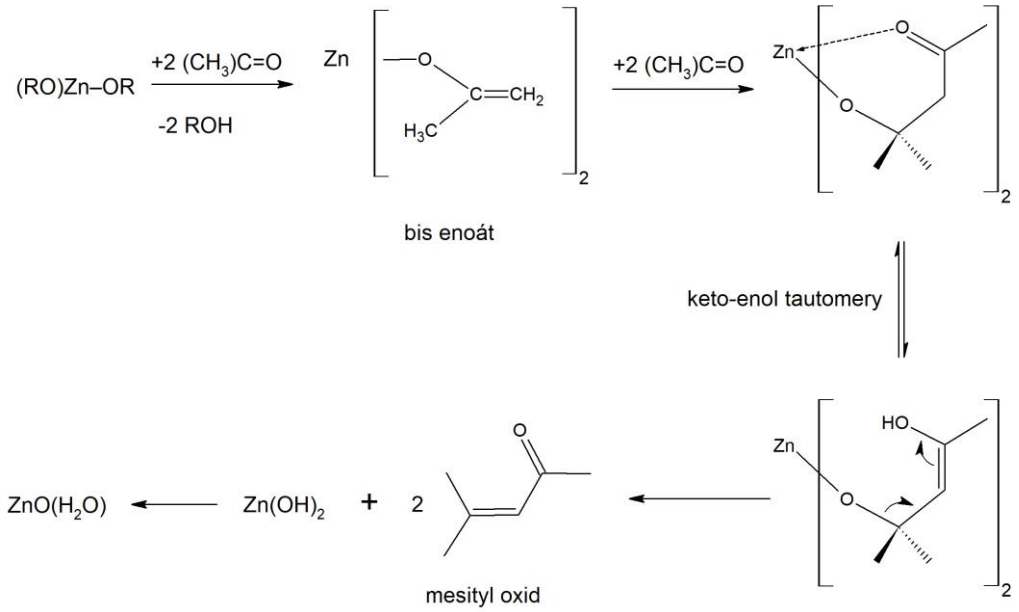
Dalším příkladem nehydrolytické hydroxylační reakce může být například reakce alkoholů s halogenidy, čímž vznikají tetraalkokysilany nebo silanoly. Prekurzorem bývá při takových reakcích tetrachlorsilan a primární nebo sekundární alkohol. Interakcí volného elektronového páru na kyslíku s atomem křemíku v halogenidu dochází k rozštěpení vazby OH nebo OR. Vedlejším produktem se stává halogenvodík nebo alkylhalogenid [16,20].



Obrázek 14: Reakce mezi halogenidy kovů a alkoholem

4.1.3 Reakce ketonů s alkoxidy bazických kovů

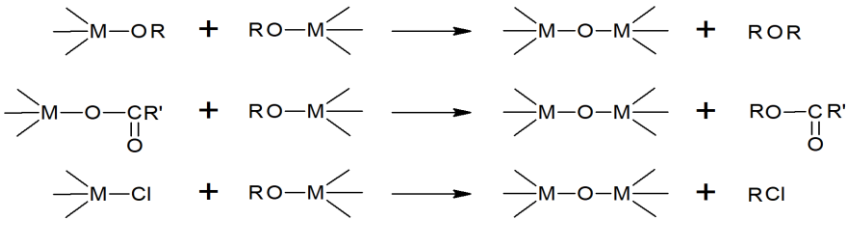
Dalším možným typem nehydrolytických hydroxylačních reakcí je reakce karbonylových sloučenin (ketonů) s alkoxidy bazických kovů, které jsou schopny ketonizace. Reakcí acetonu s alkoxidem zinečnatým dochází ke vzniku gelu, ze kterého se rozkladem ketokomplexu uvolnil oxid zinečnatý, alkohol a mesityl oxid [16,18].



Obrázek 15: Reakce alkoxidu zinečnatého s acetonem

4.2 Aprotické kondenzační reakce

Jedná se o velmi atraktivní metodu, při které dochází k tvorbě kyslíkových můstků. Děje se tak kondenzací mezi dvěma různými funkčními skupinami, z nichž každá je vázaná na jiném prekurzoru. Kondenzací mezi funkčními skupinami dochází k eliminaci organické molekuly a tvoří se sloučeniny s vazbou M-O-M. Podle povahy eliminované organické sloučeniny lze rozdělit aprotické kondenzační reakce na několik typů. Mezi nejrozšířenější metody patří esterová a alkylhalogenidová eliminace, mezi méně používané metody pak patří alkenová, etherová nebo acetamidová eliminace [16,17].

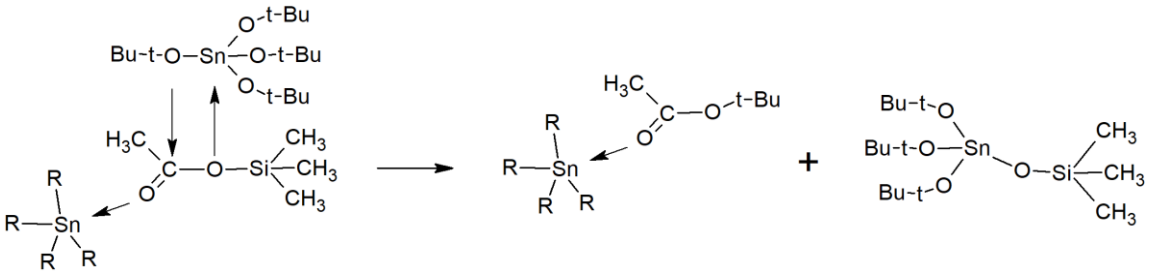


Obrázek 16: Aprotické kondenzační reakce - obecné rovnice

4.2.1 Esterová eliminace

Esterová eliminace je reakce probíhající mezi alkoxidy kovů a acetáty kovů či křemíku, při které dochází k tvorbě kyslíkových můstků mezi atomy kovu (M-O-M) nebo mezi atomem kovu a křemíku (M-O-Si). Reakce je doprovázena odštěpením esterů jako vedlejších produktů kondenzace. Tato metoda je využívána především pro přípravu trimethylsiloxidů ($M(OSiMe_3)_n$), polykovových oxo-klastrů, binárních metalosilikátů (TiO_2SiO_2 a ZrO_2SiO_2) nebo oxidu zirkoničitého (ZrO_2) [16].

Mechanismus esterové eliminační reakce popsal Hampden-Smith a kol. (14), zmíněnou metodou zkoumal reakce mezi alkoxidy a acetáty kovů či křemíku ($Pb(OAc)_4$, $Sn(OAc)_4$ a $Me_3Si(OAc)$). Pro tento experiment byl použit tetra-terc-butoxid číničitý ($Sn(O^tBu)_4$) a trimethylsilylester kyseliny octové ($Me_3Si(OAc)$) při předpokládaném mechanismu odvozeném od kysele katalyzované transesterifikace. Při této reakci interaguje atom cínu s karbonylovým kyslíkem esteru a dochází tak ke snížení elektronové hustoty na karbonylovém uhlíku, který se tak stává přístupným pro nukleofilní atak kyslíku z alkoxidové skupiny. V molekule acetátu dojde k rozštěpení C-O vazby a v molekule alkoxidu k rozštěpení vazby M-O, čímž vznikne vazba M-O-Si a ester, který z reakce odchází jako vedlejší produkt [16].



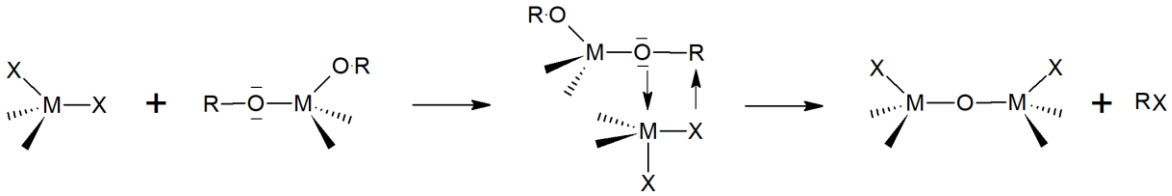
Obrázek 17: Schéma esterové eliminace

Za určitých podmínek se však může stát, že k esterové eliminaci nedojde, ale dojde pouze k výměně ligandu. Může to být způsobeno tím, že rozpouštědlo společně s atomem cínu vytvoří silnější interakci než přítomný karbonylový kyslík. Mechanismy obou těchto reakcí jsou velmi podobné, pro úspěšný průběh esterifikačních eliminačních reakcí se autorům podařilo definovat tři základní pravidla. Velmi důležité je použití karboxylových ligandů, které netvoří cheláty. Dále je nutné použít vhodné rozpouštědlo, které se nemůže

koordinovat na prekurzor. Posledním pravidlem je přítomnost elektropozitivního kovu v alkoxidu s volnými vakantními orbitaly [16,19].

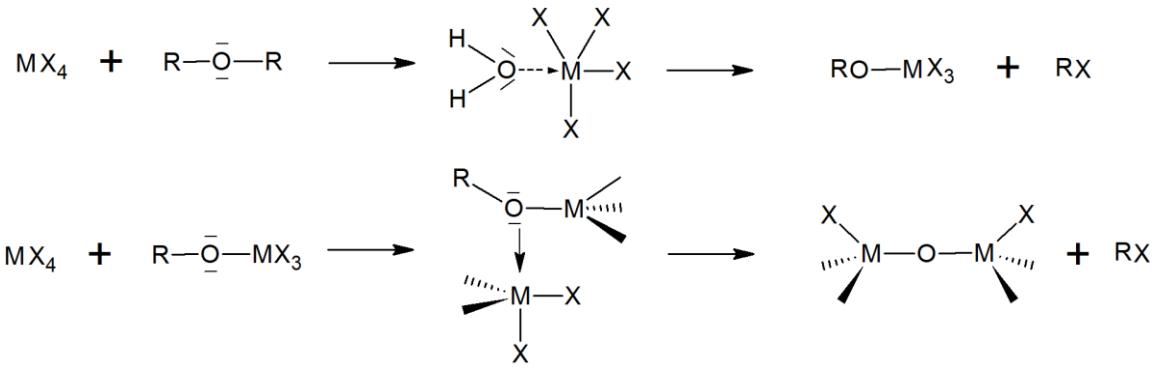
4.2.2 Alkylhalogenidová eliminace

Velkou výhodou alkylhalogenidové eliminace je skutečnost, že syntézy lze provádět již při relativně nízkých teplotách (okolo 100 °C), proto patří mezi velmi používané metody. Jedná se o kondenzační reakci mezi centrálním atomem halogenidu a alkoxidu. Mechanismus reakce zahrnuje dva důležité kroky. V prvé řadě dochází k navázání alkoxy skupiny jedné molekuly přes kyslík na kovové centrum druhé molekuly. Poté dochází k štěpení vazby C-O v alkoxidu a vazby M-X, tvoří se tak vazba M-O-M. Vedlejším produktem kondenzace je zde alkylhalogenid [17].



Obrázek 18: Schéma alkylhalogenidové eliminace

Štěpení vazby C-O alkoxidu je však spojeno s nechtěným ovlivněním elektronového efektu. V případě křemíkových prekurzorů je nutno vznikající karbokation stabilizovat



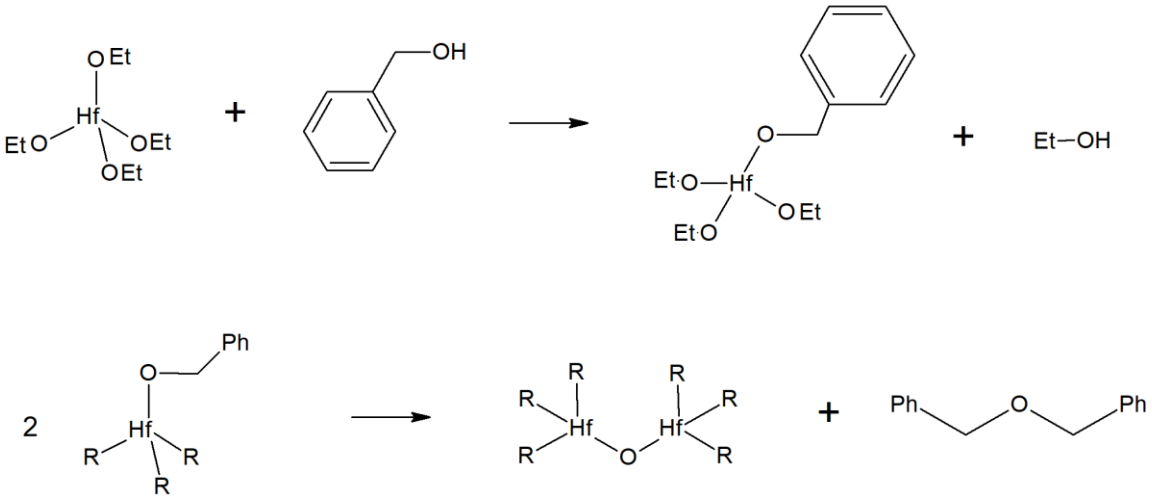
Obrázek 19: Schéma tvorby alkoxyskupin a následná eliminační reakce

fenylovými skupinami. Tento problém je možno eliminovat tvorbou alkoxy skupin in situ působením etherů nebo alkoholů na kovové halogenidy. Koordinací kyslíkových atomů oxosloučenin na kovová centra dochází k tvorbě alkoxy skupiny in situ. Poté následuje kondenzace, při které se uvolňují alkylhalogenidy, nebo halogenvodíky a dochází tak k tvorbě sloučenin s kyslíkovými můstky [17].

4.2.3 Etherová eliminace

Jedná se o další typ nehydrolytické aprotické reakce, která nejčastěji probíhá mezi dvěma prekurzory alkoxidů, nebo mezi alkoxidem a aldehydem či ketonem. Teoreticky je možné touto metodou syntetizovat směsné i monolytické oxidy, avšak pro směsné oxidy není běžně využívána. Mnohem častěji se tato metoda používá pro přípravu monolitických oxidů přechodných kovů (např. Mo, W, Nb) [21].

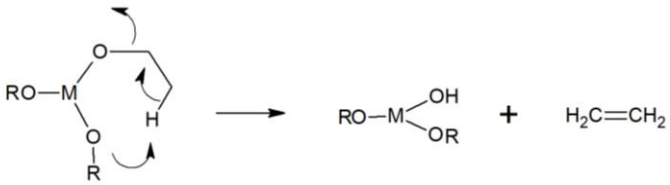
V případě přípravy oxidu hafničitého lze použít jako prekurzory tetraethoxid hafničitý a benzylalkohol (Obrázek 20). Tato syntéza probíhá ve dvou krocích, prvním je substituce ethoxy-skupiny na tetraethoxidu hafničitém za benzylalkoholát, kdy jako vedlejší produkt vzniká ethanol. Druhým krokem je potom kondenzační reakce, při níž dochází k uvolňování dibenzyletheru [21].



Obrázek 20: Schéma etherové eliminace

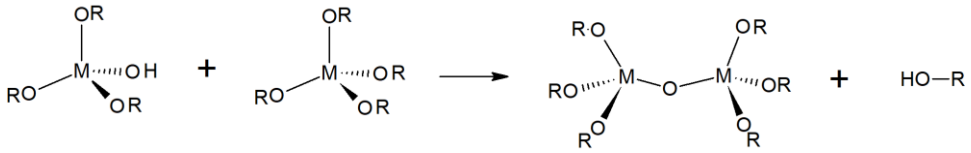
4.2.4 Alkenová eliminace

Při alkenové eliminační reakci jsou jako prekurzory opět používány alkoxidy kovů (podobně jako u předchozích metod). Na rozdíl od předchozích metod však alkenová eliminace probíhá za vyšších teplot (250 – 300 °C). Mechanismus se dělí na dvě základní fáze termální dekompozice výchozích látek a eliminace alkenu. V první fázi dochází vlivem vysoké teploty k vytvoření hydroxy skupiny in situ na centrálním atomu (Obrázek 21) [22].



Obrázek 21: Schéma první fáze alkenové eliminace

Ve druhé fázi dochází ke kondenzačním reakcím (Obrázek 22), důsledkem toho se tvoří kyslíkové můstky mezi centrálními atomy a dochází k odštěpení alkoholu [22].

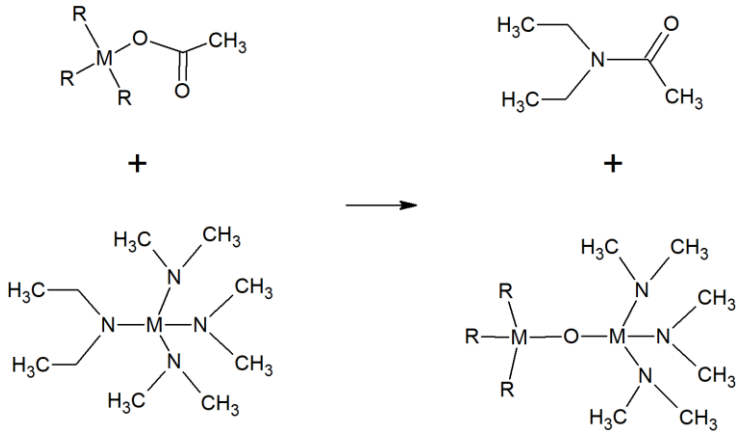


Obrázek 22: Schéma druhé fáze alkenové eliminace

Alkenovou eliminaci lze v praxi využít k přípravě monolitických i směsných oxidů (např. titanosilikátové nebo zirkonosilikátové materiály) [22,23].

4.2.5 Acetamidová eliminace

Acetamidová eliminace patří mezi metody, které zatím nejsou příliš rozšířené. Dochází při ní ke kondenzační reakci mezi acetáty (zpravidla křemíku) a amidy kovů. Následkem této reakce dochází k odštěpení acetamidu jako vedlejšího produktu a vzniká gel s obsahem M-O-M vazeb. Tato reakce je využívána především pro přípravu mezoporézních směsných metalosilikátových oxidických materiálů na bázi titanu, hliníku, zirkonia a cínu [24,25].



Obrázek 23: Schéma acetamidové eliminace

5 APLIKACE METALOSILIKÁTŮ V KATALÝZE

V posledních letech je věnována stále větší pozornost ekologicky šetrnějším procesům, které mohou být užitečné v průmyslu a materiálové chemii. Jako velmi zajímavé se jeví využití heterogenních katalyzátorů, které je možno používat opakovaně a lze je snadno separovat z reakční směsi. Takovéto katalyzátory mohou významně přispět k minimalizaci odpadů a usnadnit některé průmyslové procesy. S přihlédnutím k životnímu prostředí je velice žádoucí použití bezpečnějších oxidačních činidel, kterými mohou být tyto heterogenní katalyzátory. Díky nim je možné snížit energetické nároky, množství nežádoucích vedlejších produktů a objem nebezpečného odpadu [26].

Heterogenní katalyzátory s aktivními místy na bázi přechodných kovů, kterými mohou být například titan, zirkonium, cín, wolfram nebo molybden, jsou vhodné pro použití při katalytických reakcích (metateze olefinů, epoxidace, otevírání epoxidového kruhu, oxidace aminů nebo dehydratace alkoholů). V průmyslovém i akademickém výzkumu je epoxidace olefinů velmi významná a epoxidy jsou velmi univerzální a cenné meziprodukty. Kromě toho otevírání epoxidového kruhu má velké využití při výrobě léčiv, detergentů, barviv, polymerů, povrchově aktivních látek, protikorozních činidel, potravinářských přísad, mazacích olejů, kosmetiky aj. Běžně se však epoxidy vyrábějí za použití minerálních kyselin, čímž dochází k uvolňování toxických a korozivních odpadů. Další důležitou funkční transformací v organické syntéze je oxidace aminů na nitrosloučeniny, které jsou používány pro přípravu léčiv, barviv, parfémů, polymerů aj. [26].

Bylo zjištěno, že molekulární síta, silikáty a např. i aluminosilikáty se začleněnými ionty přechodných kovů s izomorfní substitucí Si mají velký potenciál pro využití jako katalyzátory při transformaci různých organických substrátů. Začleněním kovových iontů do mřížek molekulových sít zvyšuje množství izolovaných katalyticky aktivních center a vede k vyšší katalytické aktivitě ve srovnání např. s impregnací siliky ionty přechodných kovů. Katalytická aktivita heterogenních katalyzátorů na bázi přechodných kovů je způsobena obsahem aktivních center vykazujících Lewisovskou nebo Brønstedovskou kyselost [26].

5.1 Metalosilikáty

Metalosilikáty jsou sloučeniny, které se obecně řadí mezi směsné oxidy. Hlavním znakem je přítomnost vazby Si-O-M, kdy Si je čtyřkoordinovaný křemičitanový anion, M představuje kation kovu ve čtyř, pěti, nebo šestikoordinované geometrii a tyto prvky jsou spolu vázány kyslíkovými můstky [27].

V dnešní době jsou metalosilikáty hojně studovanou oblastí výzkumu hlavně díky jejich všestrannému využití v materiálové chemii a v různých průmyslových odvětvích. Mezi základní vlastnosti těchto materiálů patří například nízká teplotní roztažnost, tepelná a chemická stabilita a mechanická pevnost. Díky těmto vlastnostem bývají nejčastěji využívány při heterogenní katalýze, pří výrobě keramiky, nebo jako kompozitní materiály nebo adsorbenty. Některé vlastnosti lze ovlivnit pomocí povrchových modifikací, které umožňují ukotvení specifických funkčních skupin. Dále lze ovlivnit i strukturní vlastnosti pomocí strukturně řídících látek, které zajišťují uspořádanost a vysokou porozitu produktů [27].

5.2 Katalýza

Jedná se o proces, při němž dochází pomocí katalyzátoru k urychlení požadované reakce, přičemž katalyzátor reakci pouze ovlivňuje, ale sám se jí neúčastní. Dle skupenství lze katalyzátory dělit na homogenní, kdy je katalyzátor ve stejném skupenství jako reagující látky, a heterogenní, kdy se katalyzátor nachází v jiném skupenství než reaktanty. Pokud je katalyzátor v pevném skupenství a jedná se tedy o heterogenní katalýzu, je jeho katalytický účinek velkou měrou závislý také na velikosti plochy jeho povrchu. Protože se katalýzy účastní pouze atomy nebo molekuly na povrchu látky, jeví se jako velmi výhodné použití porézních materiálů s vysokým měrným povrchem a širokou distribucí velikosti pórů. V současné době je stále větší úsilí věnováno docílení jednostupňové a rychlé syntézy stabilních a opakovaně použitelných katalyzátorů s homogenní distribucí automaticky dispergovaných aktivních center na bázi kovu. Potenciál těchto katalyzátorů v průmyslových procesech můžeme nalézt zejména ve snižování energetické náročnosti chemických procesů a syntéz v chemickém a petrochemickém průmyslu a jejich šetrnosti k životnímu prostředí [26].

5.3 Příklady metalosilikátů v katalýze

V posledních letech bylo prokázáno, že mezi nejaktivnější homogenní a heterogenní katalyzátory pro oxidaci alkenů a alkanů patří katalyzátory na bázi přechodných kovů 4. skupiny (Ti), 5. skupiny (V a Nb) a 6. skupiny (Mo,W). V případě heterogenní katalýzy hrají klíčovou roli pro docílení vysoké disperze kovu na nosiči především podmínky přípravy. Právě díky vysoké disperzi kovu na nosiči vznikají vysoce aktivní a selektivní katalyzátory pro oxidační reakce. Nejrozšířenějšími nosnými kovy používanými při oxidaci cyklohexenu jsou titan a vanad, ale je zkoumáno i použití dalších kovů [28].

5.3.1 Silikáty s obsahem titanu

Materiály na bázi směsných oxidů SiO_2-TiO_2 představují skupinu materiálů s jedinečnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Mezi základní vlastnosti patří například vysoká tepelná stabilita a mechanická pevnost, díky čemuž je lze využít v oblasti heterogenní katalýzy jako katalyzátory, nebo nosiče katalyzátorů. Titanosilikáty s šesti-koordinovaným atomem titanu se využívá především při fotokatalýze. Titaničité kationty, vyskytující se ve čtyř-koordinované formě, bývají důsledkem substituce na povrchu sítě oxidu křemičitého pomocí vazeb Si–O–Ti využívány především při heterogenní katalýze. Katalytické vlastnosti látek tohoto typu jsou nejčastěji zkoumány při epoxidaci alkenů alkylhydroperoxidy. Epoxidy, které vznikají jako hlavní meziprodukty při organické syntéze, mají velký význam, a to jak v průmyslu, tak i v akademickém odvětví. Čtyř-koordinované titaničité kationty při přeměně cyklohexenu na cyklohexen oxid pomocí kumylhydroperoxidu vykazují vysokou katalytickou aktivitu a >99 % selektivitu pro cyklohexen. Hlavními předpoklady pro dosažení účinnosti epoxidačních katalyzátorů jsou: a) dobrá disperze atomů titanu na molekulové úrovni, b) velký měrný povrch a c) dostatečná velikost pórů pro zachycení olefinů a organických hydroperoxidů [29].

Pro přípravu titanosilikátů bývá nejčastěji využívána esterová eliminace, reakce mezi karboxyláty křemíku a alkoxidy titanu (isopropoxid, tertbutoxid) a alkylhalogenidová eliminace probíhající mezi alkoxidy titanu a halogenidy či alkylhalogenidy křemíku. Dále je pro přípravu těchto materiálů využívána i acetamidová eliminace. Nehydrolytické sol-gelové syntézy poskytují titanosilikátové xerogely s homogenní disperzí atomů Ti a řízenou texturou. Díky těmto postupům je také možné získat vysoce (pro)kondenzované

gely, které dobře odolávají kapilárnímu napětí generovanému odpařováním rozpouštědla. Je tak možné dosáhnout mezoporézních xerogelů s vysokými objemy pórů pocházejících z kapalné fáze zachycené v gelu. Výsledná porozita takto připravených titanosilikátových xerogelů je tedy řízena objemovým podílem kapalné fáze a stupněm kondenzace gelu, což umožňuje úpravu velikosti pórů jednoduše změnou objemu rozpouštědla, reakční doby nebo reakční teploty. Lafond a spol. [29] zjistili, že vzorek připravený pomocí alkylhalogenidové eliminace s nejnižším obsahem titanu (17SiTiE1), nebo vzorek připravený za nejkratší reakční dobu (10SiTiE2), vykazují nejvyšší úbytek hmotnosti TGA (31,4 a 24,0 %), což má za následek nejnižší stupeň kondenzace (73 a 82 %). Malý objem a velikost pórů těchto vzorků může být způsoben kolapsem oxidové sítě během sušení. Dále bylo zjištěno, že vysoká reakční teplota (17SiTiE2), vysoký obsah titanu nebo dlouhá rekční doba (10SiTiE5) vedou naopak k tvorbě mezoporézních, dobře kondenzovaných vzorků (91 a 93 %) s velkým objemem a velikostí pórů [29].

5.3.2 Silikáty s obsahem zirkonia

Stejně jako v případě titanosilikátů, zirkonosilikáty tvoří také skupinu oxidických materiálů se specifickými vlastnostmi. Mezi jejich základní vlastnosti patří vysoká tepelná i chemická stabilita a mechanická pevnost. Kromě toho jsou specifické také svou Lewisovskou kyselostí a jedinečnými oxidačními vlastnostmi čtyř-koordinovaných atomů zirkonia, díky nimž nachází své uplatnění jako velice efektivní heterogenní katalyzátory například pro aminolýzu styren oxidu [30,31].

Zirkonosilikáty lze připravit termickým rozkladem alkoxidů zirkoničitých, nebo bývá využívána jedna z následujících metod, nehydrolytická aprotická kondenzační reakce mezi alkoxidy zirkonia a karboxyláty křemíku a alkylhalogenidová eliminace, nebo acetamidová eliminace [30,31].

5.3.3 Silikáty s obsahem molybdenu

Nevodná sol-gel metoda byla představena jako účinná cesta pro přípravu homogenních metalosilikátových katalyzátorů na bázi molybdenu s Lewisovskou kyselostí. Vyhnutí se hydrolýze během sol-gelového procesu vede k vyššímu stupni kondenzace, lepšímu zesíťování a tím k lepší homogenitě výsledného produktu. Škoda a spol. (2022) [26] představili nový, rychlý a jednoduchý nevodný postup pro přípravu homogenních

silikátových mikrokuliček obsahujících ve své struktuře molybden. Syntéza byla založena na mikrovlnné reakci prekurzoru molybdenu s bifenyl-4,4‘-dikarboxylovou kyselinou. Tento roztok byl poté smíchán s (3-Aminopropyl)triethoxysilanem (APTES) a následně v důsledku kondenzační reakce vznikla sraženina. Analýzou produktu bylo zjištěno, že vznikly hybridní silikátové kuličky obsahující molybden. Po žíhání takto připravených kuliček byly získány amorfní porézní silikátové kuličky s homogenní distribucí Mo, které lze využít jako heterogenní katalyzátory pro epoxidaci cyklohexenu. Tyto kuličky také vykazovaly katalytickou aktivitu a vysokou selektivitu při oxidaci anilinu na nitrosobenzen [26].

Debecker a spol. (2012) [32] představili sol-gelovou metodu, která spočívá v postupné hydrolýze a následné kondenzaci alkoxidových prekurzorů za vzniku gelu tvorbou oxo můstku. Reaktivita alkoxidů křemíku se však často liší od reaktivity většiny kovových prekurzorů, a proto byl nalezen nový způsob, jak dosáhnout efektivní kondenzace mezi zmíněnými prekurzory. To je možné urychlením kinetiky rozprašováním a rychlým sušením aerosolu roztoku prekurzoru v přítomnosti templátovacího činidla (kopolymeru). Syntéza probíhala následovně: Roztok A: Tetraethylorthosilikát byl hydrolyzován za stálého v přítomnosti $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Dané množství Mo prekurzoru bylo přidáno buď na začátku hydrolytického kroku (Kegginova heteropolykyselina, $H_3PMo_{12}O_{40}$) nebo na jeho konci ($MoCl_5$). V dalším kroku byl roztok B obsahující kopolymer Brij58 ve směsi ethanolu a vody byl smíchán s roztokem A. Z této směsi byl vytvořen Aerosol, který byl rozprašován skrz trubkovou pec, kde byl sušen při teplotě 450 °C. Získaná pevná látka byla následně skladována přes noc při teplotě 70 °C a kalcinována 8 hodin na vzduch při teplotě 550 °C. Takto byly získány aerosolové katalyzátory skládající se z dokonale kulovitých částic s proměnným poměrem vykazující vysokou aktivitu v metatezi olefinů [32].

5.3.4 Silikáty s obsahem tantalu

Stýskalík a spol. (2019) [33] představili způsob začlenění tantalu do matrice oxidu křemičitého pomocí acetamidové eliminace (Obrázek 23). Touto metodou byly získány mezoporézní homogenní tantalo-silikátové katalyzátory, které s přidáním templátovacího činidla (Pluronic F127) vykazují mezoporézní texturu s relativně velkými objemy pórů a vysokým specifickým povrchem. Tyto katalyzátory byly testovány v rámci katalytické reakce, v níž dochází k přeměně ethanolu na 1,3-butadien a účinek katalyzátoru byl dále aktivován přídavkem nanočástic Ag. Bylo zjištěno, že na množství výtěžku butadienu mají

vliv následující faktory: a) stupeň začlenění Ta do matrice oxidu křemičitého, b) poměr obsahu Ta a Ag v katalyzátoru a c) účinek doby kontaktu. Snížení kyselosti změnou obsahu tantalu z 4 hm. % na 2 hm. % neumožnilo dosažení vyšší konverze, protože kyselá místa by se také mohla podílet na dalších krocích reakčního mechanismu. Naopak zvýšení obsahu Ag, a tím zvýšení dehydrogenační aktivity vede k získání vyšších výtěžků butadienu. Katalyzátory Ag/Ta-SiO_2 a Cu/Ta-SiO_2 byly připraveny jednostupňovou nehydrolytickou sol-gelovou metodou a bylo zjištěno, že použití Cu místo Ag vede k téměř třikrát vyšší výtěžnosti butadienu (Obrázek 24) [33].

Catalyst	Ethanol Conversion (%)	Butadiene (%)		Acetaldehyde (%)		Ethylene (%)		Diethylether (%)		Others (%)	
		Yield	Sel	Yield	Sel	Yield	Sel	Yield	Sel	Yield	Sel
$4Ta_{IMP}Si$-2Ag	53.7	12.1	22.5	13.3	24.8	7.7	14.3	10.3	19.2	10.3	19.2
$4TaSi_{NHSG}$-2Ag	78.1	10.4	13.3	17.0	21.8	28.9	37.0	8.1	10.4	13.8	17.7
$4TaSi_{NHSG}$-5Ag	90.4	15.4	17.0	17.1	18.9	31.5	34.8	5.3	5.9	21.1	23.3
$2TaSi_{NHSG}$-2Ag	64.8	4.6	7.1	17.3	26.7	23.6	36.4	7.2	11.1	12.1	18.7
$2TaSi_{NHSG}$-5Ag	84.5	16.6	19.6	28.5	33.8	13.0	15.4	3.5	4.1	22.9	27.1
$2Ta_{IMP}Si$-5Ag	64.5	14.6	22.6	34.5	53.5	6.1	9.4	3.5	5.4	5.9	9.1
$2TaSi5Ag_{NHSG}$	65.2	8.9	13.7	19.9	30.5	22.2	34.0	4.9	7.5	9.5	14.6
$2TaSi5Cu_{NHSG}$	75.3	23.3	30.9	29.8	39.6	1.4	1.9	0.8	1.1	20.0	26.6

Obrázek 24: Katalytická konverze ethanolu, výtěžek a selektivita pro butadien a vedlejší produkty; reakční podmínky: T=355°C, WHSW=1,10 h-1[32]

5.3.5 Silikáty s obsahem niobu

Tiozzo a spol. (2013) [8] studovali depozici niobocendichloridu na mezoporézní oxidy křemičité s následnou kalcinací. Takto připravené materiály se využívají především pro epoxidaci cykloalkenů v přítomnosti peroxidu vodíku jako oxidačního činidla. Depozice může být docíleno např. tzv. graftingem organokovového prekurzoru v kapalné fázi, kdy dochází ke vzniku cyklopentadienyl-niobové části na povrchu oxidu křemičitého. Další možností depozice může být dosaženo suchou impregnací. Oba typy katalyzátorů jsou účinné při epoxidaci cyklohexenu a 1-methylcyklohexenu [8].

5.3.6 Silikáty s obsahem vanadu

Silikáty s obsahem vanadu vykazují rovněž velký potenciál jako heterogenní katalyzátory při různých oxidačních reakcích jako je např.: selektivní katalytická redukce oxidu dusnatého, epoxidace allylalkoholu a oxidace alkenů.

El-Korso a spol. (2014) [28] se zabývali přípravou vanadosilikátů sol-gelovou metodou. Příprava probíhala následovně: Vanadičnan amonný (NH_4VO_3) byl rozpuštěn

ve směsi tetraethylorthosilikátu (TEOS) a ethanolu. Směs byla poté 24 hodin míchána. Následně byla do tohoto roztoku přidána HCl a vznikl gel, který byl nejprve 24 hodin míchán a poté sušen jednu noc při teplotě 60 °C a druhou noc při teplotě 80 °C. Takto připravené materiály byly kalcinovány při teplotě 400 °C. Získané materiály vykazovaly zelené zbarvení, což dokazuje přítomnost vanadu (IV). Výsledky XRD prokázaly dobrou disperzi VO_2 v amorfním oxidu křemičitém. Dále prokázaly, že s rostoucím obsahem vanadu klesá mikroporézní charakter a ubývá kyselých míst. Tento systém se ukázal jako účinný katalyzátor pro selektivní epoxidaci cyklohexenu s tercbutylhydroperoxidem (TBHP) jako oxidačním činidlem a heptanem jako rozpouštědlem. Při 5 hm.% vanadu v materiálu VO_2-SiO_2 byla pozorována maximální selektivita 84 % na epoxid. Také bylo zjištěno, že je tento materiál stabilní i při 4 reakčních cyklech a nedochází k nežádoucímu vylouhování vanadu. Z výzkumu vyplývá, že reakce oxidace cyklohexenu zahrnuje dvě cesty. První cestou je přímá epoxidace za přítomnosti redoxních katalyzátorů vedoucí k tvorbě epoxidu, druhou je allylická oxidace v přítomnosti katalyzátorů Lewisových kyselin vedoucí ke vzniku cyklohexenolu, cyklohexenonu, cyklohexanonu a cyklohexanolu [28].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Použité chemikálie a rozpouštědla

Vanadylacetylacetonát – VO(acac)₂

$OV(C_5H_7O_2)_2$; 98 %; $M_w = 265{,}16\ g \cdot mol^{-1}$; $\rho = 1{,}5\ g \cdot cm^3$; $t.v. = 175\ °C$;

N,N‘-Dimethylformamid – DMF

$NCON(CH_3)_2$; 99,5 %; $M_w = 73{,}10\ g \cdot mol^{-1}$; $\rho = 0{,}944\ g \cdot cm^3$; $t.v. = 153\ °C$

Bifenyl-4,4‘-dikarboxylová kyselina – H_2BPD

$C_{14}H_{10}O_4$; 97 %; $M_w = 242{,}23\ g \cdot mol^{-1}$

4,4‘-Oxybis(benzoová kyselina)

$O(C_6H_4CO_2H)_2$; 99 %; $M_w = 258{,}23\ g \cdot mol^{-1}$

(3-Aminopropyl)triethoxy silan – APTES

$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NCO$; 98 %; $M_w = 221{,}37\ g \cdot mol^{-1}$

Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amin

$[(CH_3O)_3Si(CH_2)_3]_3NH$; ≥ 90%; $M_w = 341{,}55\ g \cdot mol^{-1}$

Ethoxid niobičný

$Nb(OCH_2CH_3)_5$; 99,95 %; $M_w = 318{,}21\ g \cdot mol^{-1}$

Octan křemičitý

$Si(OCOCH_3)_4$; 98 %; $M_w = 264{,}26\ g \cdot mol^{-1}$; $\rho = 1{,}18\ g \cdot cm^3$; $t.v. = 148\ °C$

Pluronic – P123

$(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$, PEG − PPG − PEG; 99,95 %; $M_w \sim 5800\ g \cdot mol^{-1}$,
$\rho = 1{,}02\ g \cdot cm^3$

Cyklohexen

C_6H_{10}; 99 %; $M_w = 82{,}14\ g \cdot mol^{-1}$; $\rho = 0{,}811\ g \cdot cm^3$

Kumyl hydroperoxid – CmOOH

$C_9H_{12}O_2$; 80 %; $M_w = 152{,}19\ g \cdot mol^{-1}$; $\rho = 1{,}02\ g \cdot cm^3$

Toluen

$C_6H_5CH_3$; 99,95 %; $\mathrm{M}_w = 92{,}14\ \mathrm{g} \cdot mol^{-1}$; $\rho = 0{,}87\ \mathrm{g} \cdot cm^3$; $t.v. = 110{,}6\ °C$

6.2 Fyzikálně chemické metody pro charakterizaci materiálů

Nedílnou součástí každé syntézy je i následná charakterizace produktů a vyhodnocení dat za pomoci nejrůznějších charakterizačních metod. Charakterizační metody a přístroje použité pro diplomovou práci jsou popsány níže.

6.2.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Infračervená spektroskopie patří mezi nedestruktivní analytické metody, lze díky ní získat informace o složení vzorku. Výsledkem analýzy jsou hodnoty vibračních energií, které souvisí s molekulovou strukturou (pevnost chemických vazeb, molekulové uspořádání, hmotnost jader). Jedná se o vynikající techniku, která kromě běžně využívané kvalitativní a kvantitativní analýzy nachází využití i při výzkumu molekulové dynamiky, chemických vlastností molekul, vlivu prostředí na studované molekuly a v dalších oblastech [34].

K měření infračervených spekter byl použit spektrometr *Thermo Scientific Nicolet 6700* vybavený technikou ATR s diamantovým krystalem (rozlišení 2 cm^{-1}, 400 – 4000 cm^{-1}, 64 skenů). Technika ATR (*Attenuated Total Reflection* – technika zeslabeného úplného odrazu) funguje na principu úplného odrazu záření (jednoduchého nebo vícenásobného), k němuž dochází na rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu s dostatečně vysokým indexem lomu. Práškový vzorek je umístěn na krystal. Poté je na krystal soustavou zrcadel přiveden svazek paprsků tak, aby došlo k úplnému odrazu. Pokud dojde k adsorpci záření o určité frekvenci vzorkem, bude tato složka v úplně odraženém záření zeslabena [34].

6.2.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

Jedná se o jednu ze základních metod termické analýzy. Termogravimetrie je dynamická analytická metoda, jejímž základním principem je měření změny hmotnosti analyzovaného vzorku při plynulém zahřívání nebo ochlazování tohoto vzorku [35].

Analýza byla prováděna na termogravimetru *Setaram LabSys Evo* se senzorem TGA / DSC v atmosféře vzduchu do 1000 °C (rychlost ohřevu 5 °C min^{-1}, průtok vzduchu 60 ml·min^{-1}).

Sušené prášky byly pro účely další analýzy kalcinovány v trubkové peci *Nabertherm LE4/11/R6* při 500 °C a 600 °C po dobu 3 hodin, aby byla zajištěna přítomnost pouze anorganické složky v připravených materiálech.

6.2.3 Rentgenová difrakční prášková analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je základní analytická metoda, která slouží k hodnocení krystalinity a struktury pevných látek. Základem této metody je interakce rentgenového záření s elektrony jednotlivých atomů ve vzorku. U krystalických látek dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření díky pravidelnému uspořádání atomů v krystalické mřížce k difrakci. Vznikají tak difrakční maxima, která se od sebe liší v závislosti na druhu atomu, dokonalosti prostorového uspořádání, tvaru, intenzitě a poloze [36,37].

XRD analýza byla provedena na přístroji *MiniFlex 600* vybaveném CoK_{α} (λ = 1,7903 Å) rentgenovou trubicí (40 kV, 15 mA). Zpracování dat bylo provedeno pomocí softwaru *Rigaku PDXL2*.

6.2.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie je zobrazovací metoda určená především ke zkoumání povrchu materiálu ve vysokém zvětšení. Mezi výhody elektronové mikroskopie patří velké rozlišení (řádově až desetiny nanometrů), velká hloubka ostrosti (několik mm) a schopnost poskytovat informace nejen o topografii vzorku, ale také o jeho složení. Ve srovnání s běžnými světelnými mikroskopy, elektronové mikroskopy využívají jako zdroj záření elektrony. Jedná se o nepřímou metodu, protože k tvorbě obrazu dochází za pomoci odražených nebo sekundárních elektronů. Celý vnitřní prostor mikroskopu je vyplněn vakuem, aby nedocházelo k interakci elektronů s vnějším prostředím [38–40].

Pro SEM mikroskopii byl použit Skenovací elektronový mikroskop *NovaNano SEM 450 (FEI company)* se Schottkyho zdrojem emisí elektronů (0,02 – 30 keV) a detektorem TLD při 5 kV. K zobrazení bylo využito sekundárních elektronů.

6.2.5 Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX)

Energiově disperzní rentgenová spektroskopie bývá používána jako přídavné zařízení ke skenovacímu elektronovému mikroskopu. Jedná se o analytickou metodu, která slouží k prokázání přítomnosti určitého chemického prvku, nebo ke zjištění složení vzorku. Funguje na principu detekce charakteristického rentgenového záření, které vzniká interakcí elektronového svazku s povrchem zkoumané látky. Výstupem metody EDX je spektrum četnosti RTG signálu v jednotlivých energetických oknech. Poloha signálů ve spektru udává, o který prvek se jedná, zatímco intenzita signálu odpovídá koncentraci prvku [41,42].

EDX analýza byla provedena na elektronovém mikroskopu *Nova NanoSEM (FEI)* a byla pro ni použita EDS platforma *Octane plus (SDD detektor)* od EDAX, AMETEK, atd.

6.2.6 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronová mikroskopie je zobrazovací metoda určená ke zkoumání vzorků do tloušťky 100 nm ve vysokém rozlišení a při velkém zvětšení (až 1 200 000x). Na rozdíl od SEM, transmisní elektronový mikroskop využívá pro analýzu vzorku elektrony, které jsou detekovány až po průchodu vzorkem. Díky TEM je možno pozorovat jednotlivé atomy a jejich uspořádání v krystalické mřížce [43].

Pro TEM mikroskopii byl použit mikroskop TEM –JEOL JEM 2100 při 200 kV (LaB_6 katoda, bodové rozlišení 2,3 Å). Mikroskop je vybaven kamerou OLYMPUS SYS TENGRA (2048 x 2048 pixelů).

6.2.7 Ultrafialovo-viditelná spektroskopie (DRUV-Vis)

DRUV-Vis je metoda sloužící k měření absorpčních spekter, které absorbují záření v UV, VIS a NIR oblastech v rozsahu vlnových délek od 190 do 3300 nm [44].

Měření DRUV-Vis spektroskopie bylo provedeno na UV-Vis spektrometru *Perkin-Elmer Lambda 1050* s integrační koulí o průměru 150 mm s fotonásobičem InGaAs od 200 do 2500 nm transmitance, reflektance, transflektance. Vzorky ve formě prášku byly umístěny v držáku s křemenným okénkem, přičemž bílý standard sloužil jako blank. Měřena byla reflektance, ta byla následně přepočítána na Kubelkovu-Munkovu funkci.

6.2.8 Dusíková adsorpční/desorpční porozimetrie

Dusíková adsorpční/desorpční porozimetrie je metoda určená pro měření adsorpce/desorpce plynů na povrchu pevných látek. Měřený vzorek je nejprve vystaven zahřívání ve vakuu pro odstranění nečistot a vlhkosti. K takto vyčištěné látce jsou potom postupně připouštěny malé dávky plynu (N_2). Poté je měřeno množství adsorbovaného plynu. Vzniká tak nejprve molekulární monovrstva, díky níž lze dle BET teorie vypočítat měrný povrch. Dále dochází k tvorbě multivrstev. Z adsorpční izotermy je možno určit distribuci velikosti pórů (např. metodou BJH), ze znalosti hustoty adsorbátu lze vypočítat celkový objem pórů a vyhodnocením hystereze jde určit tvar pórů [45].

Izotermy adsorpce a desorpce dusíku byly měřeny při teplotě 77 K na *BELsorp Mini II* (Japonsko). Před měřením byly vzorky odplyněny v preparační jednotce *BELsorp* při 100 °C po dobu 19 hodin. Měrný povrch byl stanoven vícebodovou analýzou *Brunauer-Emmet-Teller (BET)* s použitím alespoň pěti datových bodů s relativními tlaky mezi 0,05 a 0,30 p/p_0.

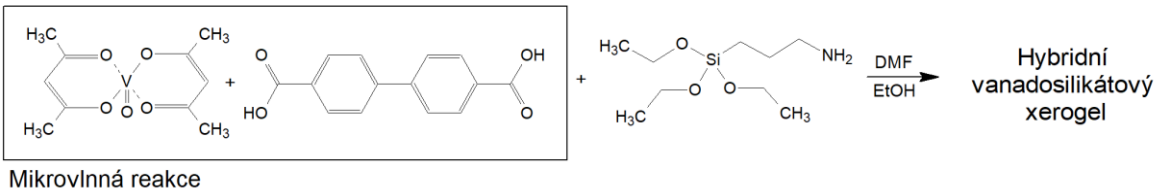
6.2.9 Plynová chromatografie s hmotovou detekcí (GC/MS)

Jedná se o metodu, která je kombinací plynové chromatografie (GC) a hmotnostní spektroskopie (MS), která je schopna separovat a následně detekovat látky dle jejich molekulové hmotnosti [46].

Analýza GC–MS pro měření vedlejších produktů reakce byla provedena na hmotnostním spektrometru *ISQ Series* s plynovým chromatografem *Trace 1300*. Plynový chromatograf byl vybaven kolonou *Rxi-5 ms* (30 m, 0,25 mm, tloušťka filmu 0,25 mm). Teplotní program plynového chromatografu byl následující: 80 – 240 °C s rampou 10 °C min^{-1}, udržována na 240 °C po dobu 1 min. Režim děleného nástřiku (split režim) (60 ml min^{-1}, dělicí poměr 60) byl nastaven s teplotou vstupního a přenosového potrubí 280 °C a zdrojem EI 220 °C (ionizační energie: 70 eV, emisní proud: 30 mA) [26].

6.3 Syntéza silikátů s obsahem vanadu – prekurzor křemíku - APTES

Příprava probíhala dle následujícího schématu:



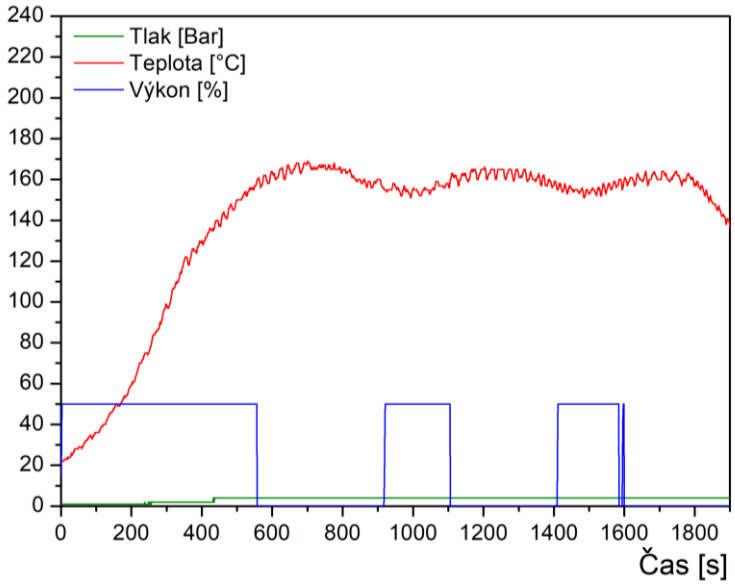
Obrázek 25: Schéma syntézy vanadosilikátů

Pro přípravu vzorku 1-VOSi probíhala syntéza následovně: v teflonové nádobě pro mikrovlnnou reakci bylo rozpuštěno 0,530 g vanadylacetylacetonátu (Tabulka 1) v 50 ml N,N‘-dimethylformamidu. K tomuto roztoku bylo následně přidáno 0,242 g Bifenyl-4,4‘-dikarboxylové kyseliny. Vše bylo promícháno, pevně uzavřeno a vloženo do mikrovlnného reaktoru. Pro vzorky 1-VOSi, 2-VOSi, 3-VOSi byl výkon reaktoru nastaven na 50 % a reakční směs byla zahřívána mikrovlnným zářením při maximálním dosaženém tlaku 4 bary a maximální teplotě 160 °C po dobu 30 minut. Navážky prekurzorů jsou uvedeny v Tabulce 1, záznam reakce je uveden na Obrázku 26.

Tabulka 1: Navážky prekurzorů a výtěžky produktů pro vzorky vanadosilikátů

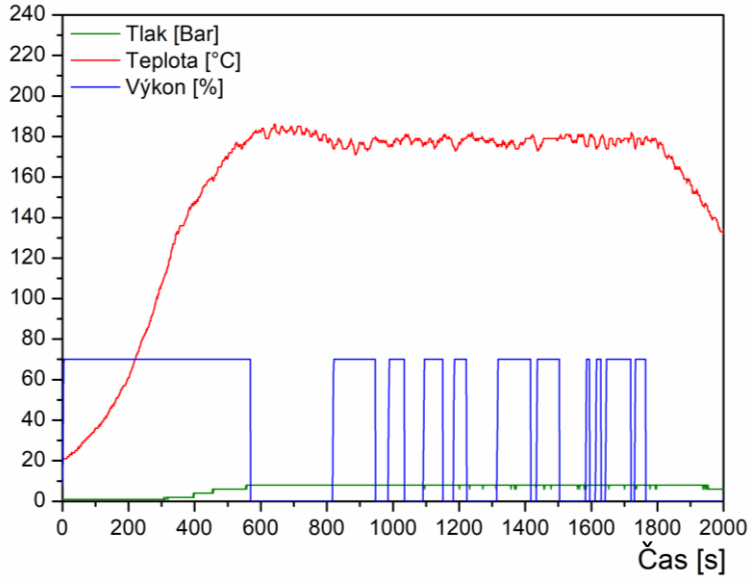
Vzorek	$VO_2(ACAC_2)$		H_2BPDC		APTES		Výtěžek
	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [g]
1-VOSi	0,530	2,00	0,242	1,00	1,152	5,22	0,519
2-VOSi	0,265	1,00	0,242	1,00	1,143	5,16	0,340
3-VOSi	0,033	0,13	0,242	1,00	1,148	5,19	0,496
1-VOSi-180	0,530	2,00	0,243	1,00	1,145	5,17	0,323
3-VOSi-180	0,033	0,13	0,242	1,00	1,192	5,28	0,293

Takto vznikl tmavě zelený transparentní roztok, který byl následně po ochlazení na laboratorní teplotu přikapán do míchaného roztoku 1,15 g (3-Aminopropyl)triethoxy silanu (APTES) v 50 ml DMF. Během míchání docházelo postupně k tvorbě bílé sraženiny. Po přikapání celého objemu prekurzoru V-Bpdc do roztoku APTES v DMF byla reakční směs míchána po dobu 4 hodin při laboratorní teplotě. Vzniklá sraženina poté byla oddělena centrifugací při 6000 ot./min. po dobu pěti minut a následně sušena při 80 °C přes noc. Výsledkem byl bílý až lehce nažloutlý prášek. Tímto jednoduchým přístupem založeným na kondenzační reakci meziproduktu V-Bpdc a APTES byly připraveny hybridní produkty V-Bpdc-APTES.



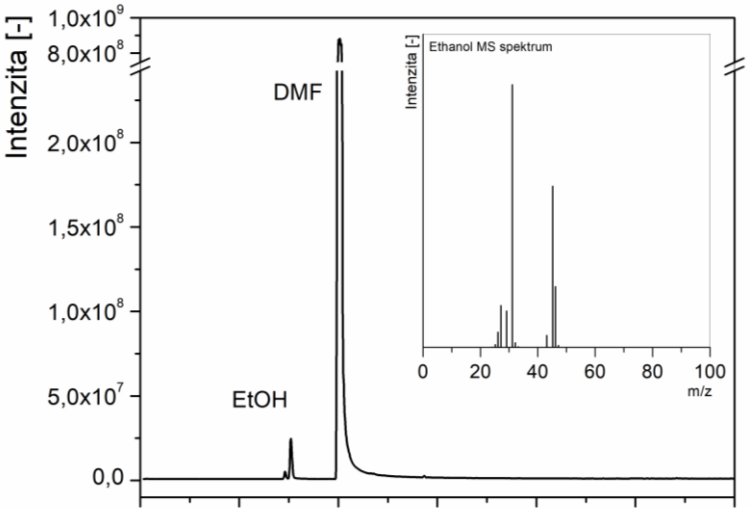
Obrázek 26: Záznam mikrovlnné reakce pro syntézu silikátů s obsahem vanadu při maximální teplotě 160 °C

Pro vzorky 1-VOSi-180 a 3-VOSi-180 byl výkon reaktoru nastaven na 70 % a reakční směs byla zahřívána mikrovlnným zářením při maximálním dosaženém tlaku 8 barů a maximální teplotě 180 °C po dobu 30 minut. Záznam reakce je uveden na Obrázku 27.



Obrázek 27: Záznam mikrovlnné reakce pro syntézu silikátů s obsahem vanadu při maximální teplotě 180 °C

Metodou GC-MS bylo prokázáno, že při použití (3-Aminopropyl)triethoxy silanu (APTES) jako prekurzoru křemíku dochází k eliminaci ethanolu (Obrázek 28). GC-MS analýzou bylo také prokázáno, že došlo ke zreagování veškerého množství prekurzoru křemíku.

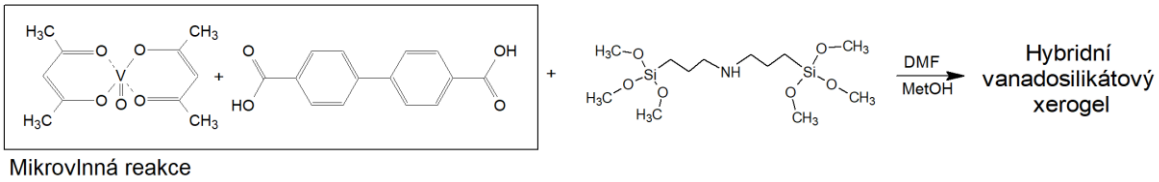


Obrázek 28: Chromatogram reakční směsi po separaci produktů a MS spektrum ethanolu jako vedlejšího produktu

Fyzikálně-chemické vlastnosti takto připravených materiálů byly dále zkoumány pomocí výše zmíněných charakterizačních technik (FTIR, TGA), nebo dále kalcinovány při teplotě 500 °C po dobu 3 hodin v atmosféře vzduchu pro odstranění organického linkeru a získání čistě anorganických porézních vanadosilikátových materiálů. Tyto materiály byly následně využity pro další charakterizaci (XRD, SEM, EDX, DRUV-Vis,…) a modelovou katalýzu epoxidační reakce.

6.4 Syntéza silikátů s obsahem vanadu - prekurzor křemíku - Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amin

Příprava probíhala dle následujícího schématu:



Obrázek 29: Schéma syntézy hybridního vanadosilikátového gelu

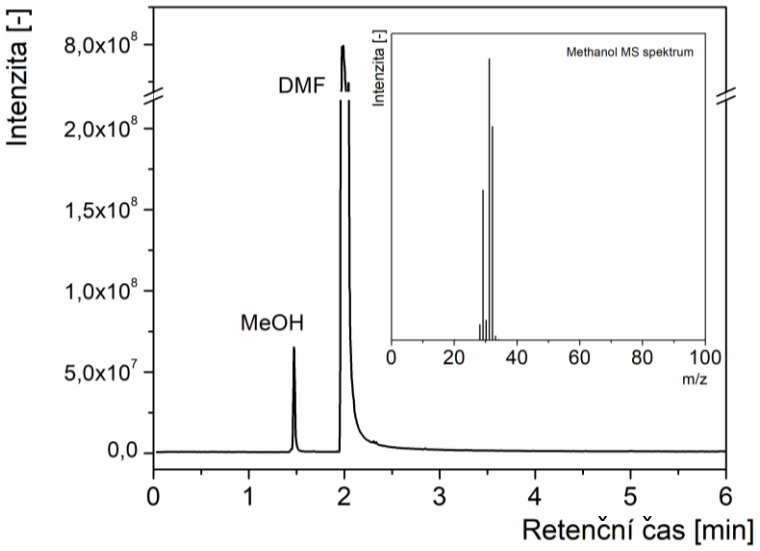
Pro přípravu vzorku 1-VOSi2 probíhala syntéza následovně: v teflonové nádobě pro mikrovlnnou reakci bylo rozpuštěno 0,530 g vanadylacetylacetonátu (Tabulka 2) v 50 ml N,N‘-dimethylformamidu. K tomuto roztoku bylo následně přidáno 0,242 g Bifenyl-4,4‘-dikarboxylové kyseliny. Vše bylo promícháno, pevně uzavřeno a vloženo do mikrovlnného reaktoru. Pro vzorky 1-VOSi2 a 3-VOSi2 byl výkon reaktoru nastaven na 50 % a reakční směs byla zahřívána mikrovlnným zářením při maximálním dosaženém tlaku 4 bary a maximální teplotě 160 °C po dobu 30 minut. Navážky prekurzorů jsou uvedeny v Tabulce 2, záznam reakce je uveden na Obrázku 26.

Tabulka 2: Navážky prekurzorů a výtěžky produktů pro vzorky vanadosilikátů

Vzorek	$VO_2(Acac)_2$		H_2BPDC		Bis[3-(trimethoxysilyl) propyl]amin		Výtěžek
	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [g]
1-VOSi2	0,530	2,00	0,242	1,00	1,060	4,31	0,653
3-VOSi2	0,031	0,12	0,242	1,00	0,954	4,79	0,640

Takto vznikl tmavě zelený transparentní roztok, který byl následně po ochlazení na laboratorní teplotu přikapán do míchaného roztoku 1,06 g Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]aminu v 50 ml DMF. Po přikapání celého objemu prekurzoru V-Bpdc do roztoku Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]aminu v DMF byla reakční směs míchána po dobu 4 hodin při laboratorní teplotě. Výsledný produkt byl separován centrifugací. V případě vzorku 3-VOSi2 (Tabulka 2) nedošlo k vytvoření sraženiny a výsledný produkt (sklovitý křehký gel) byl získán odpařením rozpouštědla a vedlejších produktů pomocí vakuové rotační odparky (teplota vodní lázně 50 °C).

Pomocí GC-MS analýzy (Obrázek 30) byl charakterizován vedlejší produkt kondenzační reakce Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]aminu, kterým byl methanol. GC-MS analýzou bylo také prokázáno, že došlo ke zreagování veškerého množství prekurzoru křemíku.

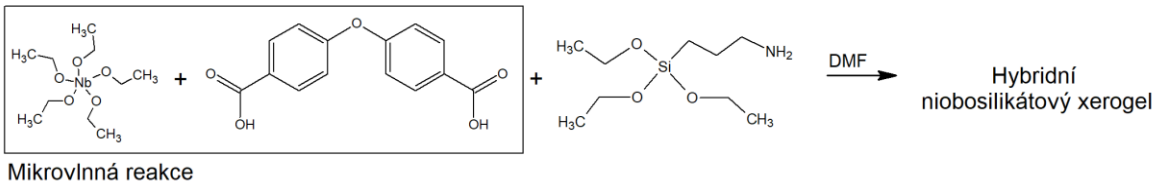


Obrázek 30: Chromatogram reakční směsi po separaci produktů a MS spektrum methanolu jako vedlejšího produktu

Fyzikálně-chemické vlastnosti získaných produktů byly dále zkoumány pomocí výše zmíněných charakterizačních technik (FTIR, TGA), nebo dále kalcinovány při teplotě 500 °C po dobu 3 hodin v atmosféře vzduchu pro odstranění organického linkeru a získání čistě anorganických porézních vanadosilikátových materiálů. Tyto materiály byly následně využity pro další charakterizaci (XRD, SEM, EDX, DRUV-Vis,…) a modelovou katalýzu epoxidační reakce.

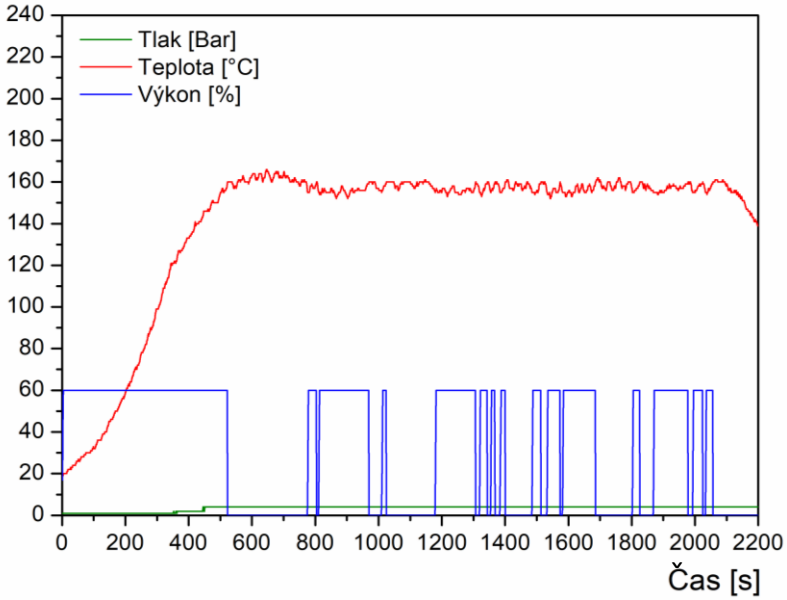
6.5 Syntéza silikátů s obsahem niobu

Příprava vzorků probíhala dle následujícího schématu:



Obrázek 31: Schéma syntézy niobosilikátů

V teflonové nádobě pro mikrovlnnou syntézu bylo rozpuštěno dané množství ethoxidu niobičného v 50 ml dimethylformamidu. K tomuto roztoku bylo následně přidáno příslušné množství 4,4‘-Oxybis(benzoové kyseliny). Vše bylo promícháno, pevně uzavřeno a vloženo do mikrovlnného reaktoru. Výkon reaktoru byl nastaven na 60 % a reakční směs byla zahřívána mikrovlnným zářením při maximálním tlaku 60 barů a maximální teplotě 160 °C po dobu 35 minut. Navážky prekurzorů jsou uvedeny v Tabulce 3, záznam reakce je uveden na Obrázku 32.



Obrázek 32: Záznam mikrovlnné reakce pro syntézu silikátů s obsahem niobu

Takto vznikl oranžovohnědý transparentní roztok, který byl následně po ochlazení na laboratorní teplotu přikapán do míchaného roztoku APTES v 50 ml DMF. Během míchání docházelo postupně k tvorbě bílé sraženiny. Po přikapání celého objemu prekurzoru Niobu s 4,4‘-Oxybisbenzoovou kyselinou do roztoku APTES a DMF byla rekční směs míchána po dobu 4 hodin při laboratorní teplotě. Vzniklá sraženina poté byla oddělena centrifugací

při 6000 ot./min. po dobu pěti minut a následně sušena při 80 °C přes noc. Výsledkem byl bílý prášek. Fyzikálně-chemické vlastnosti takto připravených materiálů byly dále opět zkoumány pomocí výše zmíněných charakterizačních technik (FTIR, TGA), nebo dále kalcinovány při teplotách 500 °C a 600 °C po dobu 3 hodin na vzduchu pro další charakterizaci (SEM, EDX, DRUV-Vis,…) a modelovou katalýzu.

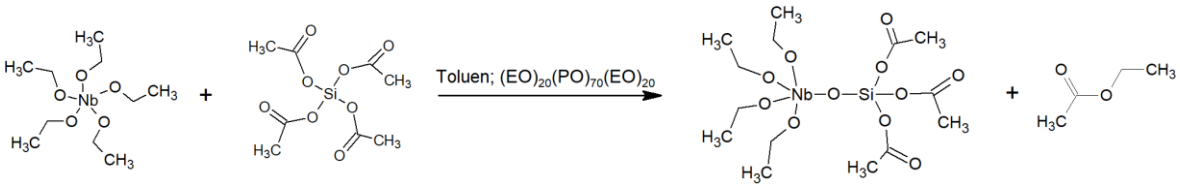
Tabulka 3: Navážky prekurzorů a výtěžky produktů pro vzorky niobosilikátů

Vzorek	Ethoxid niobičný		4,4-oxybisbenzoová kyselina		APTES		Výtěžek
	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [g]
1-NbOSi	0,136	0,427	0,259	1,00	1,693	5,282	0,709
2-NbOSi	0,058	0,182	0,259	1,00	1,145	5,172	0,491

Všechny vzorky byly připravovány stejným způsobem, zdrojem niobu byl ethoxid niobičný, jako linker byla použita 4,4‘-Oxybisbenzoová kyselina a jako prekurzor křemíku (3-Aminopropyl)triethoxy silan. Rozpouštědlem pro tyto reakce byl dimethylformamid. Přehled navážek a výtěžků shrnuje Tabulka 3.

6.6 Syntéza silikátů s obsahem niobu esterovou eliminací

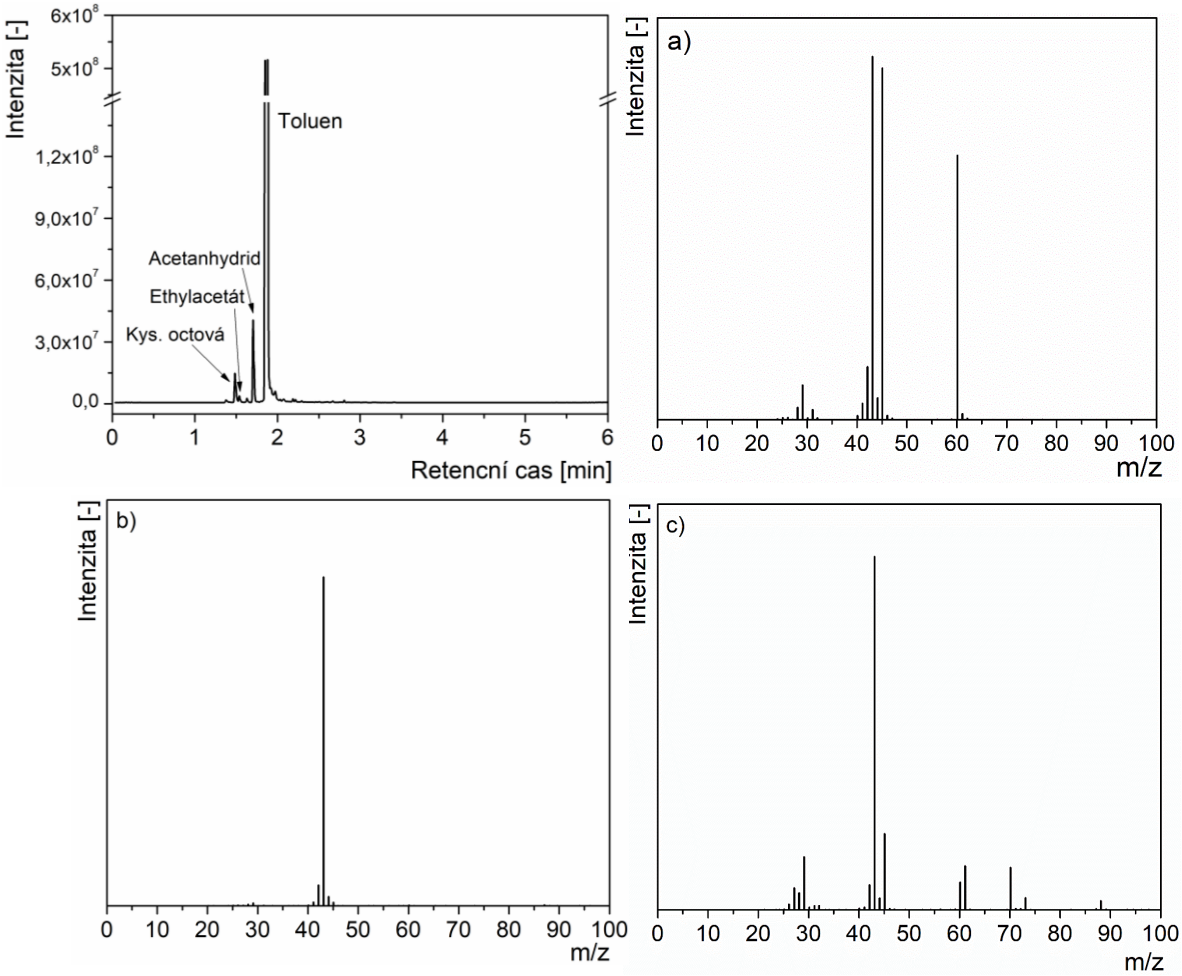
Protože niobosilikáty připravené stejnou metodou jako vanadosilikáty nevykazovaly požadované vlastnosti, rozhodli jsme se uchýlit k ověřené metodě, k esterové eliminaci. Syntéza probíhala následujícím způsobem:



Obrázek 33: Schéma syntézy niobosilikátového gelu

V baňce s plochým dnem bylo smícháno 100 ml toluenu, 1,1 g templátu Pluronic P-123 a 1,0563 g octanu křemičitého. Vše bylo mícháno při teplotě 80 °C v olejové lázni až do úplného rozpuštění octanu křemičitého. Poté bylo ke směsi přidáno 0,1613 g ethoxidu niobičného a výsledná reakční směs byla míchána 4 hodiny při teplotě 80 °C. Poté byla směs vytažena z olejové lázně a míchána 7 dní při laboratorní teplotě. Aby byl získán gel, bylo nutné směs zahustit pomocí vakuové destilace za teploty vodní lázně 50 °C po dobu

20 minut. Takto bylo odstraněno rozpouštědlo a vedlejší produkty, kterými byly kyselina octová, acetanhydrid a ethylacetát. Jejich přítomnost byla zjištěna pomocí GC-MS analýzy (Obrázek 34).



Obrázek 34: Chromatogram reakční směsi po separaci produktu a MS spektra a) Kyselina octová, b) Acetanhydrid, c) Ethylacetát

Po vysušení gelu byl získán hnědooranžový xerogel, který byl dále kalcinován při teplotě 600 °C po dobu 3 hodin na vzduchu. Výsledným produktem byl bílý prášek. Přehled navážek a výtěžků shrnuje Tabulka 4.

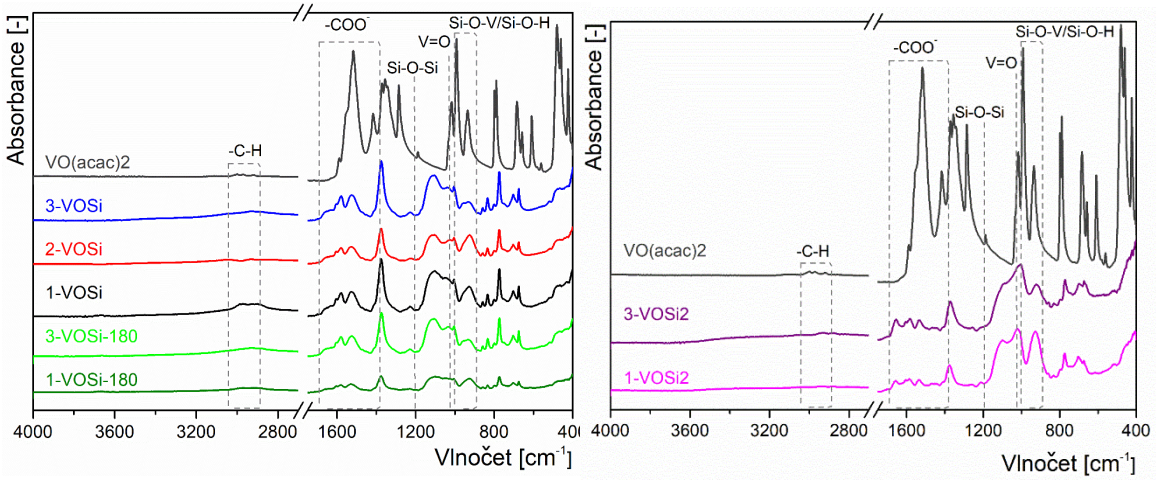
Tabulka 4: Navážky prekurzorů a výtěžky produktů pro vzorky niobosilikátů připravených esterovou eliminací

Vzorek	Ethoxid niobičný		Pluronic P-123		Octan křemičitý		Výtěžek
	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [g]
EE-NbOSi	0,161	0,507	1,100	0,190	1,056	3,997	1,430

7 DISKUZE VÝSLEDKŮ

7.1 Charakterizace nekalcinovaných hybridních silikátů s obsahem vanadu

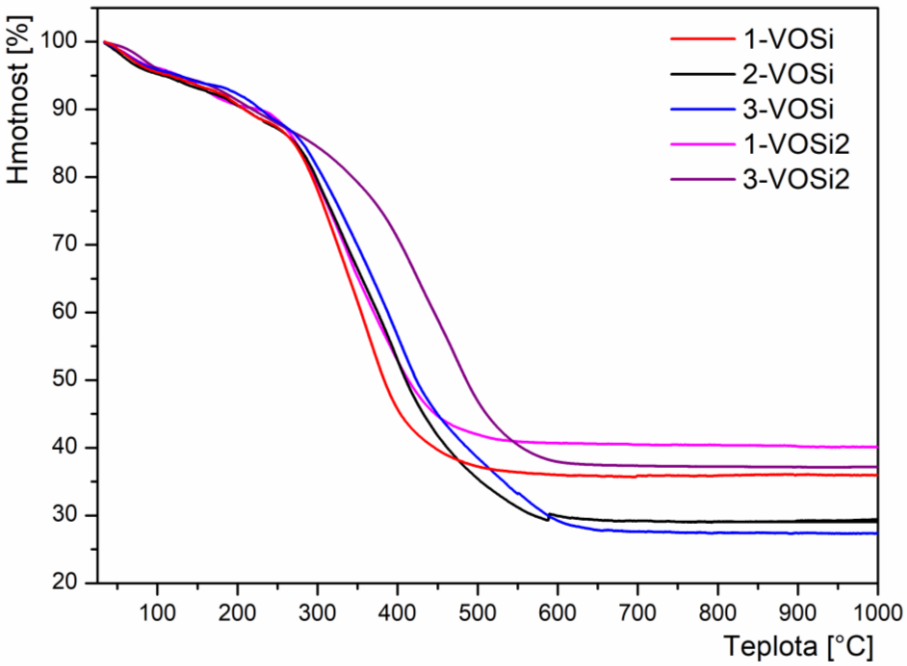
Pomocí FTIR spektroskopie byly zkoumány přítomné funkční skupiny ve vzorcích.



Obrázek 35: FTIR spektra pro vzorky V-Bpdc-APTES

Ve všech případech lze pozorovat vibrační pásy v oblasti 1100 cm^{-1}, které poukazují na přítomnost asymetrických vibrací vazeb Si-O-Si. V oblasti 950 cm^{-1} se nacházejí vibrační pásy připisované vazbám Si-O-V/Si-O-H v metalosilikátové struktuře. V případě vibračních pásů v oblastech 1010 cm^{-1} se jedná o vazby V=O [47]. Jejich intenzita se se zvyšujícím obsahem vanadu zvyšuje. Dále jsou patrné adsorpční pásy v oblasti 1340 – 1650 cm^{-1}, které bývají přisuzovány karboxylovým skupinám pocházejícím z linkeru a přítomností acetylacetontových ligandů. V oblasti 2950 – 2850 cm^{-1} lze pozorovat slabé vibrační pásy vazeb C-H. Také jsou pozorovány slabé vibrační pásy v oblasti 1540 cm^{-1}, které jsou přisuzovány vazbám N-H [47,48].

Ke zkoumání tepelného chování vzorků připravených hybridních vanadosilikátových materiálů (V – Bpdc – prekurzor křemíku) byla použita termogravimetrická analýza. TG křivky jsou znázorněny na Obrázku 36. Na tomto obrázku si lze také všimnout, že se zvyšující se teplotou dochází k úbytku hmotnosti vzorku, který je nejvyšší mezi teplotami 300 – 500 °C. To je způsobeno oxidací, rozkladem a uvolněním fragmentů Bpdc linkeru. Zbytková hmotnost vzorků po TG analýze byla v rozmezí 27 – 42 %.



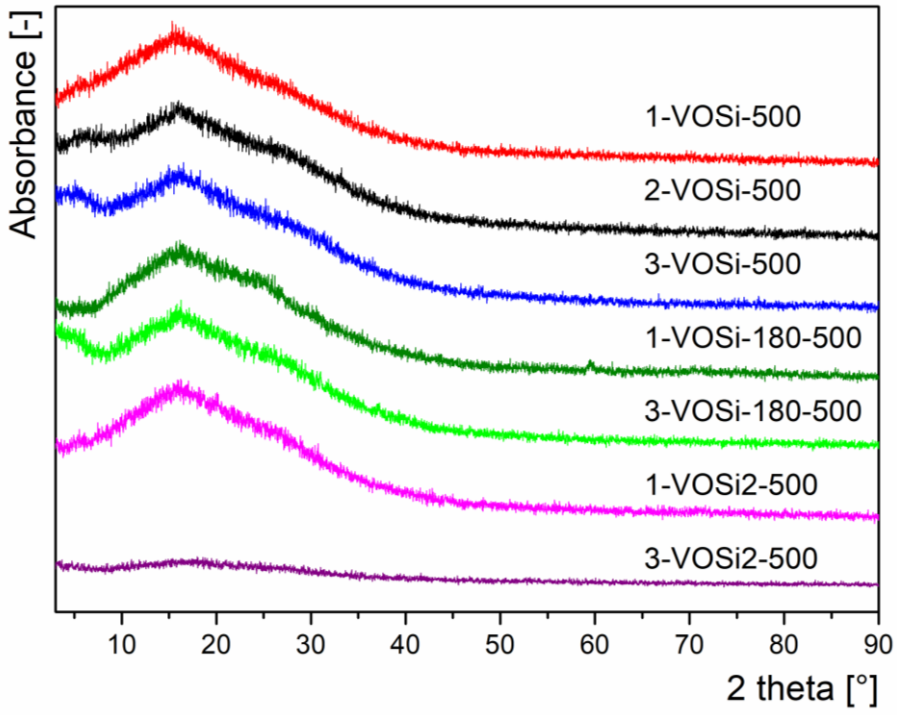
Obrázek 36: TGA křivky pro vzorky vanadosilikátů

Na křivce TG jsou pozorovány tři úbytky hmotnosti. První pokles hmotnosti se nachází v rozmezí 30 – 120 °C. Při těchto teplotách dochází k uvolňování zbytkového rozpouštědla DMF. Druhý pokles hmotnosti v rozmezí 150 – 250 °C značí rozklad 3-aminopropylových a zbytkových ethoxy skupin z (3-Aminopropyl)triethoxy silanu. Největší hmotnostní úbytek v rozmezí 200 – 550 °C značí oxidaci a rozklad Bpdc linkeru.

Na základě TG křivek byla pro kalcinaci připravených hybridních materiálů za účelem získání vanadosilikátoých katalyzátorů zvolena teplota 500 °C.

7.2 Charakterizace kalcinovaných silikátů s obsahem vanadu

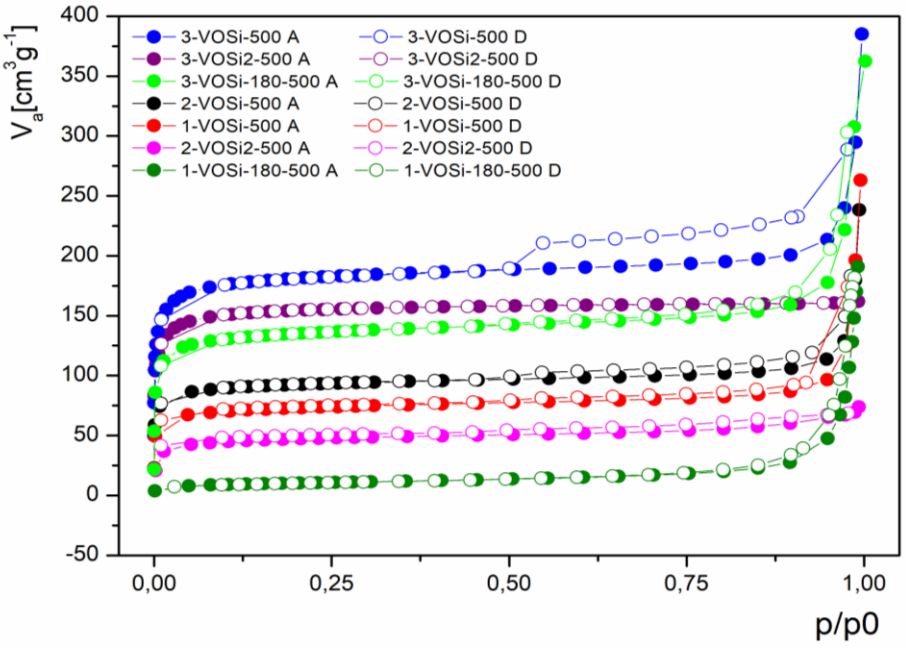
Na Obrázku 37 jsou uvedeny difraktogramy kalcinovaných vzorků vanadosilikátů.



Obrázek 37: XRD difraktogramy pro vzorky V-Bpdc-APTES

Ve všech případech vzorky vykazují široký profil bez difrakcí, což poukazuje na amorfní charakter vzorků. Tento amorfní charakter je typický pro materiály na bázi oxidu křemičitého. Také bylo potvrzeno, že nedochází ke krystalizaci oxidu vanadu na V_2O_5, což značí dobrou homogenitu materiálu.

Dále byl zjišťován měrný povrch pomocí BET metody a velikost pórů. Podle tvaru izotermy lze dále materiál charakterizovat, zda je mikro nebo mezoporézní.



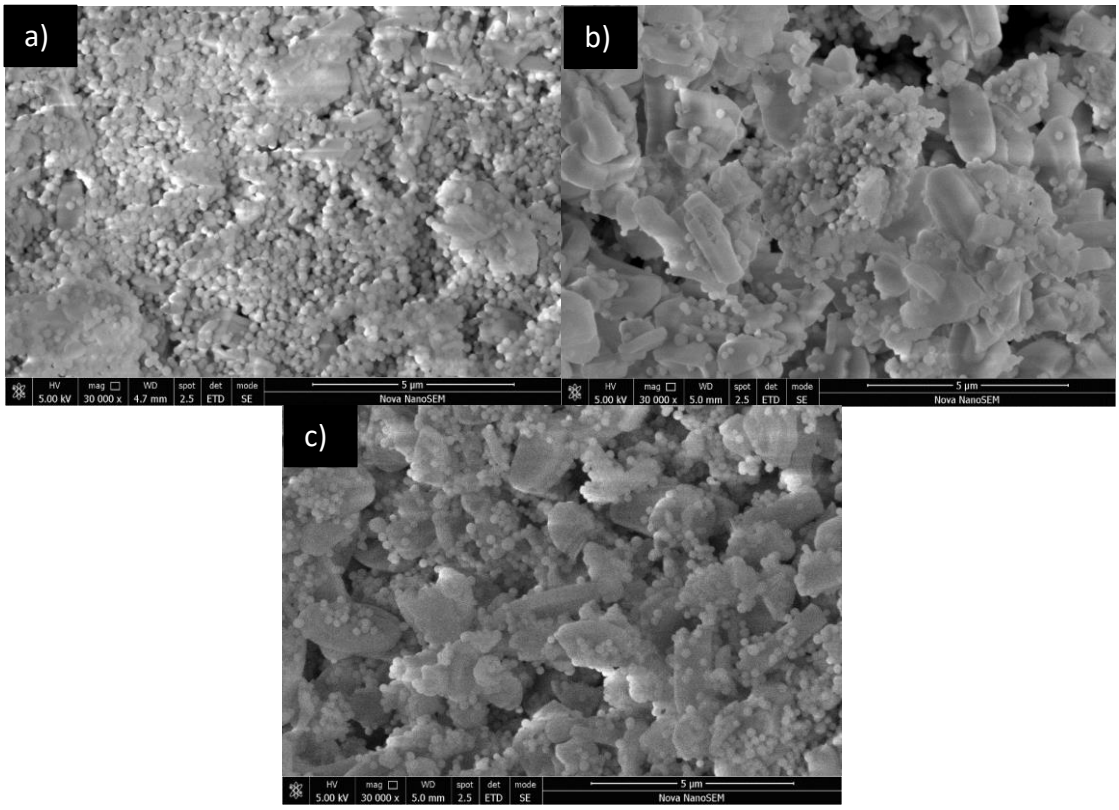
Obrázek 38: N_2 adsorpční/desorpční izotermy pro kalcinované vzorky V-Bpdc-APTES

Z Obrázku 38 je patrné, že při nižších hodnotách tlaku p/p_0 se naadsorbovalo největší množství dusíku, což značí přítomnost mikropórů v materiálu. Toto chování bylo nejzřetelněji pozorováno v případě vzorku 3-VOSi2, kde dochází k adsorpci pouze u nízkých p/p_0 tlaků. Také lze pozorovat, že s rostoucím obsahem vanadu se snižuje jak objem pórů, tak i hodnota specifického měrného povrchu, což může být zapříčiněno právě vyšším obsahem vanadu. Hodnoty specifických měrných povrchů i celkových objemů pórů jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tabulce 5 [47].

Tabulka 5: Výsledky adsorpční porozimetrie

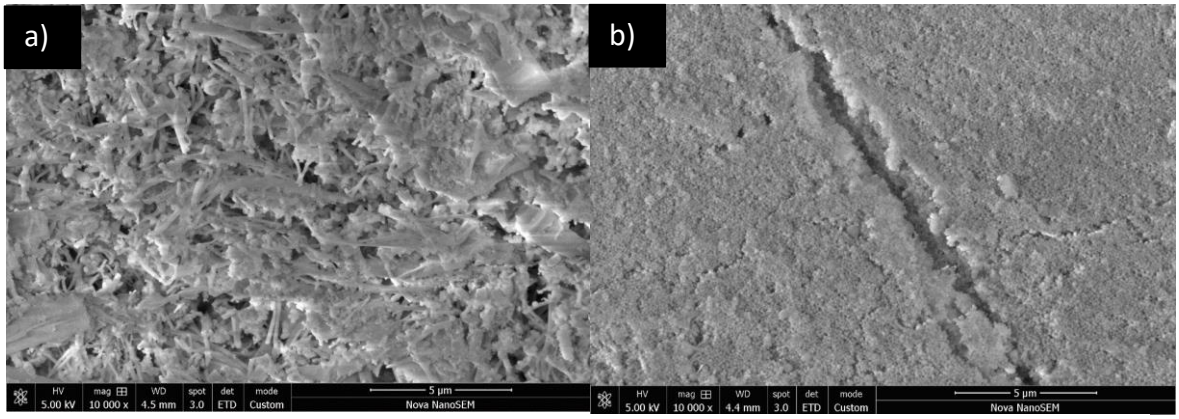
Vzorek	S_a (BET) [m^2g^{-1}]	Celkový objem pórů [cm^3]
1-VOSi-500	254	0,33
2-VOSi-500	332	0,32
3-VOSi-500	649	0,49
1-VOSi-180-500	36	0,28
3-VOSi-180-500	492	0,50
1-VOSi2-500	164	0,11
3-VOSi2-500	567	0,25

Následně byla sledována morfologie vzorků pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Na Obrázku 39 lze pozorovat 2 typy částic, částice menší – kulovité a větší – lodičkovité. Z obrázků je patrné, že se zvyšujícím se obsahem vanadu přibývá kulovitých částic, můžeme tedy předpokládat, že právě vanad je jejich hlavní složkou.



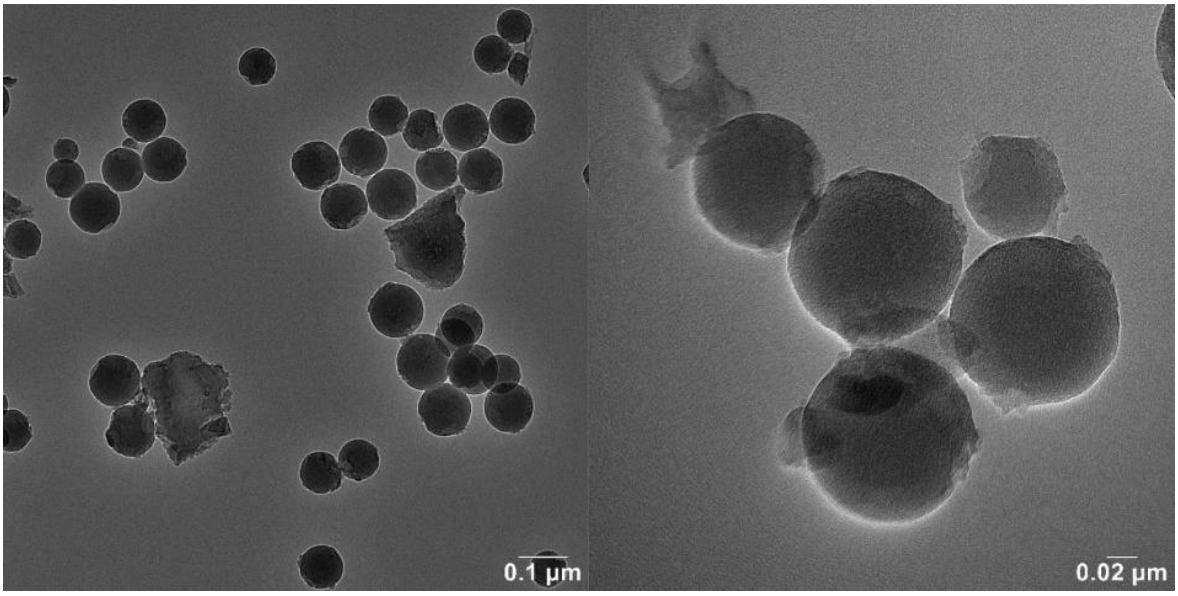
Obrázek 39: SEM snímky vzorků a) 1-VOSi-500, b) 2-VOSi-500, c) 3-VOSi-500

U vzorků 1-VOSi-180-500 a 3-VOSi-180-500 (Obrázek 40) lze pozorovat změnu morfologie. Ta je pravděpodobně způsobena vyšší teplotou při mikrovlnné reakci. Ve struktuře vzorku 1-VOSi-180-500 (Obrázek 40 a)) se nachází menší množství kulovitých částic a přibývá částic tyčinkovitých, což může mít za následek snížení měrného povrchu a také objemu pórů. Naopak ve struktuře vzorku 3-VOSi-180-500 (Obrázek 40 b)) lze pozorovat homogenní distribuci částic s vysokým podílem mikrokuliček (Obrázek 40).



Obrázek 40: SEM snímky vzorků a) 1-VOSi-180-500, b) 3-VOSi-180-500

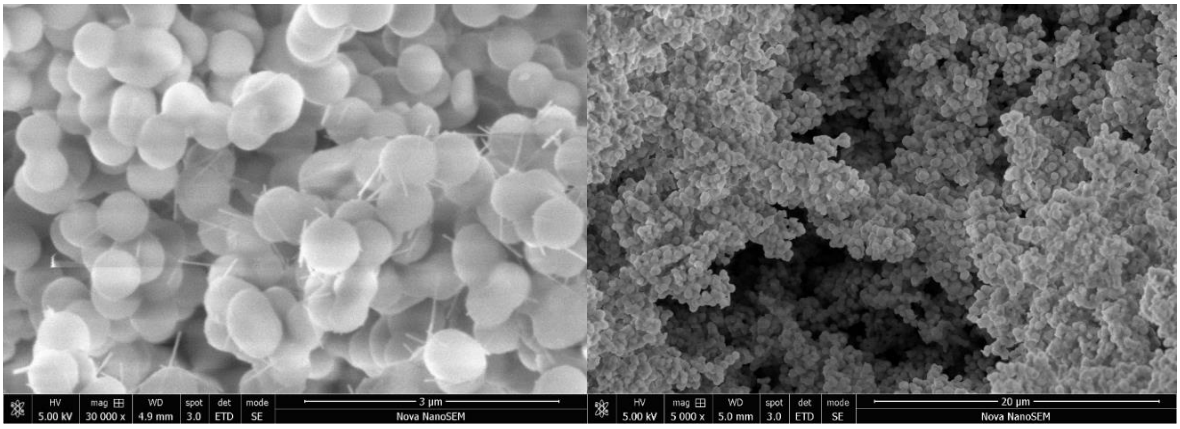
Morfologie vzorku 3-VOSi-180-500 byla dále studována pomocí transmisní elektronové mikroskopie. TEM snímky připraveného vzorku jsou znázorněny na Obrázku 41.



Obrázek 41: TEM snímky vzorku 3-VOSi-180-500

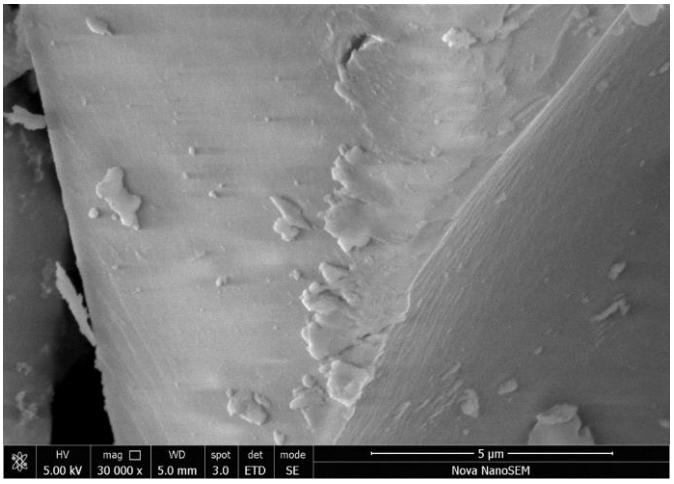
Díky většímu zvětšení byla odhalena morfologie mikrokuliček. Pomocí této metody bylo zjištěno, že distribuce velikosti částic je téměř monodisperzní

Morfologie vzorků připravených s prekurzorem křemíku Bis[3-(trimethoxysilyl) propyl]aminem se také významně liší (Obrázek 42 a 43).



Obrázek 42: SEM snímky vzorku 1-VOSi2-500

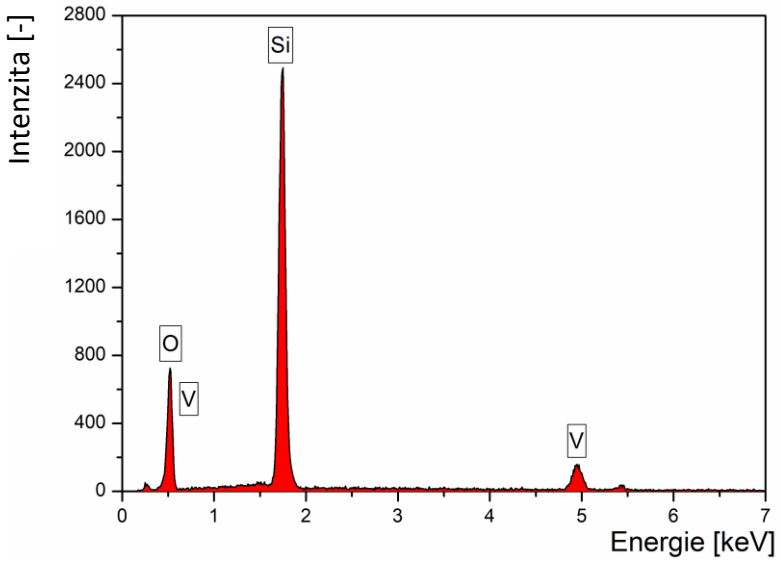
U vzorku 1-VOSi2-500 (Obrázek 42) lze pozorovat kulovité částice s drobnými jehlicovými vlákny. Tyto částice tvoří shluky.



Obrázek 43: SEM snímky vzorku 3-VOSi2-500

U vzorku 3-VOSi2-500 si lze všimnout gelovité kompaktní struktury vzorku (Obrázek 43).

Cílem energiově disperzní spektroskopie (EDX) bylo získat přehled o prvkovém složení připravených vanadosilikátových materiálů. Přehled o prvkovém složení lze touto metodou získat z konkrétních snímků vytvořených pomocí SEM. Výstupem této metody je spektrum četnosti RTG signálu v jednotlivých energetických oknech, přičemž každému z prvků jsou přiřazena konkrétní lokální maxima (Obrázek 44). Tato maxima jsou úměrná koncentraci daného prvku ve vzorku [49,50].



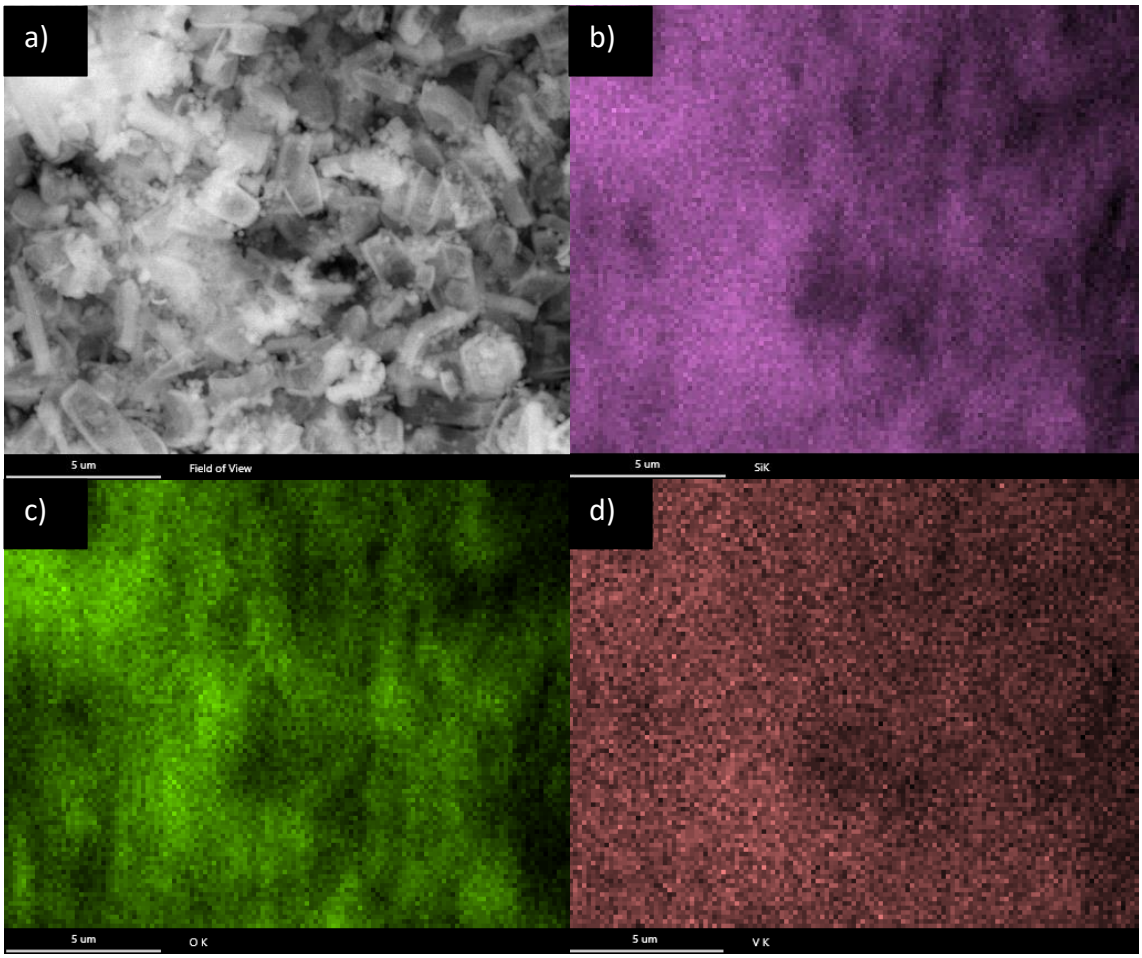
Obrázek 44: EDAX spektrum vzorku 1-VOSi-500

EDX elementární analýza (Obrázek 44) dokazuje přítomnost vanadu. Hodnoty z této metody jsou uvedeny v Tabulce 6. Jedná se o průměrná data z tří různých míst vzorku. Konkrétně bylo zkoumáno množství hmotnostních procent vanadu, křemíku a kyslíku zakomponovaných do struktury vzorků.

Tabulka 6: Elementární analýza vzorků vanadosilikátů

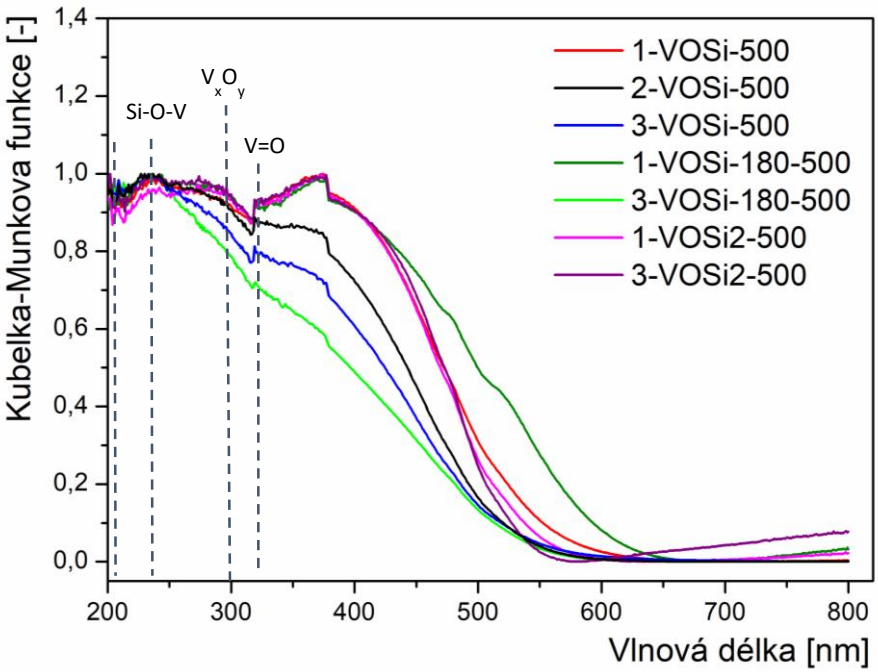
Vzorek	Hm% V	Hm% Si	Hm% O
1-VOSi-500	14,6 ± 0,5	44,6 ± 0,6	32,0 ± 0,9
2-VOSi-500	9,8 ± 1,4	45,6 ± 2,0	39,2 ± 2,4
3-VOSi-500	5,3 ± 0,7	51,4 ± 2,6	41,0 ± 1,9
1-VOSi-180-500	13,8 ± 2,0	49,8 ± 2,7	36,5 ± 3,8
3-VOSi-180-500	6,2 ± 0,9	58,4 ± 7,0	35,4 ± 7,4
1-VOSi2-500	10,4 ± 0,1	43,4 ± 0,8	39,6 ± 0,1
3-VOSi2-500	2,0 ± 0,4	46,0 ± 1,7	46,3 ± 2,0

Dále bylo využito další funkce EDX/SEM – prvkové mapování. Na Obrázku 45 lze pozorovat prvkové mapy reflektující homogenní distribuci křemíku, kyslíku a vanadu ve struktuře vanadosilikátového materiálu vzorku 1-VOSi-500.



Obrázek 45: SEM snímek vzorku 1-VOSi-500, a) přehledový snímek, b) křemík, c) kyslík, d) vanad

DRUV-Vis spektroskopie je užitečnou a spolehlivou metodou k detekci přítomnosti kovových struktur v materiálech obsahujících kovy v jejich kalcinovaném stavu. DRUV-Vis absorpční spektra byla měřena v oblasti 200 – 800 nm a získané hodnoty reflektance byly přepočteny na Kubelka-Munkovu funkci. Pro srovnání byly křivky spekter normalizovány.

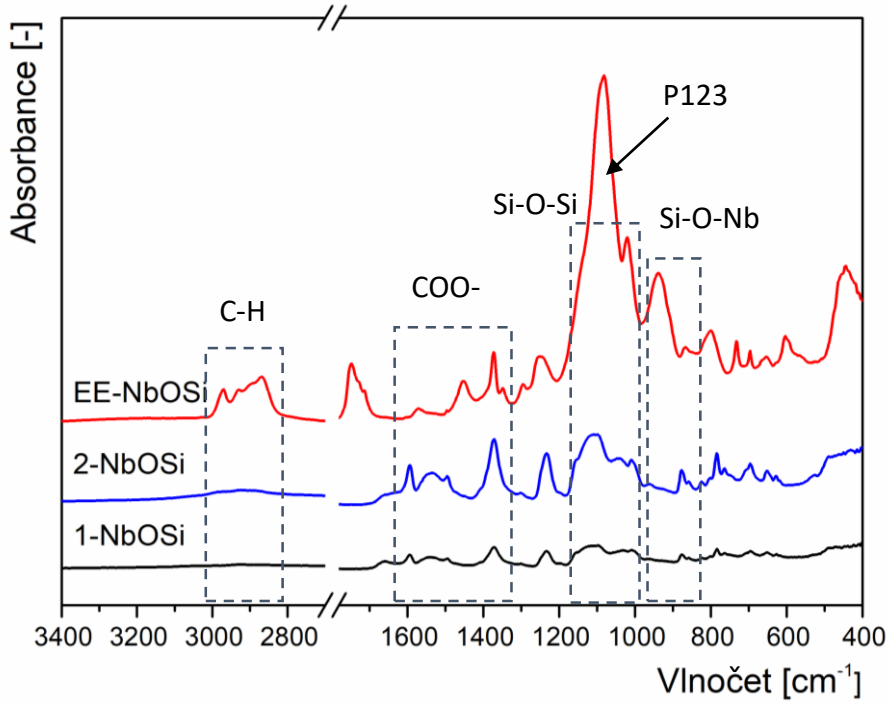


Obrázek 46: DRUV spektra pro vzorky V-Bpdc-APTES

První absorpční pás při 220 nm je typický pro křemičité materiály. Po zabudování vanadu do struktury lze pozorovat absorpční pásy v rozsahu 250 – 500 nm. Dále si lze povšimnout, že při vyšší koncentraci vanadu se maximum posouvá k vyšším vlnovým délkám, což značí vyšší počet oligomerních oxoklastrů vanadu. Absorpční pás při vlnové délce 242 nm značí přítomnost vazby Si-O-V. Další absorpční pás s maximem při vlnové délce 300 nm značí přítomnost oktaedrického vanadu a amorfních klastrů (V_2O_5). Poslední adsorpční pás je pozorován při vlnové 347 nm a signalizuje přítomnost vazby V=O [51]. Skok v rozmezí vlnových délek 325 – 375 nm pozorovaný u všech spekter je pravděpodobně způsoben změnou detektoru.

7.3 Charakterizace nekalcinovaných silikátů s obsahem niobu

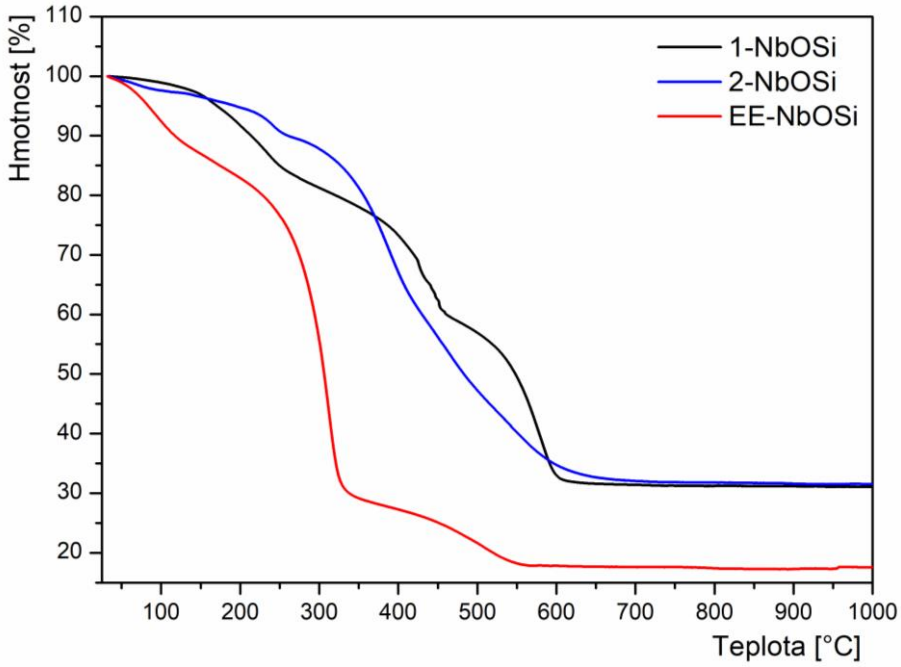
Pomocí FTIR spektroskopie byly zkoumány přítomné funkční skupiny ve vzorcích.



Obrázek 47: FTIR spektra pro vzorky Nb-Bpdc-APTES

Ve všech případech lze pozorovat vibrační pásy v oblasti 1000 – 1150 cm^{-1}, které poukazují na přítomnost zkondenzovaných skupin alkoxysilanů a tvorbu siliky. Dále jsou patrné adsorpční pásy v oblasti 1350 – 1650 cm^{-1}, které patří karboxylovým skupinám pocházející z linkeru. V oblasti 950 cm^{-1} se nacházejí vibrační pásy pro vazby Si-O-Nb/(H). Jejich intenzita se se zvyšujícím obsahem niobu zvyšuje. V případě vzorku EE-NbOSi v oblasti 1100 cm^{-1} pozorujeme vibrační pásy C-O skupin z templátu Pluronic P123.

Ke zkoumání tepelného chování vzorků niobosilikátů byla použita metoda termogravimetrické analýzy. Křivky TG jsou znázorněny na Obrázku 48. Na tomto obrázku si lze také všimnout, že se zvyšující se teplotou dochází k úbytku hmotnosti vzorků. Pro vzorky 1-NbOSi a 2-NbOSi platí, že největší úbytek hmotnosti je mezi teplotami 250 – 600 °C, u vzorku EE-NbOSi je největší hmotnostní úbytek mezi teplotami 250 – 330 °C.



Obrázek 48: TG křivky pro vzorky niobosilikátů

Na TG křivce pro vzorek 1-NbOSi jsou pozorovány tři ztráty hmoty. První, v rozmezí teplot 150 – 250 °C je spojena s uvolňováním zbytkového rozpouštědla DMF (12 %). Druhá ztráta hmotnosti mezi 250 – 400 °C bývá připisována rozkladu 3-aminopropylových skupin a zbytkovým ethoxy skupinám z (3-Aminopropyl)triethoxy silanu (12 %). Poslední úbytek hmotnosti v rozmezí 400 – 600 °C (41 %) představuje oxidaci a rozklad Bpdc linkeru. Zbytková hmotnost vzorku po TG analýze byla 31 %.

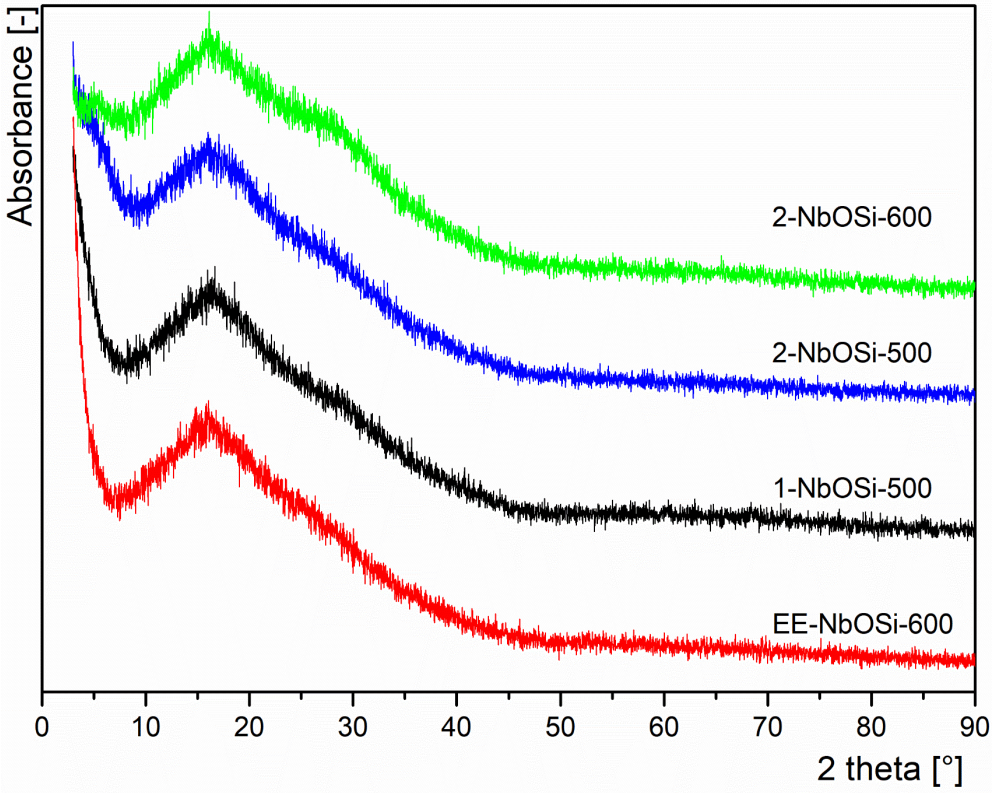
Na TG křivce pro vzorek 2-NbOSi jsou pozorovány také tři úbytky hmoty. Na první pohled si lze ale všimnout, že na rozdíl od vzorku 1-NbOSi je průběh křivek mnohem hladší, jednotlivé kroky nejsou separované. Toto chování poukazuje na homogenní charakter vzorku. První úbytek hmotnosti se nachází v rozmezí teplot 40 – 170 °C a je spojena s uvolňováním zbytkového rozpouštědla DMF (5 %). Druhý hmotnostní úbytek mezi 170 – 255 °C bývá připisován rozkladu 3-aminopropylových skupin a zbytkových ethoxy skupin z (3-Aminopropyl)triethoxy silanu (5 %). Poslední ztráta hmotnosti v rozmezí 255 – 600 °C (55 %) představuje oxidaci a rozklad Bpdc linkeru. Zbytková hmotnost vzorku po TG analýze byla 31 %.

Posledním zkoumaným vzorkem pomocí TG analýzy byl vzorek EE-NbOSi připravený esterovou eliminací. Tento vzorek vykazuje také tři úbytky hmotnosti. První v rozmezí teplot 40 – 210 °C (18 %), druhý mezi teplotami 210 – 330 °C (51 %) a poslední v rozmezí teplot 330 – 550 °C (13 %). Zbytková hmotnost vzorku po TG analýze byla 18 %. Rozdílný charakter TG křivky u tohoto vzorku je způsoben jednak obsahem polymerního templátu Pluronic P123, a také přítomností zbytkových acetoxy skupin na atomu křemíku.

Na základě TG křivek byla pro kalcinaci připravených hybridních materiálů za účelem získání niobosilikátoých katalyzátorů zvolena teplota 500 a 600°C

7.4 Charakterizace kalcinovaných silikátů s obsahem niobu

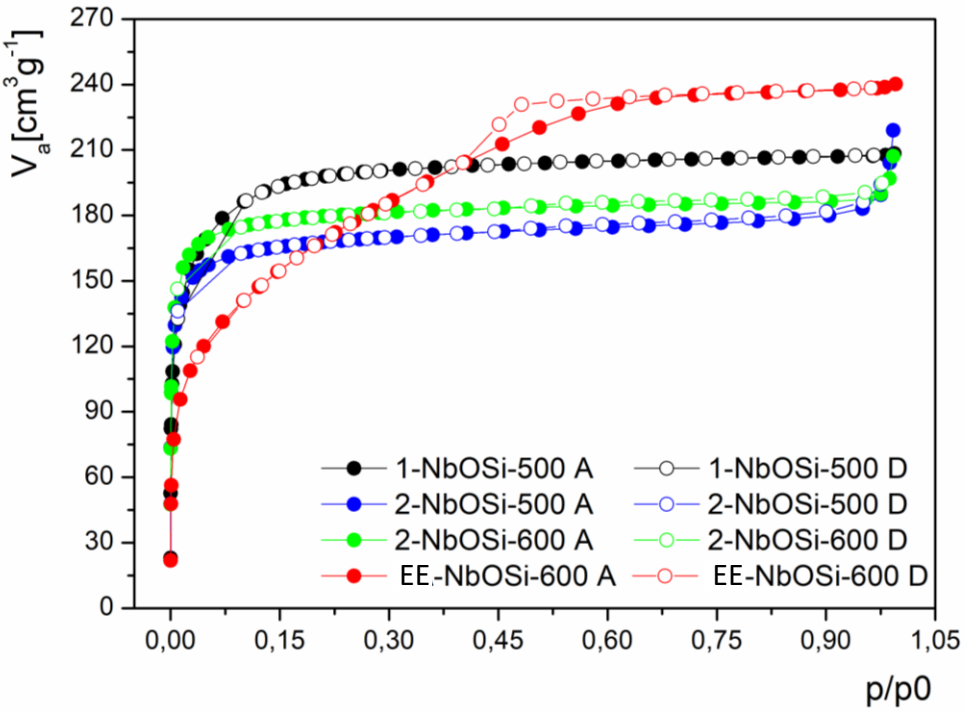
Na Obrázku 49 jsou uvedeny difraktogramy kalcinovaných vzorků niobosilikátů.



Obrázek 49: XRD difraktogramy pro vzorky Nb-Bpdc-APTES

Ve všech případech vzorky vykazují široký profil bez difrakcí, což poukazuje na amorfní charakter vzorků. Tento amorfní charakter je typický pro materiály na bázi oxidu křemičitého. Také bylo potvrzeno, že nedochází ke krystalizaci oxidu niobu (Nb_2O_5), což značí dobrou homogenitu materiálu.

Následně byl zjišťován měrný povrch pomocí BET metody, aby bylo zjištěno, zda se jedná o strukturu mikro, mezo, nebo makroporézní, což lze zjistit podle tvaru izoterm.



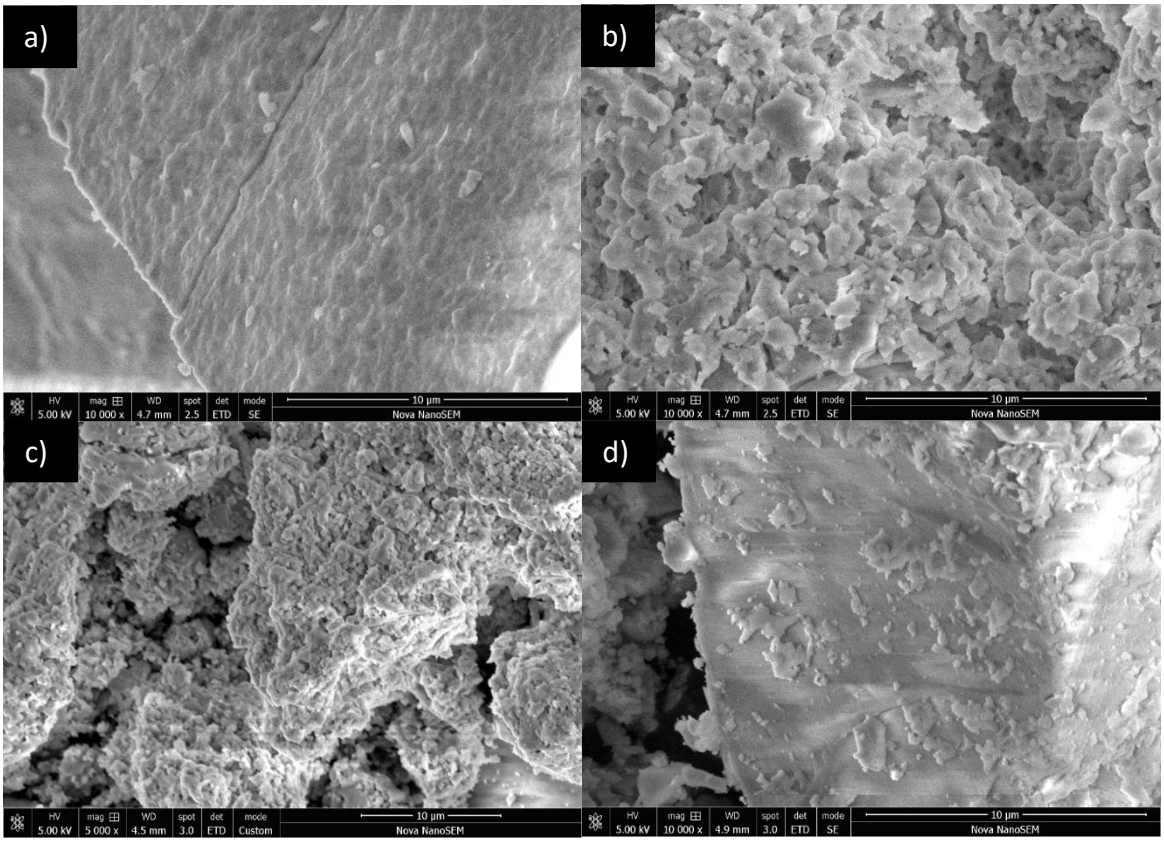
Obrázek 50: N_2 adsorpční/desorpční izotermy pro kalcinované vzorky Nb-Bpdc-APTES

Jak je patrné z Obrázku 50, u vzorků 1-NbOSi-500, 2-NbOSi-500 a 2-NbOSi-600 dochází k největší adsorpci dusíku již při nízkých hodnotách tlaku p/p_0 (0 – 0,05), což značí přítomnost mikropórů. Oproti tomu adsorpční a desorpční izotermy N_2 u vzorku EE-NbOSi-600 vykazují, oproti vzorkům připraveným kombinovanou MW a kondenzační metodou, adsorpci v rozsahu tlaku p/p_0 0,1 – 0,4 s hysterezí ve středních p/p_0 (0,45-0,60), což značí mezoporézní charakter materiálu. Hodnoty specifických povrchů i celkových objemů pórů jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tabulce 7 [47,48].

Tabulka 7: Výsledky adsorpční porozimetrie niobosilikátů

Vzorek	S_a (BET) [m^2g^{-1}]	Celkový objem pórů [cm^3]
1-NbOSi-500	714	0,32
2-NbOSi-500	611	0,33
2-NbOSi-600	660	0,31
EE-NbOSi-600	591	0,37

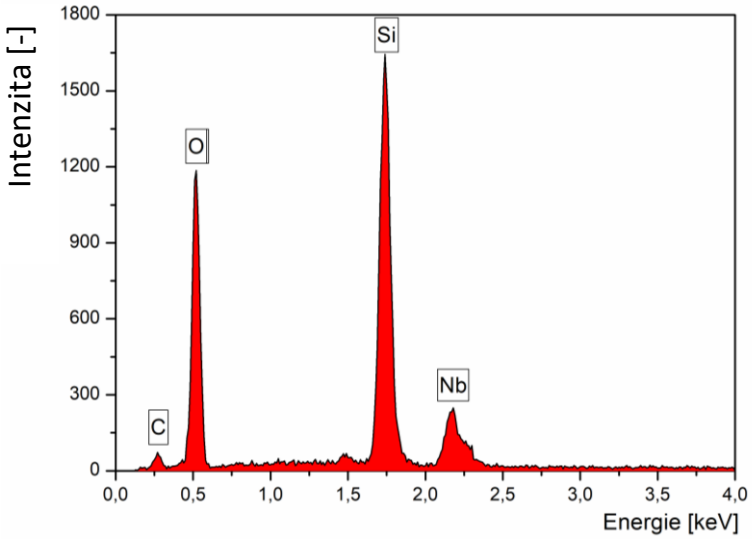
Poté byla sledována morfologie vzorků pomocí skenovací elektronové mikroskopie.



Obrázek 51: SEM snímky vzorků a) 1-NbOSi-500, b) 2-NbOSi-500, c) 2-NbOSi-600, d) EE-NbOSi-600

U vzorků 1-NbOSi-500, a zejména 2-NbOSi-500 a 2-NbOSi-600 lze pozorovat aglomeráty nepravidelně tvarovaných částic. Oproti tomu vzorek EE-NbOSi-600 má celistvou pórovitou strukturu xerogelu a lze taktéž pozorovat i menší částice xerogelu. V případě vzorků připravených mikrovlnnou reakcí s následnou kondenzací se zdá, že morfologie nemá příliš významný vliv na velikost specifického povrchu ani na objem pórů. Naopak u vzorku připraveného templátovanou esterovou eliminací pozorujeme porézní kompaktní xerogel. Jak bylo zjištěno pomocí BET metody (Tabulka 7) vzorek EE-NbOSi-600 vykazuje mezoporézní charakter (Obrázek 51).

Přehled o prvkovém složení připravených niobosilikátových materiálů byl získán metodou EDX z přehledových snímků pomocí metody SEM. Výstupem této metody je spektrum četnosti RTG signálu v jednotlivých energetických oknech (Obrázek 52), přičemž každému z prvků jsou přiřazena konkrétní lokální maxima. Tato maxima jsou úměrná koncentraci daného prvku ve vzorku [49,50].



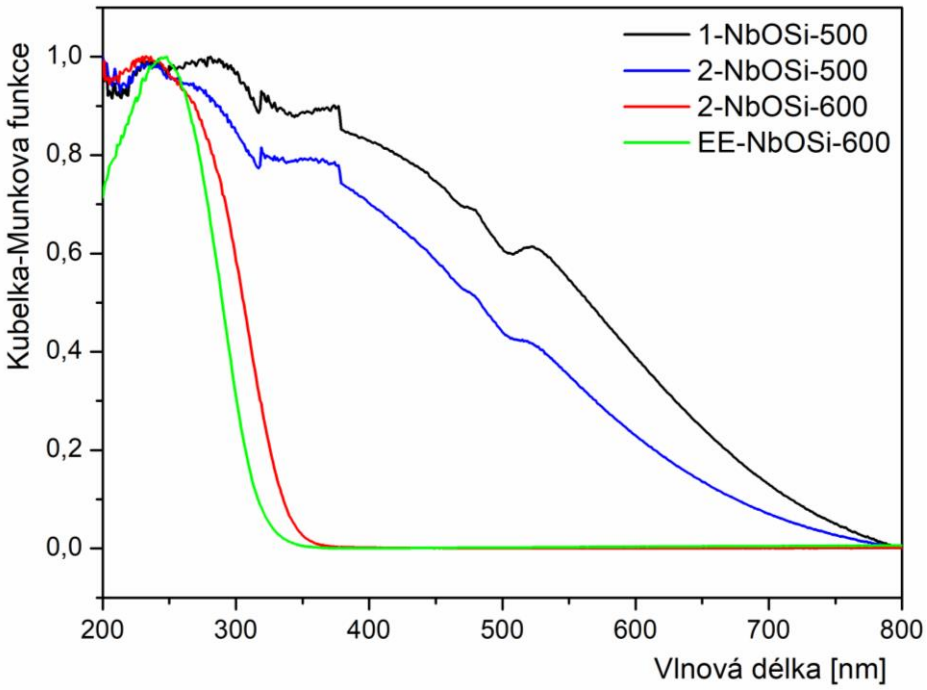
Obrázek 52: EDAX vzorku 1-NbOSi-500

EDX elementární analýza dokazuje přítomnost niobu. Hodnoty z této metody jsou uvedeny v Tabulce 8. Jedná se o průměrná data z 3 různých snímků ze SEM. Konkrétně bylo zkoumáno množství hmotnostních procent niobu, křemíku a kyslíku zakomponovaných do struktury vzorků.

Tabulka 8: Elementární analýza vzorků niobosilikátů

Vzorek	Hm% Nb	Hm% Si	Hm% O
1-NbOSi-500	11,2 ± 0,1	31,2 ± 1,0	57,6 ± 0,7
2-NbOSi-500	6,0 ± 0,7	36,43 ± 2,8	45,3 ± 2,2
2-NbOSi-600	7,9 ± 0,5	41,02 ± 2,1	43,8 ± 2,2
EE-NbOSi-600	5,3 ± 0,7	21,1 ± 1,5	4,7 ± 3,1

Následně byly vzorky charakterizovány pomocí DRUV-Vis spektroskopie. Absorpční hrany vzorků byly vyjádřeny pomocí Kubelka-Munkovy funkce. Pro srovnání tvaru pásů byly naměřené křivky spekter normalizovány (Obrázek 53).



Obrázek 53: DRUV spektra pro kalcinované vzorky Nb-Bpdc-APTES

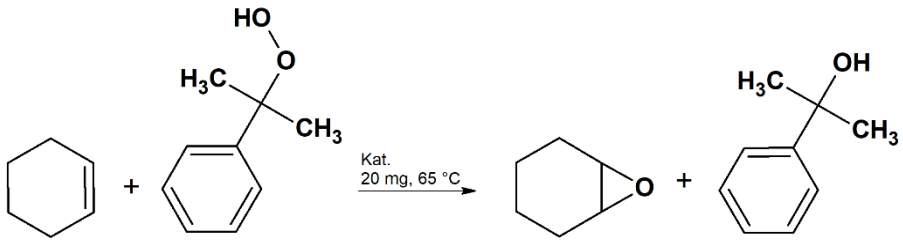
U vzorků kalcinovaných při 500 °C lze pozorovat absorpční pásy i při vyšších vlnových délkách. Tyto pásy jsou pravděpodobně způsobeny zbytkovým množstvím uhlíku ve vzorcích. Pro eliminaci pásů u vyšších vlnových délek byly vzorky 2-NbOSi a EE-NbOSi kalcinovány při teplotě 600 °C.

U vzorků 1-NbOSi-500, 2-NbOSi-500 a 2-NbOSi-600 lze pozorovat první absorpční pás v okolí 220 nm. Tento pás je typický pro křemičité materiály. Další absorpční pás při hodnotě 240 nm vyskytující se u všech vzorků značí přítomnost oktaedrického niobu, přičemž se zvyšujícím se obsahem niobu se zvyšuje intenzita [52]. Z Obrázku 53 je dále také patrné, že s rostoucím obsahem niobu dochází k posunu absorpčního pásu k nižším hodnotám vlnových délek. Skok v rozmezí vlnových délek 325 – 375 nm je pravděpodobně způsoben změnou detektoru.

7.5 Katalytická aktivita silikátů s obsahem vanadu a niobu

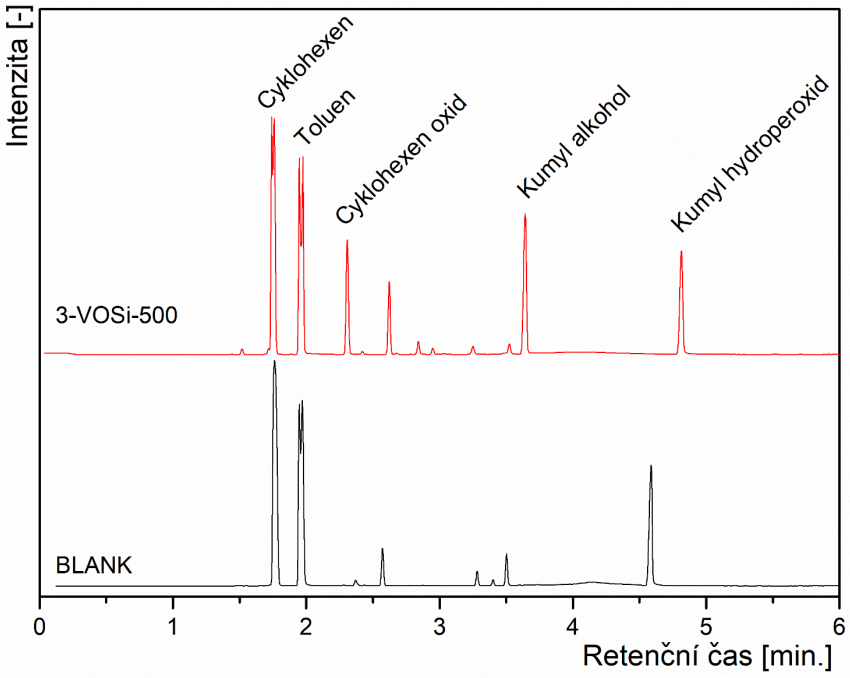
7.5.1 Epoxidace cyklohexenu

Jako modelová reakce pro prokázání katalytické aktivity produktů byla vybrána epoxidační reakce cyklohexenu. Pro tuto reakci bylo použito 20 mg katalyzátoru, jako oxidační činidlo bylo použito 0,92 ml kumylhydroperoxidu, objem použitého cyklohexenu byl 2,5 ml a objem toluenu byl 5 ml. Reakce probíhala v olejové lázni při teplotě 65 °C po dobu dvou hodin dle schématu na Obrázku 54 [17,24,26].



Obrázek 54: Schéma epoxidace

Po dvou hodinách byla reakce zastavena a produkty byly analyzovány pomocí GC-MS analýzy (Obrázek 55). Touto metodou byla stanovována hodnota konverze, která udává, kolik % substrátu se přeměnilo na produkty pomocí kalibrační křivky známých obsahů cyklohexenoxidu a kumylhydroperoxidu. Následně bylo vypočítáno číslo TOF (turn-over-frequency) pro jednotlivé vzorky, které je důležitou hodnotou charakterizace výkonu katalyzátoru. Hodnoty těchto veličin jsou uvedeny v Tabulce 9.



Obrázek 55: Porovnání GC chromatogramů směsi po katalytické epoxidační reakci se slepou reakcí

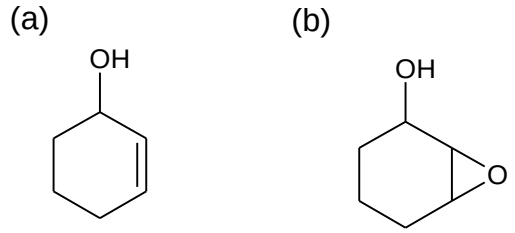
Chromatogramy po katalytické reakci včetně slepého pokusu jsou vedeny na Obrázku 55. Jak je vidět z GC-MS chromatogramu slepé reakce, je dokázáno, že reakce neprobíhá, na rozdíl od reakce katalyzované katalyzátorem 3-VOSi-500.

Tabulka 9: Konverze a aktivita katalyzátorů

Vzorek	Konverze [%]	Selektivita [%]	Obsah V/Nb [hm. %]	Obsah V/Nb [mg]	n V/Nb [mmol]	TOF 2h [h^{-1}]
1-VOSi-500	37	83	15	2,955	0,058	16
2-VOSi-500	41	88	10	2,019	0,040	25
3-VOSi-500	49	90	5	1,077	0,021	56
1-VOSi-180-500	51	68	14	2,764	0,054	23
3-VOSi-180-500	60	75	6	1,253	0,025	60
1-VOSi2-500	40	71	10	2,110	0,041	24
3-VOSi2-500	4	64	2	0,401	0,008	13
1-NbOSi-500	4	n. a.	11	2,243	0,024	4
2-NbOSi-500	5	n. a.	6	1,206	0,013	9
2-NbOSi-600	8	n. a.	8	1,601	0,017	11
EE-NbOSi-600	11	n. a.	5	1,096	0,012	23

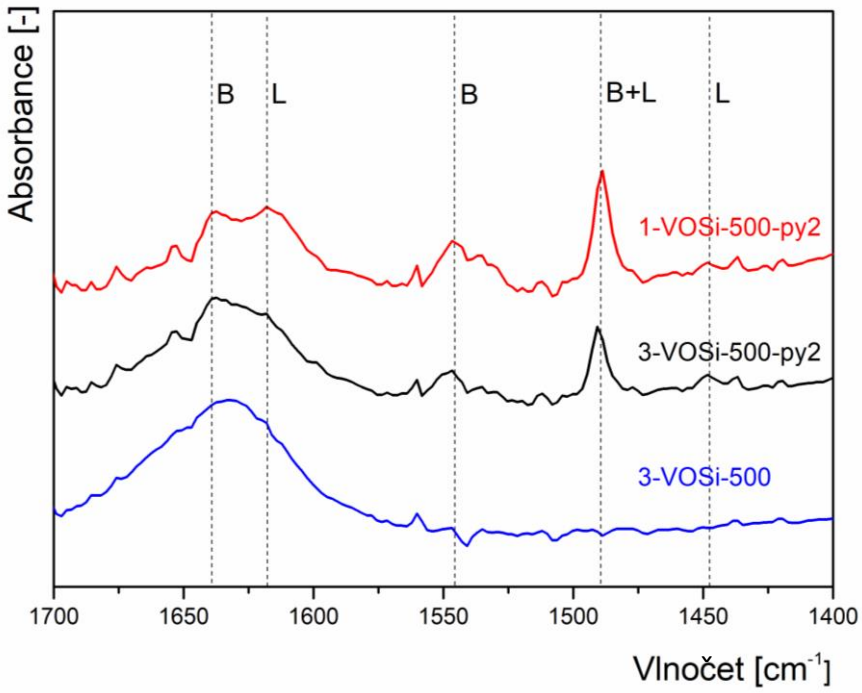
Díky výpočtům bylo zjištěno, že katalytická aktivita vanadosilikátových materiálů je lepší, než katalytická aktivita niobosilikátů. Také bylo zjištěno, že pro vanadosilikátové materiály platí, že se snižujícím se obsahem vanadu katalytická aktivita roste.

V rámci modelové epoxidační reakce byla sledována i selektivita na cyklohexen oxid (Obrázek 55). Bylo zjištěno, že katalyzátor 3VOSi-500 u kterého dosahovala konverze katalytické reakce 49 %, dosáhl selektivity na cyklohexen oxid 90 %. V případě katalyzátoru 3-VOSi-180-500 bylo dosaženo selektivity na cyklohexen oxid 75 %. Kromě cyklohexen oxidu byly GC-MS analýzou reakční směsi po katalytické reakci zjištěny jako další produkty katalytické reakce a sice 2-cyklohexen-1-ol (Obrázek 56 a)) a 7-oxabicyklo[4.1.0]heptan-2-ol (Obrázek 56 b)).



Obrázek 56: Další produkty katalytické reakce
a) 2-cyklohexen-1-ol a b) 7-oxabicyklo[4.1.0.]heptan-2-ol

Pro účinnou katalytickou aktivitu je důležité prozkoumat povahu aktivních míst v katalyzátoru. Pro zjištění povrchové kyselosti vzorku slouží test adsorpce pyridinu. Zkouška byla provedena následovně: 30 mg kalcinovaného produktu bylo umístěno do kádinky o objemu 5 cm^3 a těsně uzavřeno v láhvi Duran o objemu 100 cm^3 obsahující 2 cm^3 pyridinu. Adsorpce pyridinu trvala 2 hodiny a poté byl práškový produkt sušen ve vakuové sušárně při 150 °C po dobu 1 hodiny. Pomocí FTIR spektroskopie byl adsorbovaný pyridin identifikován [26].



Obrázek 57: Srovnání FTIR spekter katalyzátorů 1-VOSi-500 a 3-VOSi-500 po adsorpci pyridinu se vzorkem 3-VOSi-500 bez adsorpce pyridinu (L-Lewis, B-Brönsted)

Na Obrázku 57 lze zřetelně rozpoznat přítomnost míst s Lewisovou i Brönstedovou kyselostí. Vibrační pásy pro místa s Lewisovskou kyselostí se nachází při vlnočtech 1448 a 1620 cm^{-1}. Pro místa s Brönstedovou kyselostí jsou pozorovatelné vibrační pásy při vlnočtech 1546 a 1635 cm^{-1}. Vibrační pás při vlnočtu 1489 cm^{-1} pak poukazuje na přítomnost míst jak s Lewisovou tak i Brönstedovou kyselostí.

Místa s Lewisovskou kyselostí jsou přisuzována $SiO_3V{=}O$ místům v koordinační nenasycené tetraedrické geometrii, zatímco Brönstedova kyselost je dána vznikem můstků V-O-V [53]. Vyšší intenzita pásu označujícího Brönstedovu kyselost u vzorku 1-VOSi-500 je dána vyšším obsahem vanadu a pravděpodobně i vyšším obsahem oligomerních vanadových oxo-klastrů což je možné pozorovat v DRUV-Vis spektru. Pro lepší interpretaci a rozlišení pásů by do budoucna bylo ideální provést adsorpci pyridinu na dehydratovaných vzorcích [26,53].

ZÁVĚR

Tato diplomová práce je věnována hybridním metalosilikátovým materiálům a jejich přípravě v nevodném prostředí. Celkem byly připravovány dva druhy metalosilikátů (s vanadem a s niobem) dvěma různými způsoby. První ze způsobů je nová metoda přípravy metalosilikátů založená na mikrovlnné reakci a následné kondenzaci v nevodném prostředí. V prvním kroku byl pomocí mikrovlnného ohřevu připraven hybridní kovový prekurzor skládající se z daného kovu (V, Nb) a organického linkeru (Bifenyl-4,4‘-dikarboxylová kyselina, 4,4‘-Oxybis(benzoová kyselina)). Dalším krokem byla kondenzace hybridního kovového prekurzoru s prekurzorem siliky (APTES, Bis[3 (trimethoxysilyl)propyl]amin) v nevodném prostředí. Produkt (Kov – linker – prekurzor siliky) byl následně kalcinován při 500 °C a 600 °C pro odstranění linkeru a zbytkových funkčních skupin. Takto bylo dosaženo účinné přípravy amorfního porézního materiálu s homogenní distribucí daného kovu. Pro vzorky silikátů s obsahem vanadu platí, že byly připraveny materiály s relativně vysokým obsahem vanadu bez fázové separace V_2O_5. Tyto materiály byly dále použity pro modelovou epoxidaci cyklohexenu. Vzorek 3-VOSi-180-500 vykazoval vysokou účinnost v epoxidační reakci s konverzí 60 % po dvou hodinách s 90% selektivitou na cyklohexenoxid a číslem TOF 60 h^{-1} za 2 h. Vzorky niobosilikátů připravených stejným způsobem byly rovněž použity pro modelovou epoxidaci cyklohexenu. Účinnost takto připravených katalyzátorů v epoxidační reakci byla však nižší, vzorek 2-NbOSi-600 vykazoval katalytickou aktivitu s konverzí 8 % po 2 h a s číslem TOF 11 h^{-1} za 2 h.

Druhým způsobem přípravy metalosilikátových materiálů je esterová eliminace. Touto metodou byl připraven pouze vzorek niobosilikátu EE-NbOSi-600 ve snaze dosáhnout vyššího katalytického účinku produktu. Účinnost takto připraveného katalyzátoru byla vyšší s konverzí 11 % po dvou hodinách a číslem TOF 23 h^{-1} po 2 h.

Diplomová práce tedy shrnuje jednoduchý přístup pro přípravu účinných heterogenních katalyzátorů s potenciálním uplatněním v průmyslu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] MAXWELL, J.C., et al. 3. Mikrovlnná chemie 3.1. Mikrovlny – historie, 1961 (1946), [cit. 2022-10-16]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/77987/prif_m/mikrovlny.pdf

[2] HÁJEK, M. Mikrovlny v akci, Mikrovlny v akci [online]. Ústav chemických procesů AV ČR. [cit. 2022-10-16]. Dostupné z: http://golem.fjfi.cvut.cz/wiki/Diagnostics/Basic/Electron Density/instructions/Mikrovlny%20v%20akci.pdf

[3] MISHRA, R. R. a SHARMA A. K. Microwave–material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016, 81, 78-97 [cit. 2022-10-16]. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2015.10.035

[4] BILECKA, I. a NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*. 2010, 2(8) [cit. 2022-10-16]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/b9nr00377k

[5] BILECKA, I., ELSER, P. a NIEDERBERGER, M. Kinetic and Thermodynamic Aspects in the Microwave-Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles in Benzyl Alcohol. *ACS Nano*. 2009, 3(2), 467-477 [cit. 2022-10-16]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn800842b

[6] YUAN, N., ZHANG, X. a WANG, L. The marriage of metal–organic frameworks and silica materials for advanced applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020, **421** [cit. 2022-10-16]. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2020.213442

[7] CUNDY, C. S. Microwave Techniques in the Synthesis and Modification of Zeolite Catalysts. A Review. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 1998, 63(11), 1699-1723 [cit. 2022-10-16]. ISSN 0010-0765. Dostupné z: doi:10.1135/cccc19981699

[8] TIOZZO, C. et al. Niobium–silica catalysts for the selective epoxidation of cyclic alkenes: the generation of the active site by grafting niobocene dichloride. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013, **15**(32) [cit. 2022-12-10]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/c3cp51570b

[9] HUIRACHE-ACUÑA, R. et al. SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for

Hydrodesulfurization Catalysts—Review. *Materials*. 2013, **6**(9), 4139-4167 [cit. 2022-12-10]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma6094139

[10] ZHAO, D. et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*. 1998, **279**(5350), 548-552 [cit. 2022-12-10]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.279.5350.548

[11] AKINJOKUN, A. I. et al. Biomass, Abundant Resources for Synthesis of Mesoporous Silica Material. *Microporous and Mesoporous Materials*. InTech, 2016, 2016-08-24 [cit. 2023-4-13]. ISBN 978-953-51-2582-2. Dostupné z: doi:10.5772/63463

[12] DECOSTE, J. et al. Stability and degradation mechanisms of metal–organic frameworks containing the Zr6O4(OH)4 secondary building unit. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, **1**(18) [cit. 2023-4-13]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/c3ta10662d

[13] CORRIU, R. J. P. a LECLERCQ, D. Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol–Gel Processes. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1996, **35**(1314), 1420-1436. ISSN 0570-0833 [cit. 2023-4-13]. Dostupné z: doi:10.1002/anie.199614201

[14] JUNG, M. E. a LYSTER, M. A. Quantitative dealkylation of alkyl ethers via treatment with trimethylsilyl iodide. A new method for ether hydrolysis. *The Journal of Organic Chemistry*. 1977, **42**(23), 3761-3764 [cit. 2023-4-13]. ISSN 0022-3263. Dostupné z: doi:10.1021/jo00443a033

[15] ACOSTA, S. et al. Preparation of alumina gels by a non-hydrolytic sol-gel processing method. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994, **170**(3), 234-242 [cit. 2023-4-13]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(94)90052-3

[16] VIOUX, A. Nonhydrolytic Sol−Gel Routes to Oxides. *Chemistry of Materials*. 1997, **9**(11), 2292-2299 [cit. 2023-4-13]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm970322a

[17] LAFOND, V., MUTIN, P.H. a VIOUX, A. Non-hydrolytic sol–gel routes based on alkyl halide elimination: toward better mixed oxide catalysts and new supports. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2002, **182-183**, 81-88 [cit. 2023-4-17]. ISSN 13811169. Dostupné z: doi:10.1016/S1381-1169(01)00487-3

[18] GAWANDE, M. B., PANDEY, R. K. a JAYARAM, R. V. *Role of mixed metal oxides in catalysis science—versatile applications in organic synthesis*. 2012, **2**(6) [cit. 2023-4-

17]. ISSN 2044-4753. Dostupné z: doi:10.1039/c2cy00490a

[19] CARUSO, J. et al. RHEINGOLD a Glenn YAP. Solvent-Dependent Ester Elimination and Ligand Exchange Reactions between Trimethylsilyl Acetate and Tin(IV) Tetra-tert-Butoxide. *Inorganic Chemistry*. 1995, **34**(2), 449-453 [cit. 2023-4-17]. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/ic00106a006

[20] CORRIU, R. et al. Preparation of monolithic binary oxide gels by a nonhydrolytic sol-gel process. *Chemistry of Materials*. 1992, **4**(5), 961-963 [cit. 2023-4-17]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm00023a001

[21] PINNA, N. et al. Non-Aqueous Synthesis of High-Purity Metal Oxide Nanopowders Using an Ether Elimination Process. *Advanced Materials*. 2004, **16**(23-24) [cit. 2023-4-17], 2196-2200. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200400460

[22] DEBECKER, D. P. a MUTIN, P. H. Non-hydrolytic sol–gel routes to heterogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews*. 2012, **41**(9) [cit. 2023-4-17]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/c2cs15330k

[23] HOLMANOVá, K. *Příprava hlinitokřemičitanových xerogelů dopovaných katalyticky aktivními kovy* [online]. Brno, 2018 [cit. 2023-4-17]. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/jzghi/

[24] SKODA, D. et al. Mesoporous titanosilicates by templated non-hydrolytic sol–gel reactions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2015, **74**(3), 810-822 [cit. 2023-4-17]. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-015-3666-8

[25] SKODA, D. et. al. Novel non-hydrolytic templated sol–gel synthesis of mesoporous aluminosilicates and their use as aminolysis catalysts. *RSC Advances*. 2016, **6**(29), 24273-24284 [cit. 2023-4-17]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C5RA24563J

[26] SKODA, D. et. al. Non-aqueous synthesis of homogeneous molybdenum silicate microspheres and their application as heterogeneous catalysts in olefin epoxidation and selective aniline oxidation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022, **107**, 320-332 [cit. 2023-4-19]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2021.12.001

[27] HOLMANOVá, K. *Nehydrolytická příprava metalosilikátů s vysokým měrným povrchem* [online]. Brno, 2016 [cit. 2023-4-17]. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/a52vf/

[28] EL-KORSO, S. et al. Liquid phase cyclohexene oxidation over vanadia based catalysts with tert-butyl hydroperoxide: Epoxidation versus allylic oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014, **394**, 89-96 [cit. 2023-4-19]. ISSN 13811169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2014.07.002

[29] LAFOND, V., MUTIN, P. H. a VIOUX, A. Control of the Texture of Titania−Silica Mixed Oxides Prepared by Nonhydrolytic Sol−Gel. *Chemistry of Materials*. 2004, **16**(25), 5380-5386. ISSN 0897-4756 [cit. 2023-4-19]. Dostupné z: doi:10.1021/cm0490569

[30] MURESAN, E. I. et al. Multimodal porous zirconium silicate macrospheres: Synthesis, characterization and application as catalyst in the ring opening reaction of epichlorohydrin with acrylic acid. *Applied Catalysis A: General*. 2018, **556**, 29-40 [cit. 2023-4-19]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2018.02.024

[31] SKODA, D. et al. Templated non-hydrolytic synthesis of mesoporous zirconium silicates and their catalytic properties. *Journal of Materials Science*. 2015, **50**(9), 3371-3382 [cit. 2023-4-19]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-015-8888-1

[32] DEBECKER, D. et al. One-Pot Aerosol Route to MoO3-SiO2-Al2O3 Catalysts with Ordered Super Microporosity and High Olefin Metathesis Activity. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012, **51**(9), 2129-2131 [cit. 2023-4-20]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201106277

[33] DOCHAIN, D. D., STÝSKALÍK, A a DEBECKER, D. P. Ag- and Cu-Promoted Mesoporous Ta-SiO2 Catalysts Prepared by Non-Hydrolytic Sol-Gel for the Conversion of Ethanol to Butadiene. *Catalysts*. 2019, **9**(11). ISSN 2073-4344 [cit. 2023-4-20]. Dostupné z: doi:10.3390/catal9110920

[34] KANIA, P. Infračervená spektroskopie VŠCHT, Praha [online]. [cit. 2023-5-4] Dostupné z: https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected

[35] Pinkas, J. Metody termické analýzy, Masarykova univerzita, Brno [online].(2009) [cit. 2023-5-4] Dostupné z: Https://Www.Sci.Muni.Cz/Chemsekce/Tgir/Termanal.Pdf. (2009).

[36] ZUROVA, M. *Příprava MDF kompozitů se zvýšenou odolností proti vlhkosti* [online]. Brno, 2015 [cit. 2023-4-17]. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta

chemická. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=99836

[37] SCHMIDT-MENDE, L. a MACMANUS-DRISCOLL, J. L. ZnO – nanostructures, defects, and devices. *Materials Today*. 2007, **10**(5), 40-48 [cit. 2023-4-24]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/S1369-7021(07)70078-0

[38] KOSTELANSKÁ, K. *Elektronová mikroskopie pro předmět ,,intrumentální analytické metody ve farmaceutické technologii".* [online] Brno, 2017 [cit. 2023-4-17]. Studijní materiál a návod pro praktické cvičení. Veterinární a farmaceutická univerzita Brno. Farmaceutická fakulta. Dostupné z: https://www.vfu.cz/files/3130_69_kostelanska_studijni-material_prakticke-cviceni_iva.pdf

[39] KARINI, D. Skenovací elektronový mikroskop (SEM). *MATCA* [online]. [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/

[40] NEBESAROVA, J. *Elektronová mikroskopie pro biology*, (2002). Dostupné z: http://www.paru.cas.cz/lem/book/.

[41] NGO, P. D. Energy Dispersive Spectroscopy. *Failure Analysis of Integrated Circuits*. Boston, MA: Springer US, 1999, 1999, 205-215 [cit. 2023-4-24]. ISBN 978-1-4613-7231-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4615-4919-2_12

[42] KARINI, D. Skenovací elektronový mikroskop (SEM). *MATCA* [online]. [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/eds/.

[43] GUANABARA, E. et al. *Transmisní elektronový mikroskop (TEM)*, (2023) MATCA [online]. [cit. 2023-05-10] Dostupné z: https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/tem/.

[44] Absorpční spektrometr v ultrafialové, viditelné a NIR oblasti záření, (2017) [online] [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: https://cps.utb.cz/cs/pistrojove-vybaveni/151-kulovy-oscilani-mlyn-laarmann-lab-wizz-lmlw-3202.

[45] PINKAS, J. a MORAVEC, Z. *Stanovení měrného povrchu metodou BET* [online]. Brno, [cit. 2023-4-17]. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Dostupné z: https://www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha7_BET.pdf

[46] Vysoká škola technická a ekonomická v Českých Budějovicích, Plynová chromatografie s hmotovou detekcí (GC/MS), [cit. 2023-05-10] Dostupné z: https://www.vstecb.cz/plynova-chromatografie-s-hmotovou-detekci-gc-ms/.

[47] SHYLESH, S. a SINGH, A.P. Synthesis, characterization, and catalytic activity of vanadium-incorporated, -grafted, and -immobilized mesoporous MCM-41 in the oxidation of aromatics. *Journal of Catalysis*. 2004, **228**(2), 333-346 [cit. 2023-4-24]. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcat.2004.08.037

[48] SHYLESH, S. a SINGH, A. Vanadium-containing ordered mesoporous silicates: Does the silica source really affect the catalytic activity, structural stability, and nature of vanadium sites in V-MCM-41?. *Journal of Catalysis*. 2005, **233**(2), 359-371 [cit. 2023-4-24]. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcat.2005.05.001

[49] XU, S. a WANG, Z. L. One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Research*. 2011, **4**(11), 1013-1098 [cit. 2023-4-27]. ISSN 1998-0124. Dostupné z: doi:10.1007/s12274-011-0160-7

[50] DJURISIC, A. B. CHEN, X. Y. a LEUNG, Y. H. Recent Progress in Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials. *Recent Patents on Nanotechnology*. 2012, **6**(2), 124-134 [cit. 2023-4-27]. ISSN 18722105. Dostupné z: doi:10.2174/187221012800270180

[51] XU, Z. et al. Highly stable VSi-beta zeolite synthesized by a post-synthesis strategy for efficiently catalyzing styrene epoxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2023, **349** [cit. 2023-4-27]. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2022.112415

[52] PRASETYOKO, D. et al. Characterization and Catalytic Performance of Niobic Acid Dispersed over Titanium Silicalite. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2008, **2008**, 1-12. ISSN 1687-8434 [cit. 2023-4-27]. Dostupné z: doi:10.1155/2008/345895

[53] EL-ROZ, Mohamad et al. *High-Visible-Light Photoactivity of Plasma-Promoted Vanadium Clusters on Nanozeolites for Partial Photooxidation of Methanol*. 2017, **9**(21), 17846-17855 [cit. 2023-5-5]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.7b02161

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MOF	Metal Organic Frameworks
TMOS	Tetramethylorthosilikát
TEOS	Tetraethylorthosilikát
TPOS	Tetrapropylorthosilikát
SDA	Činidla řídící strukturu
XRD	Rentgenová difrakční prášková analáza
TBHP	Tercbutylhydroperoxid
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
TGA	Termogravimetrická analýzy
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
EDX	Energiově disperzní spektroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
DRUV-Vis	Ultrafialovo-viditelná spektroskopie
GC/MS	Plynová chromatografie s hmotovou detekcí
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxy silan
DMF	Dimethylformamid
Bpdc	Bifenyl-4,4‘-dikarboxylová kyselina
$VO(acac)_2$	Vanadylacetylacetonát
BET	Brunauer-Emmet-Teller
TOF	Turn over frequency
n. a.	Nestanovená hodnota

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Spektrum záření 11

Obrázek 2: Mechanismy MW ohřevu: a) Dipólová polarizace, b) Iontové vedení [4] 12

Obrázek 3: Výhody mikrovlnného ohřevu 13

Obrázek 4: Možné kombinace mikrovlnné chemie s jinými, dobře zavedenými cestami syntézy v kapalné fázi 14

Obrázek 5: Schéma velikosti pórů zeolitů, křemičitých oxidů a metal organic frameworks [7] 15

Obrázek 6: Schéma přípravy molekulárního síta SBA-15 [9] 17

Obrázek 7: Schéma přípravy MCM-41 [11] 18

Obrázek 8: Schéma vzniku MOF 19

Obrázek 9: Schéma sol-gelového procesu [13] 21

Obrázek 10: Schéma kyselé katalýzy a následné kondenzace při vodném sol-gelovém procesu 21

Obrázek 11: Schéma bazické katalýzy při vodném sol-gelovém procesu 22

Obrázek 12: Schéma nukleofilní katalýzy při vodném sol-gelovém procesu 22

Obrázek 13: Termická depozice alkoxidu hlinitého 24

Obrázek 14: Reakce mezi halogenidy kovů a alkoholem 24

Obrázek 15: Reakce alkoxidu zinečnatého s acetonem 25

Obrázek 16: Aprotické kondenzační reakce - obecné rovnice 25

Obrázek 17: Schéma esterové eliminace 26

Obrázek 18: Schéma alkylhalogenidové eliminace 27

Obrázek 19: Schéma tvorby alkoxyskupin a následná eliminační reakce 27

Obrázek 20: Schéma etherové eliminace 28

Obrázek 21: Schéma první fáze alkenové eliminace 29

Obrázek 22: Schéma druhé fáze alkenové eliminace 29

Obrázek 23: Schéma acetamidové eliminace 29

Obrázek 24: Katalytická konverze ethanolu, výtěžek a selektivita pro butadien a vedlejší produkty; reakční podmínky: T=355°C, WHSW=1,10 h-1[32] 35

Obrázek 25: Schéma syntézy vanadosilikátů 43

Obrázek 26: Záznam mikrovlnné reakce pro syntézu silikátů s obsahem vanadu při maximální teplotě 160 °C 44

Obrázek 27: Záznam mikrovlnné reakce pro syntézu silikátů s obsahem vanadu při maximální teplotě 180 °C 45

Obrázek 28: Chromatogram reakční směsi po separaci produktů a MS spektrum ethanolu jako vedlejšího produktu 45

Obrázek 29: Schéma syntézy hybridního vanadosilikátového gelu 46

Obrázek 30: Chromatogram reakční směsi po separaci produktů a MS spektrum methanolu jako vedlejšího produktu 47

Obrázek 31: Schéma syntézy niobosilikátů 48

Obrázek 32: Záznam mikrovlnné reakce pro syntézu silikátů s obsahem niobu 48

Obrázek 33: Schéma syntézy niobosilikátového gelu 49

Obrázek 34: Chromatogram reakční směsi po separaci produktu a MS spektra a) Kyselina octová, b) Acetanhydrid, c) Ethylacetát 50

Obrázek 35: FTIR spektra pro vzorky V-Bpdc-APTES 51

Obrázek 36: TGA křivky pro vzorky vanadosilikátů 52

Obrázek 37: XRD difraktogramy pro vzorky V-Bpdc-APTES 53

Obrázek 38: N_2 adsorpční/desorpční izotermy pro kalcinované vzorky V-Bpdc-APTES 54

Obrázek 39: SEM snímky vzorků a) 1-VOSi-500, b) 2-VOSi-500, c) 3-VOSi-500 55

Obrázek 40: SEM snímky vzorků a) 1-VOSi-180-500, b) 3-VOSi-180-500 56

Obrázek 41: TEM snímky vzorku 3-VOSi-180-500 56

Obrázek 42: SEM snímky vzorku 1-VOSi2-500 57

Obrázek 43: SEM snímky vzorku 3-VOSi2-500 57

Obrázek 44: EDAX spektrum vzorku 1-VOSi-500 58

Obrázek 45: SEM snímek vzorku 1-VOSi-500, a) přehledový snímek, b) křemík, c) kyslík, d) vanad 59

Obrázek 46: DRUV spektra pro vzorky V-Bpdc-APTES 60

Obrázek 47: FTIR spektra pro vzorky Nb-Bpdc-APTES 61

Obrázek 48: TG křivky pro vzorky niobosilikátů 62

Obrázek 49: XRD difraktogramy pro vzorky Nb-Bpdc-APTES 64

Obrázek 50: N_2 adsorpční/desorpční izotermy pro kalcinované vzorky Nb-Bpdc-APTES .. 65

Obrázek 51: SEM snímky vzorků a) 1-NbOSi-500, b) 2-NbOSi-500, c) 2-NbOSi-600, d) EE-NbOSi-600 66

Obrázek 52: EDAX vzorku 1-NbOSi-500 67

Obrázek 53: DRUV spektra pro kalcinované vzorky Nb-Bpdc-APTES 68

Obrázek 54: Schéma epoxidace 69

Obrázek 55: Porovnání GC chromatogramů směsi po katalytické epoxidační reakci se slepou reakcí 70

Obrázek 56: Další produkty katalytické reakce a) 2-cyklohexen-1-ol a b) 7-oxabicyklo[4.1.0.]heptan-2-ol 71

Obrázek 57: Srovnání FTIR spekter katalyzátorů 1-VOSi-500 a 3-VOSi-500 po adsorpci pyridinu se vzorkem 3-VOSi-500 bez adsorpce pyridinu (L-Lewis, B-Brönsted) 72

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Navážky prekurzorů a výtěžky produktů pro vzorky vanadosilikátů 43

Tabulka 2: Navážky prekurzorů a výtěžky produktů pro vzorky vanadosilikátů 46

Tabulka 3: Navážky prekurzorů a výtěžky produktů pro vzorky niobosilikátů 49

Tabulka 4: Navážky prekurzorů a výtěžky produktů pro vzorky niobosilikátů připravených esterovou eliminací.....50

Tabulka 5: Výsledky adsorpční porozimetrie 54

Tabulka 6: Elementární analýza vzorků vanadosilikátů 58

Tabulka 7: Výsledky adsorpční porozimetrie niobosilikátů 65

Tabulka 8: Elementární analýza vzorků niobosilikátů 67

Tabulka 9: Konverze a aktivita katalyzátorů 70