

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Department of Physical Chemistry

**The study of alkali-metal localization
in zeolite matrix
using CO as probe molecule**

Doctoral thesis

Author: Ing. Karel Frolich

Supervisor: Doc. Ing. Roman Bulánek, Ph. D.

2009

I hereby confirm that I have written this doctoral thesis independently. All the reference literature and information used in the thesis are quoted in the list of reference literature.

I hereby acknowledge that all the rights and duties resulting from Act N. 121/2000 Sb., the Copyright Act, apply to my written work, especially that the University of Pardubice has the right to make a license agreement of use of this written work as a school work pursuant to § 60 section 1 of the Copyright Act. On the condition that the written work shall be used by me or a license shall be provided to another subject for the use hereof, the University of Pardubice shall have the right to require from me a relevant contribution to reimburse the costs incurred for the making of such work including all relevant costs and total overall expenditure and expenses incurred.

I express my consent with making the work accessible in the University Library.

Dated in Pardubice on 25 June 2009

First of all, I would like to thank my supervisor Dr. Roman Bulánek for his guidance, scientific help and financial support throughout the whole period of my Ph. D. study.

My appreciation belongs to our co-workers Dr. Petr Nachtigall from Charles University and Prof. Carlos Otero Arean from Universidad de las Islas Baleares.

Special and great thanks go to all members of my family.

Abstract

The subject of this doctoral thesis was the study of behaviour of small molecules trapped in confined space of zeolitic channels and interacting with cations coordinated to zeolite. For this purpose, carbon monoxide acting as so-called „probe“ molecule was used. The aim of this research was to study site-specificity of IR spectra of intrazeolitic carbonyls in zeolites having lithium, sodium or potassium ions in extraframework positions. Carbonyl species formed inside zeolitic channels and cavities were characterized using experimental technique FTIR spectroscopy. The collaboration with Dr. Nachtigall et al. brought the possibility to correlate experimental results with data from theoretical calculations performed on DFT level.

On the basis of agreement of experimental and theoretical results, attempt on location of characteristic CO vibrations to individual types of alkali metal localization in zeolite systems was performed. Due to good match between experiment and theory, individual features in IR spectra could be described at atomic scale level, in another words we could ascribe IR-bands to particular and unchangeable adsorption complexes.

We summarized data from a number of FTIR experiments together with those available from DFT calculations. Parameters as type and concentration of alkali metal together with morphology of zeolite were analyzed. We described main influences for adsorption and vibration of small molecule inside confined space of zeolite matrix. This work brought insight on powerful combination of experiment and theory, which is needed to detail description of adsorption complexes formed in zeolites.

Keywords: zeolite, alkali-metal, carbon monoxide, IR, DFT

Abstract in Czech

Předmětem této doktorské práce bylo studium povahy malých molekul nacházejících se uvnitř stísněných prostor zeolitových kanálů a interagujících s ionty kovů, jež jsou koordinovány k zeolitové mříži. Pro tyto účely bylo využito oxidu uhelnatého sloužícího jako tzv. „probe“ molekula. Cílem tohoto výzkumu bylo studium site-specificity intrazeolitických karbonylů tvořených v zeolitech obsahujících ionty lithia, sodíku nebo draslíku v mimomřížkových pozicích. Karbonyly utvářené uvnitř zeolitových kanálů a dutin byly charakterizovány s pomocí experimentální techniky FTIR. Díky spolupráci s Dr. Nachtigallem a kol. bylo možno korelovat experimentální výsledky s daty z teoretických výpočtů provedenými na DFT úrovni.

Na základě shody mezi experimentálními a teoretickými výsledky byl učiněn pokus o přiřazení charakteristických CO vibrací jednotlivým typům lokalizací alkalických kovů v zeolitových systémech. Vzhledem k vynikající shodě experimentu s teorií, individuální charakteristiky v IČ spektrech bylo možno popsat na atomární úrovni, jinými slovy bylo možno přiřadit jednotlivé IR-pásky konkrétním a nezaměnitelným adsorpčním komplexům.

Shrnuli jsme výsledky z mnoha FTIR experimentů s výsledky dostupnými z DFT kalkulací. Parametry jako typ alkalického kovu, koncentrace kationtů a morfologie zeolitu byly detailně analyzovány. Popsali jsme vlivy na adsorpci a vibraci malé molekuly nacházející se uvnitř stísněných prostor zeolitových matic. Tato práce poskytla pohled na možnosti efektivního propojení experimentu s teorií, které je nutné pro detailní popis adsorpčních komplexů uvnitř zeolitových matic.

Klíčová slova: zeolit, alkalický kov, oxid uhelnatý, IR, DFT