

NMR-Untersuchungen zum Reaktionsprozess von One-part Geopolymeren

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades
d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m
(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie
Anorganische und Allgemeine Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Phys. Sebastian Greiser

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter: 1. Prof. Dr. Erhard Kemnitz
2. Prof. Dr. Christian Jäger
3. Prof. Dr. Klaus Rademann

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2018

Für Karoline und Mika

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit sind One-part Geopolymere, hergestellt aus drei verschiedenen Silikatquellen und Natriumaluminat, mit Hilfe der Festkörper-Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) charakterisiert worden. Die Methode erlaubt neben der Untersuchung von kristallinen auch die von amorphen Phasen, was einen der Hauptvorteile der NMR gegenüber der Röntgendiffraktometrie (XRD) darstellt.

Unter der Verwendung von Reisschalenasche konnte ein vollständig amorphes Material hergestellt werden, während Microsilica und ein siliciumreiches Nebenprodukt aus der Chlorsilan-Herstellung zur Bildung von Geopolymer-Zeolith-Kompositen führte. Zeolith Na-A ist bei diesen der kristalline Hauptbestandteil und je nach Ausgangszusammensetzung variiert die Stoffmenge dieser Phase. Die Bildung von Zeolithen ist für herkömmliche, so genannte Two-part Geopolymere mit kleinem Si/Al-Verhältnis hinreichend bekannt und in der vorliegenden Arbeit für One-part Geopolymere untersucht worden.

Verschiedene Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie wurden eingesetzt. So konnten mehrere Wasser-Spezies in den Geopolymer-Zeolith-Kompositen durch die Verwendung von Einzelpuls- (SP), Kreuzpolarisations- (CP) und rotor-synchronisierten Spin-Echo-Experimenten unterschieden werden. Wasser existiert demnach in den α - und β -Käfigen des Zeoliths Na-A, in den Poren des Geopolymer-Gels und in der Hydrathülle von Natrium-Kationen. Wiederholungsmessungen nach mehr als 500 Tagen konnten keine relevanten Alterungseffekte nachweisen und bestätigten die chemische Stabilität der Komposite. Weiterführend sind REDOR- (rotational-echo double-resonance) und TRAPDOR (transfer of population in double resonance) MAS NMR Experimente durchgeführt worden. Die beiden Faujasith-ähnlichen Zeolithe Na-X und Na-Y wurden als Modellsubstanzen genutzt, um das ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR-Verhalten von $\text{Q}^4(m\text{Al})$ -Einheiten ($m = 0, 1, 2, 3, 4$) in Alumosilikaten zu analysieren. Die erzielten Ergebnisse sind anschließend auf die One-part Geopolymere angewandt worden. Dabei zeigten sich Unterschiede zwischen den Kompositen und dem amorphen Material. Zusätzliche quantitative ^{29}Si MAS NMR Messungen konnten den Reaktionsgrad der Silikatquellen bestimmen und diesen in Relation zu den mechanischen Eigenschaften der erhärteten Materialien setzen. Durch Kombination der erzielten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit konnte der Reaktionsprozess von One-part Geopolymeren illustriert werden.

Schlagwörter:

Festkörper-NMR-Spektroskopie, Geopolymere, One-part Formulierung, Zeolithe, Na-A, Na-X, Na-Y, TRAPDOR MAS NMR, REDOR MAS NMR, qNMR

Abstract

One-part geopolymers produced from three different silica sources and sodium aluminate were characterized using solid-state nuclear magnetic resonances (NMR) spectroscopy. The method allows the investigation of crystalline as well as amorphous phases in the materials. The latter is one of the main advantages of NMR over X-ray diffraction (XRD).

The use of rice husk ash produced a fully amorphous material. On the contrary, microsilica and a silica-rich industrial byproduct from chlorosilane production led to the formation of geopolymer-zeolite composites. Zeolite Na-A was found as major crystalline phase in these composites. Depending on the starting composition, the relative amounts of these phases varied. The formation of zeolites is well known for conventional two-part geopolymers with low Si/Al-ratios and was investigated in this study for one-part mixes.

Different solid-state NMR spectroscopic methods were applied. Various water species could be distinguished in the composites using single pulse (SP), cross polarisation (CP) and rotor-synchronised spin echo measurements. Water resides in the α - and β -cages of the zeolite Na-A, in the pores of geopolymeric gel and adsorbed at sodium ions. Measurements after more than 500 days revealed no significant aging effects of the composites, which confirms their chemical stability. REDOR (rotational-echo double-resonance) and TRAPDOR (transfer of population in double resonance) MAS NMR experiments were conducted. Two faujasite-type zeolites – Na-X and Na-Y – were used as model systems to analyse the ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR behaviour of different $\text{Q}^4(m\text{Al})$ sites ($m = 0, 1, 2, 3, 4$) in aluminosilicates. The results were applied to the one-part geopolymers and revealed significant differences between the composites and the fully amorphous geopolymer. Additionally, quantitative ^{29}Si MAS NMR measurements were used to investigate the degree of reaction of the silica feedstocks, showing relations to the mechanical properties of the hardened materials. Combining the findings gained in the present study, the reaction process of one-part geopolymers could be illustrated.

Keywords:

Solid-state NMR spectroscopy, geopolymers, one-part mixes, zeolites, Na-A, Na-X, Na-Y, TRAPDOR MAS NMR, REDOR MAS NMR, qNMR

Abkürzungsverzeichnis

δ	Chemische Verschiebung
ν_L	Lamorfrequenz
ν_r	Rotationsfrequenz des MAS-Rotors
ν_Q	Quadrupol-Frequenz
τ	Wartezeit des Spin-Echo-Experimentes
AlO_n	n -fach koordiniertes Aluminium ($n = 4, 5, 6$)
B_0	Äußeres statisches Magnetfeld
B_1	Oszillierendes transversales Magnetfeld
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
CP	Kreuzpolarisation
CR	Filterrückstand der Chlorsilan-Herstellung
D_1	Wiederholzeit
EFG	Elektrischer Feldgradient
EXSY	Spin-Austausch-Experiment
FT	Fouriertransformation
fwhm	Halbwertsbreite
MAS	Probenrotation um den magischen Winkel
MS	Microsilica
NMR-Spektroskopie	Kernspinresonanz-Spektroskopie
OPC	Herkömmlicher Portlandzement
$Q^n(m\text{Al})$	(Alumo-)Silikat-Einheiten
qNMR	Quantitative NMR-Analyse
REDOR	NMR-Doppelresonanz-Verfahren mit einem $I = 1/2$ -Kern
RHA	Reisschalenasche
S/N	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
Si/Al	Silicium-zu-Aluminium-Verhältnis
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
SP	Einzelpulsexperiment
TMS	Tetramethylsilan
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit
T_r	Periodendauer einer MAS-Rotation
TRAPDOR	NMR-Doppelresonanz-Verfahren mit einem $I > 1/2$ -Kern
XRD	Röntgendiffraktometrie
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	v
Abkürzungsverzeichnis	ix
Inhaltsverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der NMR-Spektroskopie	5
2.1 Einleitung zu Wechselwirkungen im Festkörper	5
2.2 Zeeman-Aufspaltung	6
2.3 Chemische Verschiebung	7
2.4 Relaxation	9
2.4.1 Spin-Gitter-Relaxation	10
2.4.2 Spin-Spin-Relaxation	11
2.5 Direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung	12
2.6 Quadrupol-Wechselwirkung	13
2.7 Magic Angle Spinning (MAS)	15
2.8 Anwendungsbeispiele	17
2.8.1 Einzelpuls-Experiment	17
2.8.2 Spin-Echo-Experiment	19
2.8.3 Kreuzpolarisations-Experiment	20
2.8.4 REDOR-Experiment	21
2.8.5 TRAPDOR-Experiment	22
3 Materialien	25
3.1 Einleitung Silikat-Chemie	25
3.1.1 Zeolithe	26
3.1.2 $Q^n(mAl)$ -Nomenklatur	28
3.1.3 ^{29}Si MAS NMR-Untersuchungen an Zeolithen	30
3.1.4 q^n -Nomenklatur für Aluminium	32
3.2 Einführung Geopolymere	33
3.2.1 Einsatz in Australien	33
3.2.2 One-part Formulierung	34
3.3 Ausgangsmaterialien	34
3.3.1 XRD-Untersuchungen	36

3.3.2	²⁹ Si MAS NMR	37
3.3.3	SEM-Aufnahmen	37
3.3.4	Dichte und Oberflächenmessungen	38
3.4	Herstellung der Prüfkörper	39
3.4.1	XRD-Untersuchungen	40
3.4.2	Festigkeitsprüfungen	43
4	Ergebnisse der NMR-Untersuchungen	45
4.1	Einleitung	45
4.2	¹ H-, ²³ Na-, ²⁷ Al- und ²⁹ Si MAS NMR-Spektren	46
4.3	Langzeitstabilität der Prüfkörper	51
4.3.1	Probenhomogenität	51
4.3.2	Einfluss verschiedener Trocknungs- und Lagerungsbedingungen	54
4.4	Phasenanalyse von Geopolymer-Zeolith-Kompositen	58
4.4.1	Identifikation des Geopolymer-Gels	58
4.4.2	Unterscheidung verschiedener Wasserspezies	59
4.4.3	Kombination von ¹ H Spin-Echo-NMR und ¹ H- ²⁹ Si CPMAS NMR	63
4.4.4	Temperaturabhängigkeit der Erhärtung	64
4.5	Reaktionsgradbestimmungen	66
4.5.1	Chemische Analyse	66
4.5.2	Quantitative ²⁹ Si MAS NMR	67
4.5.3	Vergleich der Ergebnisse	72
4.6	Doppelresonanz-NMR-Anwendungen	74
4.6.1	²⁹ Si- ²⁷ Al TRAPDOR MAS NMR an Faujasith-ähnlichen Zeolithen	74
4.6.2	Analyse von One-part Geopolymeren	81
4.6.3	Lokalisierung der ²⁷ Al-Speziationen in One-part Geopolymeren	87
4.6.4	Nachweis von Wassermolekülen an Natrium-Kationen	90
4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	92
5	Zusammenfassung und Ausblick	95
	Literaturverzeichnis	99
A	Übersicht der weltweiten Zementproduktion	111
B	Temperaturabhängigkeit der Erhärtung II	113
	Danksagung	119

1 Einleitung

Eine Alternative zu herkömmlichem Zement

Geopolymere sind eine Klasse von anorganischen Bindemitteln, die aluminosilikatische Ausgangsstoffe beinhalten, alkalisch aktiviert werden und bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur entstehen [1]. Der Herstellungsprozess ist sowohl unter ökologischen als auch unter ökonomischen Gesichtspunkten interessant, da industrielle Reststoffe als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden können und schon nach wenigen Stunden bis Tagen der Erhärtung ein stabiler Endzustand erreicht wird. Erste Versuche mit dieser neuen Form eines Bindemittels gehen in die späten 1950er Jahre zurück [2]. Heute werden Geopolymere verstärkt mit dem Ziel untersucht, ihre technische Reife für möglichst vielfältige Einsatzgebiete zu gewährleisten.

Das bisher am häufigsten verwendete Bindemittel ist der Portlandzement. Dessen massenhafte Verwendung ist in den letzten zwei Jahrzehnten rapide auf mehr als vier Mrd. Tonnen gestiegen (siehe Anhang A) und verantwortet derzeit etwa 5% der weltweiten anthropogenen CO₂-Emissionen [3]. Ein großer Teil dieses Ausstoßes entsteht bei der Verbrennung des Ausgangsstoffes Kalkstein zu Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid. Allein betrachtet, dient dieser Prozess der Brandkalkherstellung.



Vor allem in den Staaten Indien und China hat sich durch neue Infrastrukturprojekte, wie der Bau von Straßen, Wohnhäusern, Häfen, Kanälen und Staudämmen, die Zementproduktion deutlich erhöht. Bei genauer Analyse fällt auf, dass Konjunkturprogramme, Investitionen und Bautätigkeiten ein Indikator für späteres wirtschaftliches Wachstum sein können, aber genauso zu einem Überangebot an Immobilien führen können. Exemplarisch ist dafür der Anstieg der Zementproduktion in Spanien, Italien und den USA um das Jahr 2005. Spätestens 2010, nach der Immobilienkrise in den USA und einer weltweiten Finanzkrise, verringerten sich diese Werte deutlich.

Der Einsatz von Portlandzement ist bisher nahezu alternativlos, da er als Massenprodukt kostengünstig herstellbar ist und sein Ausgangsstoff, Kalkstein, weltweit zur Verfügung steht. Die Effizienz von Zementproduktionsstätten ist in den Industrienationen auf ein Höchstmaß gesteigert worden. Für die Erzeugung der im Drehofen benötigten Temperatur von 1400 °C werden neben konventionellen Energieträgern auch Abfälle wie z.B. Autoreifen verbrannt. Die erforderliche Zugabe von Ton und Sand zu Kalkstein wird über Gießereialsande ergänzt. Eine Vielzahl von Zementwerken in Deutschland befinden sich in der Nähe der Beckumer Berge im Norden von Nordrhein-Westfalen.

Dieses Gebiet wird auch Beckumer Revier genannt und bietet Vorteile gegenüber anderen Lagerstätten. So ist der Kalkstein schon in sehr niedriger Tiefe (ab 3 m) abbaubar [4, 5] und das Verhältnis von Kalkstein, Mergel und Ton in der Region kommt den Produktionsbedingungen für Portlandzement sehr nahe. Im Gegensatz dazu werden in China fast ausnahmslos Primärrohstoffe, sprich Steinkohle für die Temperaturerzeugung sowie reiner Kalkstein, Ton und Sand als Ausgangsstoffe verwendet. Zusätzlich werden riesige Mengen an Abfallprodukten, wie Flugaschen aus Kohlekraftwerken, deponiert. Der Einsatz von Geopolymeren kann somit natürliche Ressourcen schonen und zur Verwendung bisher ungenutzter Abfälle beitragen.

Formen der Geopolymersynthese

Bei der *klassischen* Herstellung von Geopolymeren werden alumosilikatische Ausgangsstoffe durch Alkalihydroxidlösungen oder bei geringem Siliciumgehalt durch Alkalisilikatlösungen aktiviert. Es entstehen Verknüpfungen aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Aus der Netzwerkstruktur leitet sich die Namensgebung der gesamten Materialklasse ab. Sie werden als alumosilikatische anorganische *Polymere* (AIP, *engl.* aluminosilicate inorganic polymers) bezeichnet und ähneln natürlichen Mineralen, was das Präfix *Geo* verdeutlichen soll. Im Gegensatz zu reinem Siliciumdioxid (SiO_2), welches ausschließlich aus Si–O–Si-Verknüpfungen besteht, werden in Alumosilikaten einzelne Silicium- durch Aluminiumatome ersetzt, wobei sich die Gitterstruktur nicht wesentlich ändert. Da es nach der Löwenstein-Regel [6] nicht zur Bildung von Al–O–Al-Bindungen kommt, kann das Si/Al-Verhältnis in Geopolymeren nicht kleiner als 1 sein. Dieses Phänomen wird in Abschnitt 4.5 näher erläutert. Das durch Aluminiumatome erzeugte Ladungsdefizit wird durch die Alkali-Ionen, wie beispielsweise Na^+ -Ionen, ausgeglichen. Auf die Verwendung von Calcium-Ionen soll hier verzichtet werden, da deren massenhafte Erzeugung das Brennen von Kalkstein, ähnlich der Brandkalkherstellung (Formel 1.1), erfordern würde.

In den letzten Jahren wurde eine neue Form der Geopolymersynthese entwickelt. Bei dieser *One-part* Formulierung wird bewusst der Einsatz von stark ätzenden Alkalihydroxid- bzw. Alkalisilikatlösungen vermieden. Stattdessen wird eine Silikatquelle mit Natriumaluminat in fester Form zu einem *One-part* gemischt und durch die Zugabe von Wasser aktiviert [7], was der Portlandzement-Verarbeitung sehr nahe kommt. Alternativ wird daher das Verfahren als *just-add-water*-Methode bezeichnet. Auf diese Bezeichnungen beziehungsweise werden klassische Geopolymere auch *Two-part* Geopolymere genannt, da mit den alumosilikatischen Ausgangsstoffen und den Alkali-Lösungen zwei Ausgangssubstanzen getrennt voneinander vorliegen müssen [8].

Aus bisherigen Forschungsergebnissen ist bekannt, dass es bei der Synthese von Two-part Geopolymeren für niedrige Si/Al-Verhältnisse vermehrt zur Bildung von Zeolithen kommt [9–12], währenddessen komplett amorphe Geopolymere höhere Festigkeiten erreichen. Daraus leiten sich die späteren Anwendungsgebiete der Reaktionsprodukte ab. So genannte Geopolymer-Zeolith-Komposite können durch das in den Zeolithporen gespeicherte Wasser hitzebeständig wirken und als Brandschutzbeschichtung oder -mörtel eingesetzt werden. Dahingegen sind zeolithfreie Geopolymere für Fertigteilanwendungen nutzbar.

Aus den Forschungsergebnissen zu Two-part Geopolymeren ergeben sich die Fragestellungen zu One-part Geopolymeren der vorliegenden Arbeit:

- Hängt die Zeolithbildung in One-part Geopolymeren ebenso wie in Two-part Geopolymeren vom Si/Al-Verhältnis der Ausgangszusammensetzung ab und besteht eine ähnliche Korrelation zwischen der gebildeten Menge an Zeolith und der Festigkeit?
- Welchen Einfluss hat die gewählte Erhärtungstemperatur auf die Reaktionsprodukte und wie wird das Wasser in die Struktur eingebaut?
- Kann die Homogenität und Phasenstabilität der Prüfkörper unter verschiedenen Trocknungs- und Lagerungsbedingungen gewährleistet werden?

Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) als Analysemethode

Die Röntgendiffraktometrie (XRD, *engl.* X-ray diffraction) ist eine Standarduntersuchungsmethode der Baustoffwissenschaften. Da Geopolymere größtenteils röntgenamorph sind und eine glas- oder gelartige Struktur aufweisen, konnte die Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie, *engl.* nuclear magnetic resonance spectroscopy) vielfältige Beiträge zum Verständnis von Two-part Geopolymeren liefern [13–16]. In dieser Arbeit sollen ähnliche Methoden angewendet werden um ein umfassendes Bild von One-part Geopolymeren zu liefern. Zur Phasenanalyse der Materialien bietet sich vor allem die ^{29}Si MAS (Probenrotation um den magischen Winkel, *engl.* magic angle spinning) NMR mit ihren weit aufgelösten Spektren an. Zu deren Auswertung kann auf die an Alumosilikaten gewonnenen Erkenntnisse der letzten vier Jahrzehnte zurückgegriffen werden [17]. Die Anwendung der ^{27}Al MAS NMR unterscheidet vierfach (AlO_4), fünffach (AlO_5) oder sechsfach koordiniertes Aluminium (AlO_6) und hat sich für die Untersuchung des Reaktionsprozesses von auf Metakaolin basierenden Geopolymeren bewährt [11, 12, 18]. Informationen über freies und gebundenes Wasser liefert die ^1H MAS NMR [19] und zum Hydrationszustand von Natrium-Ionen die ^{23}Na MAS NMR [11, 13, 20].

Über den bestehenden Forschungsstand hinaus sollen NMR-Verfahren genutzt werden, die eine genauere Analyse des Geopolymer-Netzwerkes ermöglichen. Dafür werden Messverfahren benötigt, die Verknüpfungen oder räumliche Nähe zwischen einzelnen Kernarten aufzeigen können. Neben dem Kreuzpolarisations-Experiment (CP, *engl.* cross polarisation), das einen Magnetisierungstransfer von Protonen auf eine andere Kernart bereitstellt, werden dafür die REDOR MAS NMR- [21] und die TRAPDOR MAS NMR-Methode [22, 23] eingesetzt. Breite, sich überlagernde NMR-Resonanzen können damit beispielsweise anhand ihrer bestehenden ^{27}Al - ^{29}Si -Wechselwirkungen voneinander getrennt werden. Die zu bearbeitenden Fragestellungen dieser Arbeit sollen mit der Kombination aller genannten NMR-Untersuchungsmethoden ein möglichst vollständiges Bild des Reaktionsprozesses von One-part Geopolymeren liefern.

2 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Die Anwendung von NMR-spektroskopischen Verfahren erfordert genaue Kenntnisse über die Wechselwirkungen eines Atomkerns mit seiner elektronischen Umgebung und wie weitere umliegende magnetische Kerne diesen zusätzlich beeinflussen. Erst damit können erzeugte NMR-Spektren richtig analysiert und Spektrallinien entsprechend zugeordnet werden, um Rückschlüsse auf Phasenzusammensetzungen zu ziehen. In diesem Kapitel werden deshalb die Grundlagen für die Signalerzeugung und -auswertung der Methode erläutert sowie alle angewendeten NMR-Experimente detailliert eingeführt.

2.1 Einleitung zu Wechselwirkungen im Festkörper

Ein Festkörper-NMR-Spektrum wird von vielen Faktoren beeinflusst. Jeder Atomkern, jedes Elektron sowie deren Wechselwirkungen haben einen Einfluss auf den Gesamtspinzustand, der am besten durch eine Wellenfunktion ($\psi(t)$) beschrieben werden kann. Für die NMR ist dabei der Spinzustand eines einzelnen betrachteten Spins entscheidend und wird durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ausgedrückt [24]:

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)_{\text{spin}}\rangle \cong -i\hat{\mathcal{H}}_{\text{spin}} |\psi(t)_{\text{spin}}\rangle \quad (2.1)$$

Alle Einflüsse auf den Spinzustand werden durch den Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_{\text{spin}}$ abgebildet. Dieser setzt sich aus vielen einzelnen Hamilton-Operatoren zusammen, die jeweils eine quantenmechanische Wechselwirkung auf das Spinsystem beschreiben, deren Eigenzustände von \hbar gequantelte Energiezustände liefern:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{spin}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{CS}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{D}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{J}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Q}} + \dots \quad (2.2)$$

- $\hat{\mathcal{H}}_0$ – Zeemanaufspaltung durch äußeres Magnetfeld B_0 (siehe Abs. 2.2)
- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}}$ – Wechselwirkung mit angelegtem oszillierendem Magnetfeld B_{rf}
- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{CS}}$ – Chemische Verschiebung (siehe Abs. 2.3)
- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{D}}$ – Direkte Spin-Spin-Wechselwirkung (Dipol-Dipol-WW, siehe Abs. 2.5)
- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{J}}$ – Indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung (J -Kopplung)
- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Q}}$ – Quadrupol-Wechselwirkung (siehe Abs. 2.6)

In den folgenden Abschnitten soll auf die einzelnen Wechselwirkungen näher eingegangen werden. Über die genannten Wechselwirkungen hinaus führen viele weitere *zufällige* Wechselwirkungen (gekennzeichnet mit ...) zur Abweichung vom idealen Modell und damit beispielsweise zur Relaxation des NMR-Signals (siehe Abs. 2.4).

2.2 Zeeman-Aufspaltung

Protonen und Neutronen besitzen einen Eigendrehimpuls (*engl.* spin) von $S = 1/2$. Der Kerndrehimpuls I eines Atomkerns kann verschiedene Werte, abhängig von der Anzahl an Protonen und Neutronen, annehmen. In vielen Fällen ist $I = 0$, wenn die Anzahl an Protonen und Neutronen jeweils eine gerade Zahl annimmt. Für alle anderen Fälle ist der Kernspin ungleich von Null ($I \neq 0$), diese Atomkerne besitzen ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$.

Größe und Richtung des Dipols sind abhängig vom Drehimpulsvektor \vec{I} und dem kernspezifischen gyromagnetischen Verhältnis γ .

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I} \quad (2.3)$$

Wird der Dipol einem Magnetfeld (\vec{B}_0) ausgesetzt, präzidiert der Dipol um den Magnetfeldvektor $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Der Hamilton-Operator, auch Zeeman-Operator genannt, kann wie folgt beschrieben werden

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \vec{I} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \cdot I_z \quad (2.4)$$

Die Eigenwerte von I_z können nur diskrete Werte des Planckschen Wirkungsquantums \hbar annehmen und geben die Energieniveaus des Kernspins an:

$$E_m = -\gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \cdot m, \quad m = I_z, I_{z-1}, \dots, -I_{z+1}, -I_z \quad (2.5)$$

Für einen Atomkern mit einem Spin von $I=1/2$ beträgt der Energieunterschied

$$\Delta E = E_{-1/2} - E_{+1/2} = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 = \hbar\omega \quad (2.6)$$

und es ergibt sich die Lamorfrequenz:

$$\omega_L = -\gamma B_0, \quad \text{bzw.} \quad \nu_L = -\frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2.7)$$

Der energetisch günstigere Zustand ist der, bei dem Kernspin und magnetisches Feld parallel ($m = +1/2$) ausgerichtet sind. Das energetisch höhere Niveau wird besetzt,

wenn sich Kernspin und Magnetfeld antiparallel ($m = -1/2$) zueinander ausrichten.

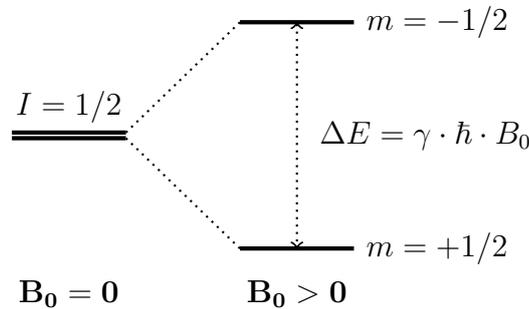


Abbildung 2.1: Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus für ein $I=1/2$ -Kern im äußeren Magnetfeld B_0 .

Es entsteht damit ein Besetzungszahlunterschied $\Delta N = N_+ - N_-$, der eine makroskopische Magnetisierung in Richtung des B_0 -Feldes zur Folge hat. Mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung lassen sich im thermischen Gleichgewicht die Besetzungszahlen der Energieniveaus berechnen.

$$\frac{N_-}{N_+} = e\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

Um quantenmechanische Übergänge zwischen den beiden Zuständen zu erzeugen, wird ein oszillierendes Radiofrequenzfeld $\vec{B}_{\text{rf}} = (B_1 \cos(\omega_{\text{rf}} t), 0, 0)$ senkrecht zu $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ eingestrahlt. Ein Energieübertrag ist dabei jedoch nur möglich, wenn die Einstrahlungsfrequenz (ω_{rf}) nahe der Larmorfrequenz liegt, wobei die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ gilt.

2.3 Chemische Verschiebung

Das äußere Magnetfeld B_0 wird am Ort des zu untersuchenden Kerns leicht verändert und es entsteht ein effektives Magnetfeld B_{eff} . Einerseits verringert sich der magnetische Fluss durch die den Kern umgebende Elektronenhülle, auf dessen Umlauf Elektronen einen Ringstrom induzieren (diamagnetischer Anteil der Abschirmkonstante, σ_D , Hochfeldverschiebung im Spektrum). Andererseits werden durch angeregte Bahn- und Spinnomente magnetische Felder induziert, die den magnetischen Fluss erhöhen (paramagnetischer Anteil der Abschirmkonstante, σ_P , Niedrigfeldverschiebung im Spektrum) [25].

$$B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma) = B_0(1 - \sigma_D + \sigma_P) \quad (2.9)$$

Der dazugehörige Hamilton-Operator lautet damit:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{CS}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{\text{eff}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0(1 - \sigma) \quad (2.10)$$

Diese Eigenschaft macht sich die NMR-Spektroskopie zu nutze. Denn je nach Stärke von B_{eff} resultierten aus Formel 2.7 unterschiedliche Resonanzfrequenzen:

$$\nu_L = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma) \quad (2.11)$$

Um die Veränderung der Resonanzfrequenz (ν) unabhängig von der absoluten Magnetfeldstärke B_0 zu beschreiben, wird sie im NMR-Spektrum mit einem Referenzwert (ν_{Ref}) ins Verhältnis gesetzt. Die Einheit der chemischen Verschiebung (δ , *engl.* chemical shift) lautet ppm (*engl.* parts per million):

$$\delta_{\text{ppm}} = 10^6 \frac{\nu - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}} \quad (2.12)$$

Anisotropie der chemischen Verschiebung

Für ein einzelnes Molekül hängt die chemische Verschiebung von der Orientierung des Moleküls zum äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ ab, da sich die Elektronen um spezielle Achsen des Moleküls bewegen und die Abschirmkonstante in alle drei Raumrichtungen beeinflussen. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA, *engl.* chemical shift anisotropy) ist damit eine tensorielle Größe und wird wie folgt beschrieben [26]:

$$\sigma^{LKS} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Wobei das hier gewählte Laborkoordinatensystem (LKS) in ein Hauptachsensystem (PAS, *engl.* principal axis system) transformiert werden kann:

$$\sigma^{PAS} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Dabei wird die Lage des PAS so gewählt, dass das Tensor-Element σ_{11} die höchste Resonanzfrequenz bei geringster Abschirmung und σ_{33} die niedrigste Resonanzfrequenz bei größter Abschirmung einnimmt. Es gilt somit $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$. Die Winkel ϕ und θ beschreiben im PAS-System die Lage des Tensor-Elements σ_{33} zu $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ und werden Polarkoordinaten oder auch Euler-Einkel genannt. Dies gilt auch für Einkris-

talle, da sich dort alle Moleküle periodisch ausrichten und jeweils dieselben Werte für die chemische Verschiebung annehmen.

Für Moleküle in Lösungen mittelt die Brown'sche Molekularbewegung die Richtungsabhängigkeit aus, so dass die isotrope chemische Verschiebung (σ_{iso}) einen Vergleichswert für die Probe liefert. σ_{iso} wird aus dem Mittel der einzelnen Komponenten errechnet, dafür wird die Summe der Diagonalelemente gebildet (Spur einer Matrix, Tr, *engl.* trace):

$$\sigma_{iso} = 1/3 \text{ Tr} (\sigma^{PAS}) = 1/3 (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (2.15)$$

Dahingegen besteht eine Pulverprobe aus verschieden orientierten Kristallen, deren Lage sich zueinander nicht ändert. Das resultierende NMR-Spektrum setzt sich somit aus vielen einzelnen Linien unterschiedlicher chemischer Verschiebungen zusammen und nimmt die charakteristische Form eines *Pulverspektrums* an. Die das Spektrum bildenden Resonanzfrequenzen können in Abhängigkeit zu den Polarkoordinaten berechnet werden [27]:

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_{iso} - \frac{1}{3} \sigma_{aniso} (3 \cos^2 \theta - 1) - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (2.16)$$

Dabei dient als Maß für die Anisotropie der Linienform der Anisotropieparameter

$$\sigma_{aniso} = \sigma_{33} - \frac{1}{2} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (2.17)$$

und für die Asymmetrie der Linienform der Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\sigma_{33} - \sigma_{iso}}, \quad 0 \leq \eta \leq 1. \quad (2.18)$$

Die Analyse der Linienform eines Festkörper-NMR-Spektrums lässt somit Rückschlüsse auf Symmetrien in der Kristallstruktur zu.

2.4 Relaxation

Wird mit Hilfe eines 90°-Pulses die Gleichgewichtsmagnetisierung in die *xy*-Ebene gedreht, kann ein NMR-Signal gemessen werden. Dieses Signal (FID, *engl.* free induction decay) nimmt exponentiell ab, wofür mehrere Gründe verantwortlich sind [25]. Auf das Einzelpuls-Experiment (SP, *engl.* single pulse) wird in Abschnitt 2.8.1 näher eingegangen.

2.4.1 Spin-Gitter-Relaxation

Aus Gleichung 2.8 ergibt sich ein Besetzungszahlunterschied zwischen energetisch günstigeren $|+\rangle$ -Zuständen und den ungünstigeren $|-\rangle$ -Zuständen. Wird die Magnetisierung aus der z -Richtung in die xy -Ebene gedreht, befinden sich die Spins nicht mehr im thermischen Gleichgewicht und der Besetzungszahlunterschied ist ausgeglichen. Die Rückkehr ins thermische Gleichgewicht folgt einem exponentiellen Verlauf und wird als longitudinale Relaxation oder Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet:

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right) \quad (2.19)$$

Die dazugehörige Zeitkonstante T_1 beschreibt wie zügig der Relaxationsprozess abläuft und wie die $|-\rangle$ - in $|+\rangle$ -Spins umgewandelt werden. Dabei wird Energie der Spins an die Umgebung ("Gitter") abgegeben, wonach sich der Name der Spin-Gitter-Relaxation ableitet.

Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1

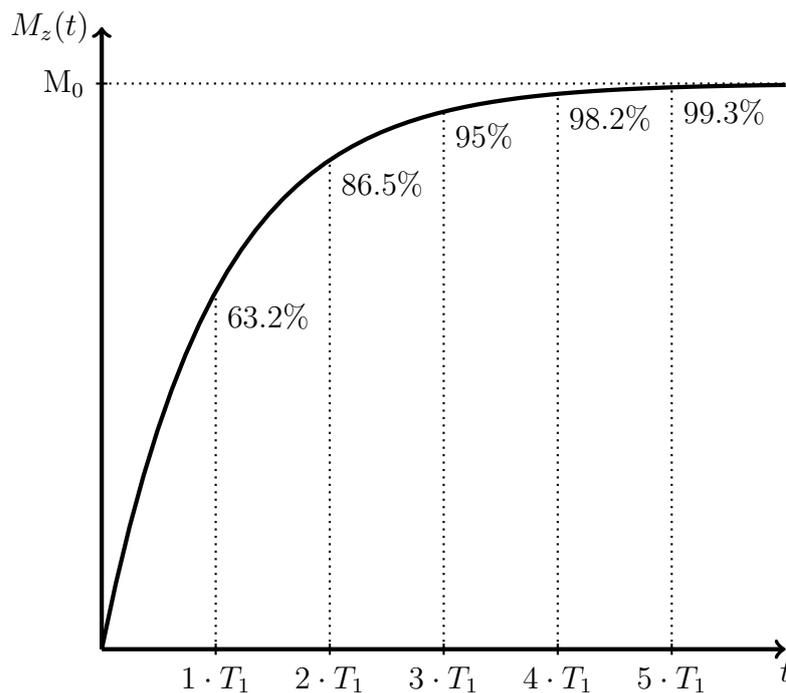


Abbildung 2.2: Verhältnis der Magnetisierung in z -Richtung nach Relaxationsverzögerung in Vielfachen von T_1 .

Die bekannteste Methode zur Messung der T_1 -Zeit ist die *inversion recovery*-Methode. Das in dieser Arbeit verwendete Experiment zur T_1 -Bestimmung ist das Einzelpuls-Experiment nach Sättigung (*engl. saturation recovery*). Die Sättigung besteht aus mehreren 90° -Pulsen, die den Besetzungszahlunterschied N_+/N_- zu Eins minimieren. Nach

der Sättigung wird dann die Relaxationsverzögerung (D_1 , Wartezeit, *engl.* recycle delay) abgewartet und das Einzelpuls-Experiment aufgenommen. Je länger das eingefügte Delay, desto größer die Magnetisierung nach Formel 2.19 und damit das Signal. Für eine quantitative NMR-Analyse (qNMR) sollte eine Abhängigkeit vom Spin-Gitter-Relaxationsprozess ausgeschlossen werden. Dafür wird eine Wiederholzeit von mindestens $5 \cdot T_1$ gefordert [28, 29].

2.4.2 Spin-Spin-Relaxation

Direkt nach der Drehung der Magnetisierung aus der z -Richtung in die xy -Ebene haben alle Spins dieselbe Phase. Da sich die Spins in ihrem lokalen Magnetfeld B_{lokal} durch verschiedene Wechselwirkungen leicht unterscheiden, verliert sich die Phasengleichheit jedoch und es entsteht ein Gleichgewichtszustand, womit sich der Magnetisierungsvektor in der xy -Ebene zu Null mittelt. Die y -Komponente der Magnetisierung folgt folgender Gleichung [25]:

$$M_y(t) = M_0 \cos(2\pi\nu_L t) e^{-t/T_2} \quad (2.20)$$

Die Zeitkonstante T_2 beschreibt die transversale Relaxation (Spin-Spin-Relaxation). Die Beziehung in Formel 2.20 erklärt die Abnahme des FID und führt zu einer Linienverbreiterung der Spektrallinie, deren Halbwertsbreite (fwhm, *engl.* full width at half maximum) sich proportional zum Inversen der T_2 -Zeit verhält:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (2.21)$$

Die Abnahme resultiert nicht allein aus den unterschiedlichen lokalen Magnetfeldern der einzelnen Spins, sondern auch durch die Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes B_0 . Die effektive transversale Relaxationszeit T_2^* setzt sich aus beiden Zeitkonstanten zusammen:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{2}{T_2} + \frac{1}{T_2^{\text{inhom}}} \quad (2.22)$$

Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2

Um bei der Messung von T_2 die Inhomogenität des Magnetfeldes ausschließen zu können, wird eine Spin-Echo-Messung durchgeführt. Die durch das inhomogene Magnetfeld auftretenden Phasen-Inkohärenzen werden durch den 180° -Puls refokussiert und es verbleibt die T_2 -Komponente, die innerhalb der Probe durch lokale Felder erzeugt wird.

Durch Variation von τ kann die Signalabnahme nach beliebigen Zeitintervallen $2 \cdot \tau$ gemessen werden.

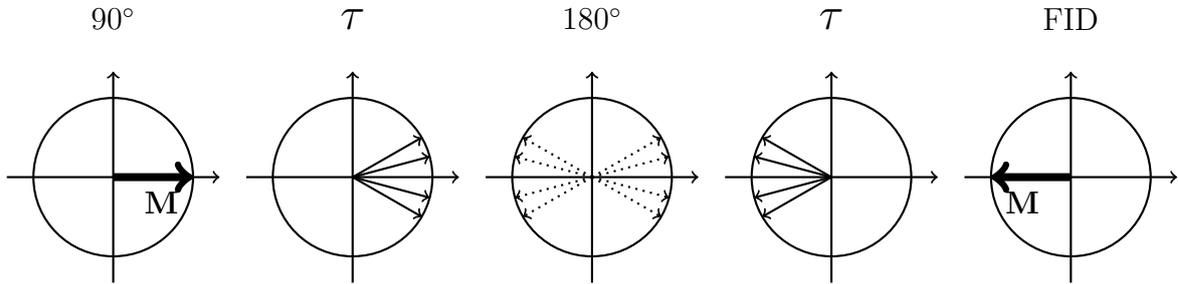


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Spins während eines Spin-Echos. Die einzelnen Spins, der in die xy -Ebene transferierten Magnetisierung (M), dephasieren während einer Wartezeit (τ) aufgrund von lokalen Feldern und der Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes. Durch den Refokussierungs-Puls (180°) werden diese eliminiert und es entsteht das typische Hahn-Echo (FID). Das Experiment ist in den Anwendungsbeispielen in Abschnitt 2.8.2 ausführlicher beschrieben.

2.5 Direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Ein beobachteter Kern i wird neben dem äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ und seiner direkten Umgebung auch durch benachbarte Kerne j magnetisiert, da diese ein eigenes magnetisches Feld induzieren. Die Hamilton-Operatoren für homo- und heteronukleare Zwei-Spin-Systeme lauten wie folgt [27]:

$$\hat{\mathcal{H}}_D^{\text{homo}} = - \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ii}^3} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad (2.23)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_D^{\text{hetero}} = - \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r_{ij}^3} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) (\hat{I}_z \hat{S}_z) \quad (2.24)$$

Wobei r_{ij} den Abstand zwischen den Atomkernen und θ den Winkel zwischen dem Abstandsvektor der Atomkerne und der z -Richtung des Magnetfeldes B_0 beschreibt. Die dipolare Kopplungskonstante wird in Hz angegeben und wird definiert durch:

$$D_{ij} = - \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar}{r_{ij}^3} \quad (2.25)$$

Es ergibt sich die Verschiebung der Resonanzfrequenz in Folge der diploaren Kopplung für den homonuklearen und heteronuklearen Fall:

$$\Delta\nu_D^{\text{homo}} = \frac{3}{2} D_{ii} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right), \quad \Delta\nu_D^{\text{hetero}} = D_{ij} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \quad (2.26)$$

Aus dieser Abhängigkeit resultieren die für Festkörper-Spektren typischen breiten Linienformen. Da die Molekülachsen in einer Pulverprobe zufällig orientiert sind, nimmt je nach Winkel θ des jeweiligen dipolaren Abstandsvektors zum äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ die Resonanzverschiebung unterschiedliche Werte an.

Berechnung der dipolaren Kopplungskonstante von SiOH

Als Beispiel soll hier auf die Verbindung Siliciumhydroxid eingegangen werden. Bei einem Bindungswinkel von $\angle = 118,5^\circ$ und Bindungslängen von $1,647\text{\AA}$ für Si-O und $0,969\text{\AA}$ für O-H [30] beträgt der Abstand vom Silicium- zum Wasserstoffatom nach dem Kosinussatz $r_{\text{Si,H}} = 2,27\text{\AA}$. Die dipolare Kopplungskonstante nimmt nach Formel 2.25 einen Wert von $D_{\text{Si,H}} = 2,03\text{ kHz}$ an. Eine zügige Berechnung der Dipolkopplung bietet das *dist2dip*-Programm in der SIMPSON-Software [31].

Indirekte Dipol-Dipol Kopplung

In Flüssigkeiten mittelt sich die direkte Dipol-Dipol Kopplung nahezu vollständig durch die Molekülbewegungen aus, dafür kann die indirekte Dipol-Dipol Kopplung (J-Kopplung) beobachtet werden. Dabei wechselwirken die beiden Spins über die Bindungselektronen miteinander. Da dieses Phänomen im Festkörper von der viel stärkeren direkten Dipol-Dipol Kopplung überlagert wird, wird darauf an dieser Stelle nicht weiter eingegangen [24].

2.6 Quadrupol-Wechselwirkung

Für den Fall eines Kerns mit $I > 1/2$ treten nicht sphärische Kern-Ladungsverteilungen auf, die ein elektrisches Kern-Quadrupolmoment eQ erzeugen. Dieses tritt mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) – erzeugt durch die ebenso nicht kugelsymmetrische elektrische Ladungsverteilung der Umgebung – in Wechselwirkung [27, 32]. Richtung und Größe der einzelnen Komponenten des EFG werden als Tensor dargestellt:

$$V = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

Wird ein angepasstes Koordinatensystem gewählt, wird der Tensor diagonalisiert:

$$V = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Die größte Komponente des EFG wird mit $V_{zz} = eq$ definiert und beschreibt den EFG entlang der Hauptachse. Mit Gültigkeit der Laplace-Gleichung $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ gilt für einen kugelsymmetrischen EFG $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ und für ein Rotationsellipsoid $V_{yy} = V_{zz}$. Alle von der Achsensymmetrie abweichende Formen des EFG werden durch den Asymmetrieparameter definiert:

$$\eta = V_{xx} - V_{yy}/V_{zz}, \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.29)$$

Die Kopplungsstärke zwischen Kern-Quadrupolmoment und EFG wird als Quadrupolkopplungskonstante (C_{qcc} , *engl.* quadrupol coupling constant) ausgedrückt:

$$C_{qcc} = \frac{e^2qQ}{h} \quad (2.30)$$

Dies entspricht der Quadrupol-Frequenz ω_Q bzw. ν_Q [33, 34]:

$$\omega_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar} \quad \text{bzw.} \quad \nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)h} \quad (2.31)$$

Um Übergangsfrequenzen für die einzelnen Spinzustände zu berechnen, wird die Störungstheorie 1. Ordnung herangezogen, es folgt:

$$\nu_{Q_1} = \frac{\nu_Q}{2} \left(3 \cos^2 \theta - 1 - \eta_Q \sin^2 \theta \cos 2\phi \right) \left(m - \frac{1}{2} \right) \quad (2.32)$$

Für den Fall starker elektrischer Feldgradienten ($\nu_Q > 0,05\nu_L$) ist die Störungstheorie 1. Ordnung nicht ausreichend und es muss die Störungstheorie 2. Ordnung verwendet werden:

$$\nu_{Q_2} = -\frac{\nu_Q^2}{16\nu_L} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) (1 - \cos^2 \theta) (9 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.33)$$

In Abbildung 2.6 sind das Energieniveauschema für einen Kern mit $I = 3/2$ unter Berücksichtigung der Zeeman-Ausspaltung sowie Quadrupol-Kopplungen 1. und 2. Ordnung gezeigt. Der Übergang von $m = 1/2$ nach $m = -1/2$ wird als Zentralübergang (CT, *engl.* central tranistion) und die anderen beiden als Satellitenübergänge (ST, *engl.* satelite transition) bezeichnet. Mit Hilfe des Frequenzabstandes der Satelli-

tenübergänge im Spektrum kann die Quadrupolkopplungskonstante bestimmt werden ($C_{qcc} = 2\Delta\nu_Q$).

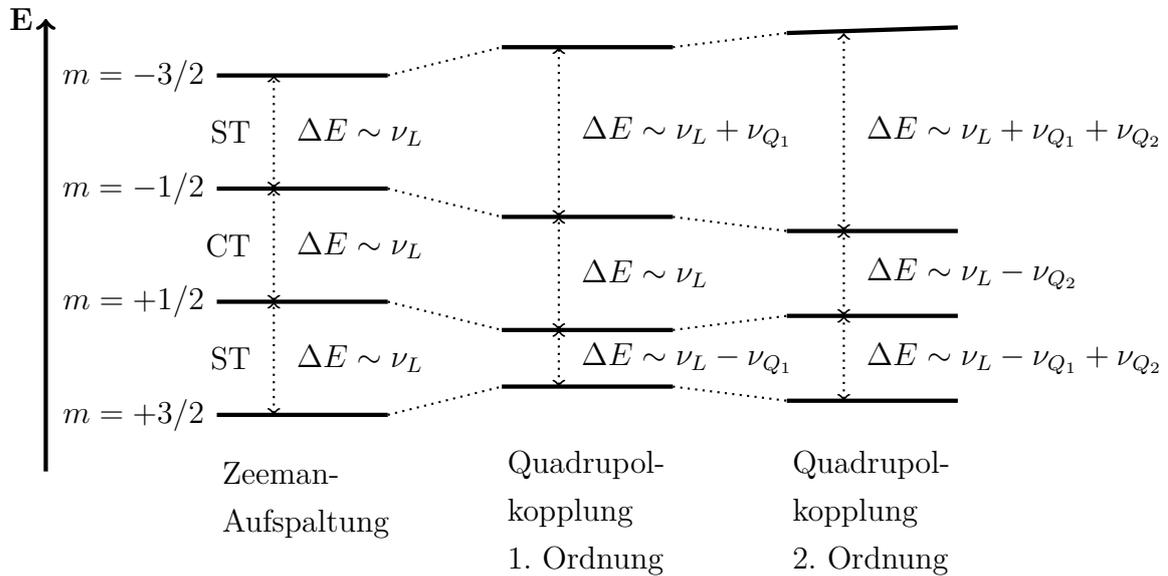


Abbildung 2.4: Energieniveauschema für einen Kern mit $I = 3/2$ und einem festen Winkel des EFG θ zu $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$.

Für den Fall eines Moleküls in Lösung mittelt die Brown'sche Bewegung die Quadrupolwechselwirkung aus. Für eine Pulverprobe hingegen führt die Verteilung der Lage des EFG zu einem kontinuierlich verteilten Spektrum („Quadrupolspektrum“).

2.7 Magic Angle Spinning (MAS)

Wird eine Festkörperprobe um einen Winkel θ rotiert, nehmen im zeitlichen Mittel alle Molekülachsen die Orientierung der Rotationsachse an. Dies wird sich bei der Probenrotation um den magischen Winkel (MAS, *engl.* magic angle spinning) zu Nutze gemacht [35, 36], mit dem Ziel die Anisotropie der chemischen Verschiebung (Formel 2.16), die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Formel 2.26) und die Linienverbreiterung durch die Quadrupolwechselwirkung (Formel 2.32 und 2.33) effektiv zu verringern. Die drei genannten Wechselwirkungen enthalten alle dieselbe Abhängigkeit $(3 \cos^2 \theta - 1)$ der resultierenden chemischen Verschiebung mit der Orientierung der Moleküle zum äußeren Feld $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$, diese soll durch die MAS-Technik eliminiert werden. Wird der Term Null gesetzt und nach θ aufgelöst, ergibt sich der „Magische Winkel“ θ_{magic} , um den rotiert werden muss.

$$\theta_{\text{magic}} = \arccos \sqrt{1/3} = 54,74^\circ \quad (2.34)$$

Für eine effektive Ausmittelung der Linienverbreiterung durch die Dipolwechselwirkung muss die Rotationsfrequenz ν_r deutlich größer als die Stärke der Kopplungskonstanten D (siehe Formel 2.25) sein. Im Fall von Si-OH wird eine Rotationsfrequenz $\nu_r \gg D_{\text{Si,H}} = 2,03 \text{ kHz}$ benötigt. Für Rotationsfrequenzen, die nur wenige Vielfache von D betragen, werden durch Modulationen von Resonanz- und Rotationsfrequenz Rotationsseitenbänder im Abstand ν_r vom Zentralsignal erzeugt. Wobei sich die Intensitätsverteilungen der entstehenden Linien aus der Anisotropie der chemischen Verschiebung ergeben. Dies ist schematisch in Abbildung 2.5 gezeigt.

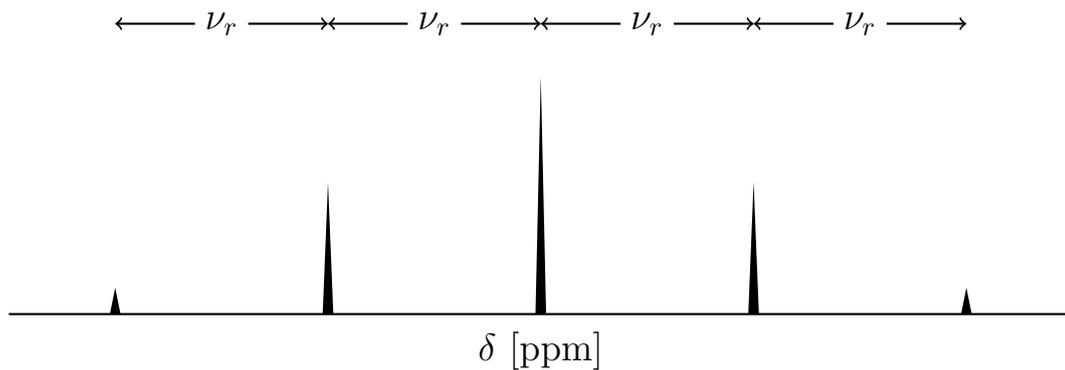


Abbildung 2.5: Zentralsignal und erzeugte Rotationsseitenbänder in einem MAS NMR-Experiment. ν_r entspricht der Rotationsfrequenz der Probe und dem Abstand der erzeugten Signale im Spektrum.

Diese hohen Drehzahlen werden in BRUKER MAS-Probenköpfen durch zwei Druckluftzuführungen erreicht. Dabei hält der erste Luftstrom die Probe in der Schwebe (Lager, *engl.* bearing), um jegliche Reibung am Probenkopf zu verhindern, während der zweite Luftstrom die Rotationsfrequenz (ν_r) fährt (*engl.* drive). Damit werden mit neuesten Probenköpfen momentan Rotationsfrequenzen um 100 kHz realisiert.

2.8 Anwendungsbeispiele

2.8.1 Einzelpuls-Experiment

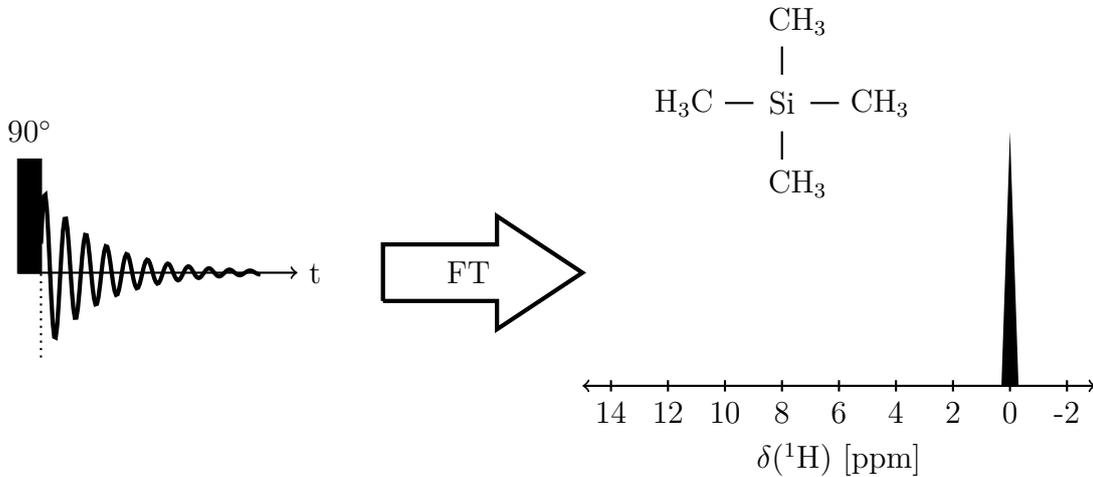


Abbildung 2.6: Pulsschema des Einzelpuls-Experiments und Darstellung des NMR-Spektrums nach Fourier-Transformation für den NMR-Standard Tetramethylsilan (TMS).

Das Einzelpuls-Experiment (SP, *engl.* single pulse) ist das am häufigsten verwendete NMR-Experiment. Dabei wird in der B_1 -Feldspule ein $\pi/2$ -Puls generiert um die Magnetisierung aus der z -Richtung in die xy -Ebene zu überführen. Die Pulslänge $t_{\pi/2}$ hängt nach $\omega_1 = \gamma B_1$ und $\omega = 2\pi/T$ vom gyromagnetischen Verhältnis γ und von der B_1 -Feldstärke ab.

$$t_{\pi/2} = \frac{\pi/2}{\gamma_1 B_1} \quad (2.35)$$

Nach dem Puls beginnt nach einer kurzen Wartezeit die Signalaufnahme, dabei wird die durch die Summe der Atomkerne induzierte Spannung in der xy -Ebene in der B_1 -Feld-Spule gemessen. Dieses Signal setzt sich aus der Magnetisierung in x - und y -Richtung der Magnetisierung zusammen und bildet das komplexe Signal $S(t)$.

$$S(t) = M_x(t) + iM_y(t) \quad (2.36)$$

Der charakteristische Signalabfall/Induktionsabfall (FID, *engl.* free induction decay) resultiert aus dem T_2^* -Relaxationsverhalten der Messprobe (siehe Abs. 2.4). Mittels Fourier-Transformation (FT) [37] wird das typische FT-NMR-Spektrum erzeugt.

$$S(\omega) = \int_0^{\infty} S(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2.37)$$

In dem hier skizzierten Beispiel wurde die Substanz Tetramethylsilan (TMS) gemessen, TMS ist ein häufig verwendeter Standard, dessen Resonanzsignal auf 0,0 ppm gesetzt wird. In ^1H NMR-Spektren finden sich nur sehr wenige Substanzen mit negativen chemischen Verschiebungen auf der ppm-Skala. Bei TMS werden die 12 äquivalent angeordneten Wasserstoffatome durch die Elektronen des Siliciumatoms abgeschirmt, was zu der vergleichsweise niedrigen Resonanzfrequenz führt. Diese Abschirmung resultiert aus der niedrigen Elektronegativität des Siliciumatoms (1,8) gegenüber Kohlenstoff (2,5) und Wasserstoff (2,1), damit verschieben sich die Elektronendichte in Richtung der Wasserstoffatome. Das von den Elektronen erzeugte diamagnetische Feld wirkt dem äußeren Magnetfeld entgegen (Hochfeldverschiebung, *engl.* upfield) und führt zu einer kleineren Resonanzfrequenz. Die chemische Verschiebung (δ) in einem ^1H NMR-Spektrum gibt somit Aufschluss über die Acidität der untersuchten Substanz. Ein Wasserstoff-Atom ohne umgebendes Elektron wäre ein 100%-iger Elektronenakzeptor und würde ein NMR-Signal weit links im Spektrum erzeugen (*engl.* downfield).

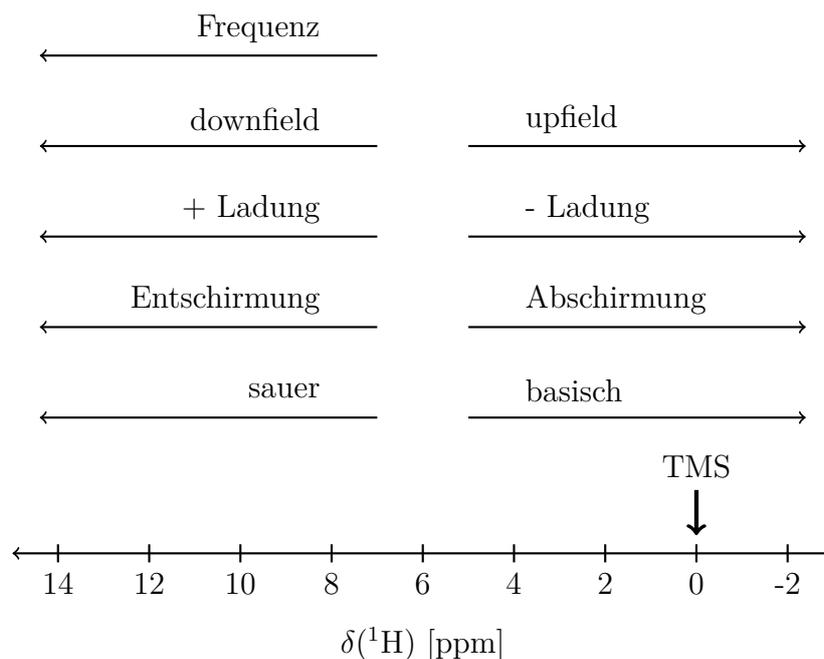


Abbildung 2.7: Interpretation von ^1H NMR-Spektren.

2.8.2 Spin-Echo-Experiment

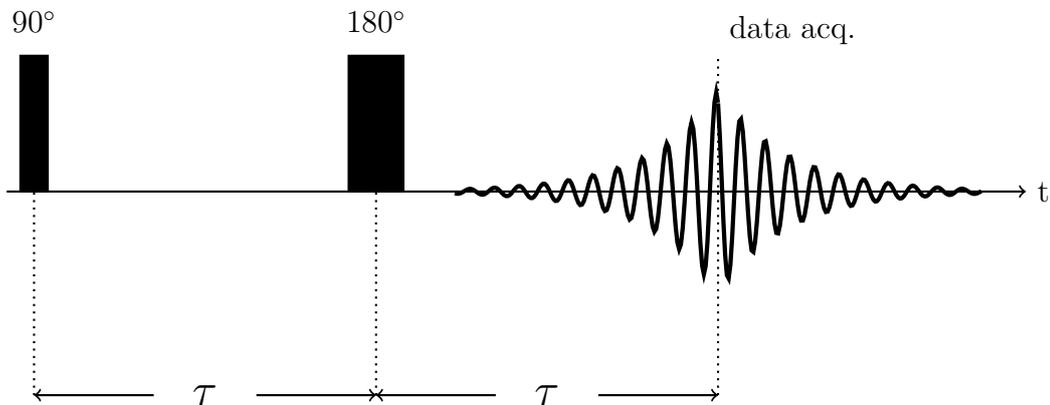


Abbildung 2.8: Pulsschema des Spin-Echo-Experiments.

Das Spin-Echo-Experiment besteht aus einem 90° -Puls, einer Wartezeit (τ), einem 180° -Puls und einer weiteren Wartezeit (τ). Im Anschluss beginnt die Signalaufnahme (data acq., *engl.* data acquisition). Die durch den ersten Puls in die xy -Ebene übertragene Magnetisierung relaxiert in der τ -Zeit mit T_2^* . Dieser Relaxationsprozess resultiert aus der Spin-Spin-Relaxation sowie der Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes und führt zu einem Verlust der Phasen-Kohärenz der Atomspins. Mittels des 180° -Puls werden die Phasenbeziehungen, die aus der Magnetfeldinhomogenität resultieren, wieder refokussiert. Bis zum Ende der zweiten τ -Wartezeit bauen sich Magnetisierung und Signal, die nicht durch die irreversible Spin-Spin-Relaxation T_2 zerfallen sind, wieder auf und zerfallen anschließend wieder. Dieses charakteristische Verhalten wird als Hahn-Echo¹ bezeichnet [38].

Mit Hilfe des Spin-Echo-Experiments lässt sich nicht nur der Einfluss der Inhomogenität des Magnetfeldes fast vollständig beseitigen (siehe Abs. 2.4) sondern auch die transversale Relaxationszeit T_2 bestimmen. Das Experiment eignet sich durch die Wahl verschieden langer Spin-Echo-Zeiten ($2 \cdot \tau$) auch dazu die Bestandteile einer Messprobe nicht nur anhand der chemischen Verschiebung sondern auch anhand ihrer T_2 -Relaxationszeit zu analysieren. Eine Substanz mit kurzem T_2 liefert dabei für längere Spin-Echo-Zeiten kein Signal mehr.

¹Im Folgenden wird in Grafiken von Pulsprogrammen die erste Hälfte des Hahn-Echos nicht gezeigt und nur der resultierende FID während der Signalaufnahme abgebildet

2.8.3 Kreuzpolarisations-Experiment

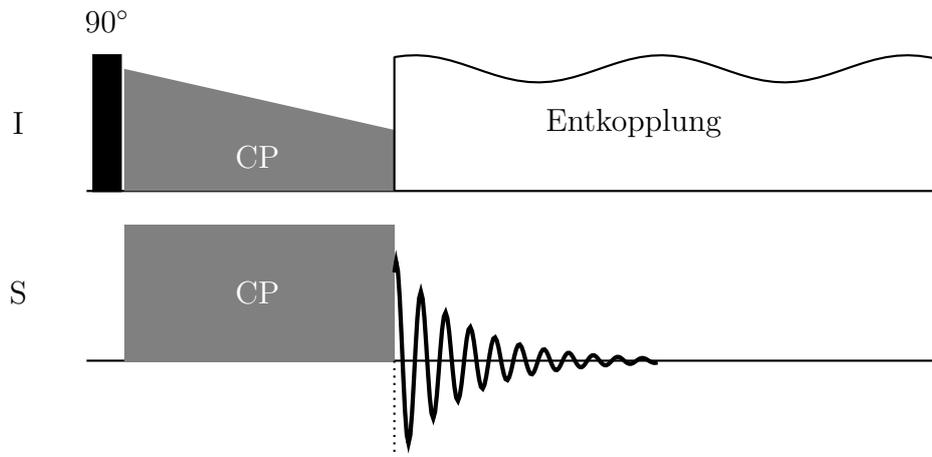


Abbildung 2.9: Pulsschema des CP-Experiments.

Das Einzelpuls-Experiment ist für NMR-Messungen an Kernen mit geringer natürlicher Isotopen-Häufigkeit (z.B. ^{15}N mit 0,37%, ^{13}C mit 1,11%, ^{29}Si mit 4,67%) sehr zeitintensiv. Einerseits ist nur der entsprechende Anteil an Kernen NMR-messbar, andererseits liegen die T_1 -Relaxationszeiten für die drei genannten Kerne oft im Minuten- oder gar Stundenbereich. Das Kreuzpolarisations-Experiment (CP, *engl.* cross polarisation) bietet eine Möglichkeit diese Kerne dennoch zeiteffizient zu untersuchen, dafür wird die transversale Magnetisierung von häufig vorliegenden Kernen (I, *engl.* abundant spins) auf die Kerne mit niedriger Konzentration (S, *engl.* delute spins) übertragen.

Die Magnetisierung in der xy -Ebene der I-Kerne wird mit Hilfe eines 90° -Pulses erreicht. Im Anschluss wird auf I- und S-Kerne ein langer Puls in der jeweiligen Resonanzfrequenz eingestrahlt. Die Länge der Pulse wird Kontaktzeit genannt und lässt beide Kerne im rotierenden Koordinatensystem wechselwirken (*engl.* spinlock pulse). Dieser Magnetisierungstransfer wird über die Dipol-Dipol-Kopplung realisiert und ist maximal, wenn die *Spinlock*-Frequenzen beider Pulse gleich groß sind:

$$\gamma_I B_{1,I} = \gamma_S B_{1,S} \quad (2.38)$$

Diese Gleichung wird als Hartmann-Hahn-Bedingung bezeichnet [39–41]. Nach Beendigung der Kreuzpolarisation wird der FID der S-Kerne aufgezeichnet, während auf die I-Kerne eine Entkopplung (*engl.* decoupling) eingestrahlt wird, mit welcher sichergestellt wird, dass die dipolare Kopplung zwischen den I-Kernen und S-Kernen aufgehoben wird [42]. In Verbindung mit der MAS Technik (siehe Abs. 2.7) entstehen hochauflösende NMR-Spektren, deren kurze Wiederholzeiten gegenüber Einzelpuls-Experimenten zu deutlich besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnissen (S/N, *engl.* signal to noise) bei gleicher Labor-Messzeit führen.

2.8.4 REDOR-Experiment

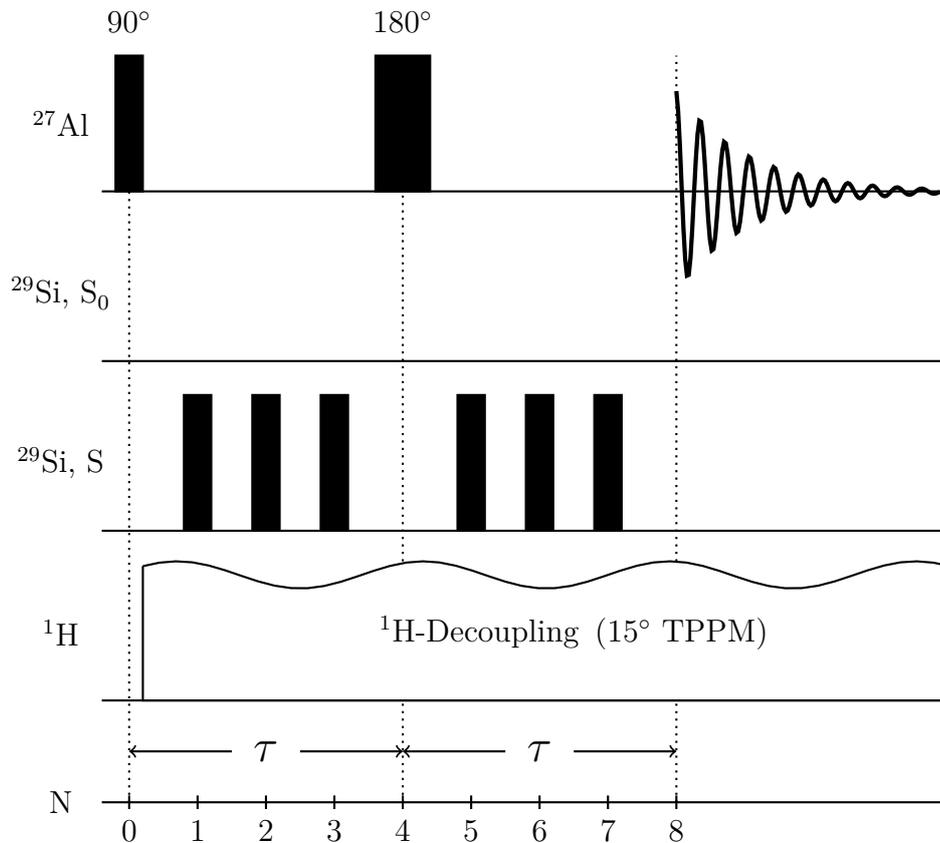


Abbildung 2.10: Pulsschema des $^{27}\text{Al}\{^{29}\text{Si}\}$ REDOR Experiments.

Das REDOR-Experiment (*engl.* rotational-echo double-resonance) kann die heteronukleare dipolare Kopplung innerhalb einer Probe nachweisen, sowie die Anzahl der auf den beobachteten Atomkern wirkenden Spins ermitteln und ferner deren Abstände bestimmen [21, 43–45]. Je nach Fragestellung werden dafür unterschiedliche Anforderungen an die NMR-Messungen gestellt. Für den aufwendigsten Fall einer Abstandsberechnung werden mehrere Messungen mit verschieden langen Spin-Echo-Zeiten benötigt, während für eine qualitative Analyse, ob eine dipolare Kopplung vorherrscht, meist ein Experiment ausreicht. Im Folgenden soll das Konzept für ein ^{27}Al - ^{29}Si -Spinpaar vorgestellt werden.

Das Experiment besteht aus zwei Teilmessungen. Die erste umfasst ein Rotor-synchronisiertes Spin-Echo-Experiment auf Seiten des beobachteten Kerns ($I \geq 1/2$, hier ^{27}Al). Während dieser Zeit wird eine ^1H -Entkopplung eingestrahlt, um die Signalintensität der ^{27}Al -Spins nicht durch dipolar gekoppelte ^1H -Kerne zu minimieren (Referenzexperiment, Signalintensität S_0). Die zweite Messung umfasst dasselbe Experiment, wobei zusätzlich auf die $I = 1/2$ -Kerne (hier ^{29}Si) jede halbe Rotorperiode ein 180° -Puls eingestrahlt wird. Dadurch ändert sich die Orientierung des magnetischen Moments der $I = 1/2$ -Kern derart, dass die heteronukleare, dipolare Kopplung zwischen den ^{27}Al -

und ^{29}Si -Atomen, die durch die MAS-Technik herausgemittelt wird, bewusst wieder eingeführt wird. Dies führt zu einer Reduzierung der Signalamplitude der ^{27}Al -Atome, die dipolar an ^{29}Si -Atome gekoppelt sind. (Dephasierungsexperiment, S). Wird die Differenz aus beiden Teilmessungen gebildet ($\Delta S = S_0 - S$), kann indirekt die dipolare Kopplung zwischen ^{27}Al - und ^{29}Si -Spins gezeigt werden. Um den REDOR-Effekt unabhängig von untersuchter Stoffmenge, Spin-Echo und Relaxationsverhalten zu bestimmen, wird das Verhältnis aus REDOR-Differenzsignal und Spin-Echo-Intensität gebildet ($\Delta S/S_0$).

Die Größe des REDOR-Effektes ist somit abhängig von der Anzahl der benachbarten ^{29}Si -Spins und deren atomarem Abstand r_{ij} . Es treten auch Wechselwirkungen über eine Bindungslänge hinaus auf (z.B. Si–O–Si–O–Al), durch den großen atomaren Abstand r_{ij} ist der Einfluss der dipolaren Kopplung jedoch nur sehr klein, so dass das Phänomen erst für längere Spin-Echo-Zeiten beobachtet werden kann.

2.8.5 TRAPDOR-Experiment

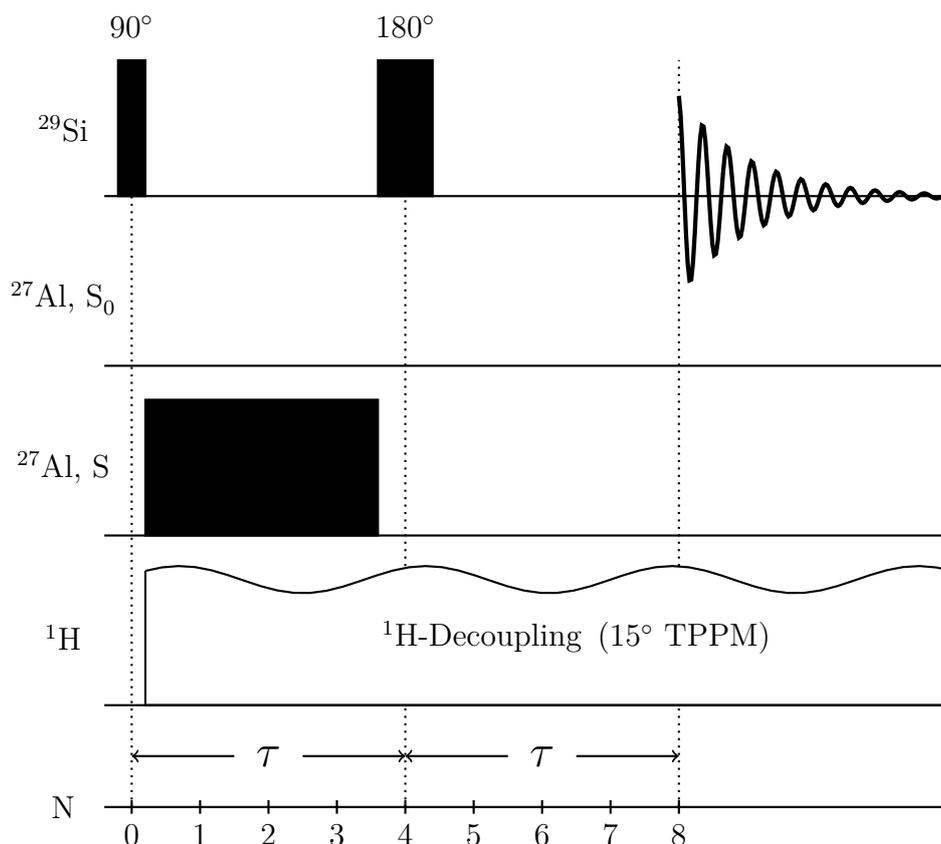


Abbildung 2.11: Pulsschema des $^{29}\text{Si}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR Experiments.

Das Prinzip der TRAPDOR-Methode (*engl.* transfer of population in double resonance) [22, 23] ist der der REDOR-Methode sehr ähnlich. Beide Experimente nutzen das

Wiedereinführen der heteronuklearen, dipolaren Kopplung während des Spin-Echo-Experimentes. Während dies im REDOR-Experiment durch 180° -Pulse gelingt, die für Richtungswechsel der magnetischen Momente sorgen, nutzt TRAPDOR Energieübertragungen über die Zeeman-Niveaus des gekoppelten Quadrupol-Kerns ($I > 1/2$). Dazu wird ein kontinuierlicher Radiofrequenz-Puls („TRAPDOR-Puls“) eingestrahlt, der zu Energieniveau-Übergängen führt und damit die Quadrupol-Frequenzen moduliert. Diese Modulation hat zur Folge, dass die MAS-Technik nicht mehr effektiv die dipolare Kopplung zwischen beobachtetem Kern und Quadrupolkern reduzieren kann. Es verschlechtert sich die Spin-Echo-Formierung bzw. die Signalintensität des beobachteten Kerns und es lassen sich damit Rückschlüsse auf die dipolare Kopplung zwischen den beiden Kernarten in der Probe ziehen.

3 Materialien

Geopolymere bilden sich aus den Verknüpfungen von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern und erzeugen dabei glas- bzw. gelartige alumosilikatische Phasen. Sie ähneln strukturell Zeolithen, verfügen dabei aber über keine Fernordnung. Alumosilikate im Allgemeinen und Zeolithe im Speziellen gehören zur Gruppe der Silikate, die im folgenden Abschnitt 3.1 erläutert werden soll.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Materialien werden in den anschließenden Abschnitten 3.2 bis 3.4 ersten Charakterisierungen unterzogen. Dies betrifft die drei gewählten silikatischen Ausgangsstoffe ebenso wie die hergestellten One-part Geopolymere unter Verwendung von drei verschiedenen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangszusammensetzungen. Es sind Festigkeitsprüfungen, Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie, Röntgendiffraktogramme, Dichte- und Oberflächen-Messungen aufgeführt, um erste Hinweise zur Verwendbarkeit und zum Phasenbestand der Materialien zu finden.

3.1 Einleitung Silikat-Chemie

Siliciumdioxid (SiO_2) kommt in verschiedenen Modifikationen vor, von kristallinem Quarz über Tridymit und Cristobalit bis zu metastabilem Kieselglas [46]. Die Valenzelektronen der Si-Atome sind dabei sp^3 -hybridisiert und bilden vier Bindungen mit Sauerstoff Atomen in tetraedischer Anordnung. Es entstehen dreidimensionale Netzwerke mit unterschiedlichen Bindungswinkeln je nach Modifikation.

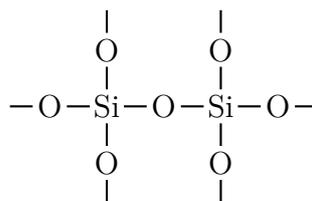


Abbildung 3.1: Strukturmodell von zwei verknüpften SiO_4 -Tetraedern.

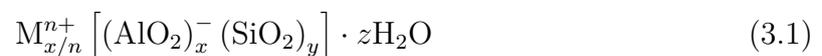
Ortho-Kieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$, auch Monokieselsäure genannt) ist die einfachste Säure des Siliciums und neigt zur Kondensation, wobei die Geschwindigkeit von Konzentration, Temperatur und dem pH-Wert der Lösung abhängt. Bei vollständiger dreidimensionaler Kondensation ist SiO_2 das Endprodukt. Als Zwischenprodukte gelten die Kieselsäuren, die in den meisten Fällen nur als Alkalisalze oder Esterkieselsäuren stabil sind. Große Bedeutung haben die Alkalisalze, Silikate genannt. Sie sind Hauptbestandteil der Erdkruste und werden als technische Produkte vielfältig eingesetzt. Ein Teil der Si-Atome kann durch Al-Atome ersetzt werden, was zum Begriff der Alumosilikate führt.

Werden die Anionen betrachtet, können die Silikate (und Alumosilikate) anhand der Verknüpfung und Anordnung der SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder eingeteilt werden [46]:

- Inselsilikate: $[\text{SiO}_4]^{4-}$, einzelner SiO_4 -Tetraeder, z.B. Zirkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, Nephelin $\text{NaAl}[\text{SiO}_4]$
- Gruppensilikate: $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, zwei über ein O-Atom verbunden SiO_4 -Tetraeder
- Ringsilikate: je nach Anzahl n der Siliciumatome im Ring $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{-2n}$
- Kettensilikate: je nach Anordnung aus $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ - oder $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ -Einheiten, zwischen den Ketten liegen die Kationen
- Schichtsilikate: $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, unendliche zweidimensionale Schichten, z.B. Kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
- Gerüstsilikate: dreidimensionales Netzwerk aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, z.B. Zeolithe

3.1.1 Zeolithe

Als Zeolithe werden kristalline Alumosilikate bezeichnet, die sowohl in der Natur vorkommen als auch synthetisch hergestellt werden können. Sie bestehen aus AlO_4^- - und SiO_4 -Tetraedern, die eine Gerüststruktur mit Poren und Kanälen ausbilden. In diesen Räumen kann Wasser absorbiert werden, welches beim Erhitzen entweicht, ohne die Zeolith-Struktur nennenswert zu verändern. Die hohe Porosität führt zu sehr großen Oberflächeninhalten, was einen Einsatz der Zeolithe als Katalysatoren, Molekularsiebe oder Wasserenthärter ermöglicht. Der anionische Charakter, der durch die dreiwertigen Aluminiumatome entsteht, wird durch Kationen, die sich an der inneren und äußeren Oberfläche befinden, ausgeglichen. Die Zusammensetzung von Zeolithen kann anhand ihrer allgemeinen Summenformel erklärt werden [17]:



- **M** bezeichnet das Kation, meist ein Alkali- oder Erdalkalimetall. Es dient dem Ladungsausgleich der negativ geladenen AlO_4 -Tetraeder und ist nicht in die Struktur eingebaut, sondern lagert sich in den Hohlräumen des Zeoliths an.
- Die Ladung des Kations wird mit **n** bezeichnet und liegt entsprechend bei 1 (Alkalimetalle; Li^+ , Na^+ , K^+) oder 2 (Erdalkalimetalle; Mg^{2+} , Ca^{2+}).
- **z** beschreibt, wieviele Wassermoleküle vom Zeolith aufgenommen wurden und ist abhängig von der Temperatur und der relativer Feuchtigkeit (RH).

- Mit dem Verhältnis x/y wird das molare Verhältnis von Silicium zu Aluminium angegeben und wird als Modul bezeichnet. Aufgrund der Löwenstein-Regel [6], die Al–O–Al-Bindungen ausschließt, ist das Si/Al-Verhältnis immer ≥ 1 .

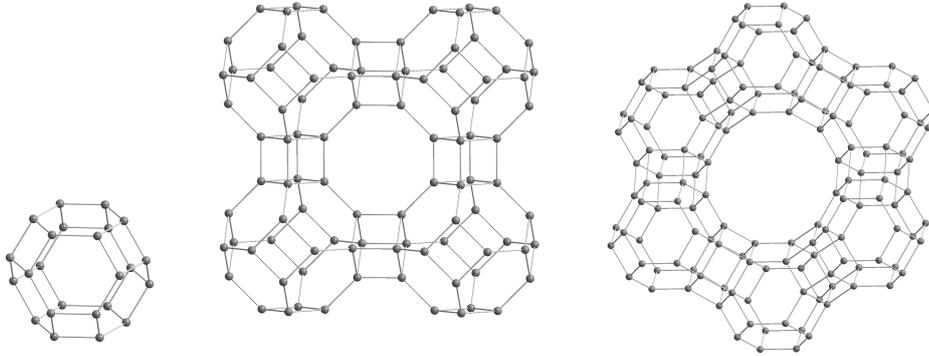


Abbildung 3.2: Strukturen einer Sodalith-Einheit (links), Zeolith Na-A (Mitte) und Faujasith (rechts) sind aus diesen aufgebaut. Die Gitterplätze der Si- oder Al-Atome sind als Kugeln (●) und die Bindungen über Sauerstoffatome als Striche (–) dargestellt.

Sodalith-Käfig

Sodalith ist ein natürlich vorkommendes Mineral, das meist gräulich, aber je nach Fundort und eingeschlossenen Kationen auch weiß, gelb, lila oder rosa erscheint. Die Kristallstruktur bildet sich aus AlO_4^- - und SiO_4 -Tetraedern, die Quadrate und sechseckige Flächen erzeugen. Das entstehende Gerüstsilikat umschließt damit den Sodalith-Käfig. Werden acht Sodalith-Käfige in Würfelform angeordnet, entsteht ein neunter Hohlraum in derselben Form. Dieser wird auch β -Käfig (siehe Abb. 3.2, links) genannt und hat einen Durchmesser von 660 pm.

Zeolith A

Der Zeolith A wird ausschließlich synthetisch gebildet. Die Einheitszelle besteht aus acht Sodalith-Käfigen, die an ihren quadratischen Flächen über Würfel verknüpft sind. Der entstehende Hohlraum wird als α -Käfig (siehe Abb. 3.2, Mitte) bezeichnet und besitzt einen Durchmesser von 1140 pm. Das Si/Al-Verhältnis ist 1 und die Summenformel lautet $\text{Na}_{12}^+ \left[(\text{AlO}_2)_{12}^- (\text{SiO}_2)_{12} \right] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

Dieser Zeolith trägt auch die Namen Linde Typ A (LTA) oder Na-A bzw. 4A. Der Buchstabe A beschreibt hierbei die Struktur, Na das ladungsausgleichende Kation Natrium und 4 die ungefähre Porengröße in Ångström. Finden andere Kationen Verwendung, lautet der Name Zeolith K-A bzw. 3A für Kalium oder Zeolith Ca-A bzw. 5A für Calcium.

Während der Erhärtung der One-part Geopolymer-Pasten kam es für zwei Silikatquellen zur Bildung des Zeoliths Na-A (vgl. Abschnitt 3.3.1). Für Vergleichsmessungen wurde ein kommerzieller Zeolith Na-A (Henkel KGaA, Düsseldorf) eingesetzt [47].

Faujasith-ähnliche Zeolithe

Faujasithe sind natürliche Minerale, deren Struktur durch eine Gruppe von synthetisierten Zeolithen reproduziert wird, diese werden als Faujasith-ähnliche Zeolithe (Strukturtyp FAU) bezeichnet. Die Einheitszelle besteht aus acht Sodalith-Käfigen, die an den sechseckigen Flächen über hexagonale Prismen verknüpft sind. Der eingeschlossene Hohlraum heißt Superkäfig (siehe Abb. 3.2, rechts) und misst einen Durchmesser von 1270 pm. Je nach Si/Al-Verhältnis und Kation können vielfältige Faujasith-ähnliche Zeolithe hergestellt werden. Die isotypen Strukturen werden dabei wie folgt bezeichnet:

- LSX: $1 \leq \text{Si/Al} < 1,1$ – *engl.* low-silica X
- X: $1,1 \leq \text{Si/Al} < 1,5$ – z.B. $\text{Na}_{43}^+ \left[(\text{AlO}_2)_{43}^- (\text{SiO}_2)_{53} \right] \cdot 132\text{H}_2\text{O}$
- Y: $1,5 \leq \text{Si/Al} < 3$ – z.B. $\text{Na}_{28}^+ \left[(\text{AlO}_2)_{28}^- (\text{SiO}_2)_{68} \right] \cdot 125\text{H}_2\text{O}$
- USY: $3 \leq \text{Si/Al}$ – *engl.* ultra-stable Y (wird durch Dealuminierung erzeugt)

In dieser Arbeit (siehe Abs. 4.6.1) sind Na-X und Na-Y eingesetzt worden. Beide wurden bei Union Carbide (Tarrytown, N. Y., USA) erworben und im Labor von Prof. Dr. Michael Hunger (Universität Stuttgart, Institut für technische Chemie, Stuttgart) vollständig hydratisiert. Dafür wurden sie für mindestens 16 Stunden im Exsikkator dem Dampf von gesättigter Aluminiumnitrat-Lösung ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ausgesetzt [48].

3.1.2 $Q^n(m\text{Al})$ -Nomenklatur

Die in Abschnitt 3.1 genannten Silikat-Anionen konnten schon in den 1920er Jahren von H.L. Bragg mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden [49]. Mit dem Vorteil, dass auch amorphe Phasen klassifiziert werden können, eignet sich speziell die ^{29}Si MAS NMR zur Untersuchung von Silikaten und Alumosilikaten. Die chemische Verschiebung der Signale spiegelt dabei die lokale Umgebung der SiO_4 -Tetraeder wider. Zwei Faktoren beeinflussen hierbei die Signalposition.

Der erste ist die Einflussgröße n , diese quantifiziert die Anzahl der Si–O–Si-Bindungen und schließt damit terminale Si–O[−]- oder Si–O–H-Verknüpfungen aus:



Die fünf resultierenden Q^n -Einheiten ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) sind jeweils etwa 10 ppm im Spektrum verschoben, beginnend mit den Inselsilikaten Q^0 bei ca. -65 ppm bis zu voll polymerisiertem Siliciumdioxid bei ca. -110 ppm (Q^4).

Der zweite Faktor ist die Größe m , diese charakterisiert den Grad der Substitution von Si- durch Al-Atome. Jede Si–O–Al-Bindung, die eine Si–O–Si-Bindung ersetzt, führt zu einer Niedrigfeld-Verschiebung von ca. 5 ppm.



Die unterschiedlichen $Q^n(mAl)$ -Einheiten ($n, m = 0, 1, 2, 3, 4$) decken eine großen Bandbreite an Signalpositionen ab, die in Abbildung 3.3 dargestellt sind. Diese Übersicht war schon Anfang der 1980er Jahre weitestgehend bekannt und wurde durch Untersuchungen an natürlichen und synthetisierten Materialien gewonnen [50–53]. Oftmals werden in der Literatur T–O–T-Bindungen erwähnt. T entspricht dabei entweder einem Si- oder einem Al-Atom. Diese Schreibweise eignet sich gut, um beispielsweise Bindungen oder Gitterplätze unabhängig vom verwendeten Material zu beschreiben.

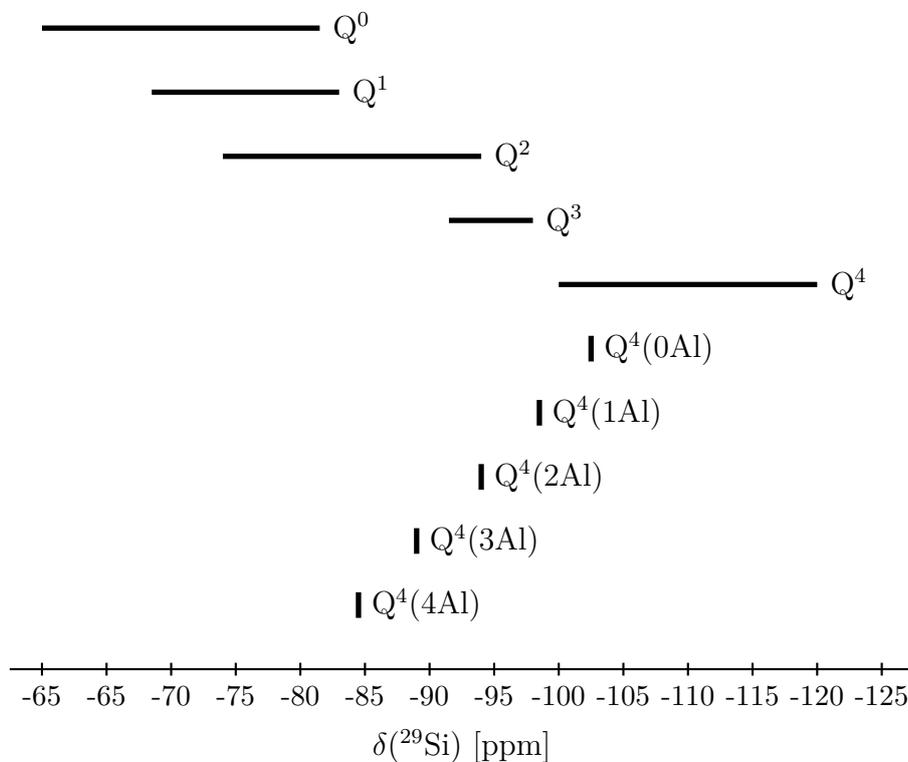


Abbildung 3.3: Chemische Verschiebungen von Q^n -Einheiten in natürlichen Mineralien und synthetischen Festkörpern nach Mägi et al. [53] sowie die $Q^4(mAl)$ -Signalpositionen für den Zeolith Na-X.

3.1.3 ^{29}Si MAS NMR-Untersuchungen an Zeolithen

Die Aufzeichnung eines ^{29}Si MAS NMR-Spektrums hat sich als sichere Methode erwiesen, um das Si/Al-Verhältnis einer Vielzahl von Zeolithen zu bestimmen. Für die hier verwendeten Zeolithe Na-X und Na-Y sowie für den kommerziellen Zeolith Na-A sind in Abbildung 3.4 deren ^{29}Si MAS NMR-Spektren gezeigt.

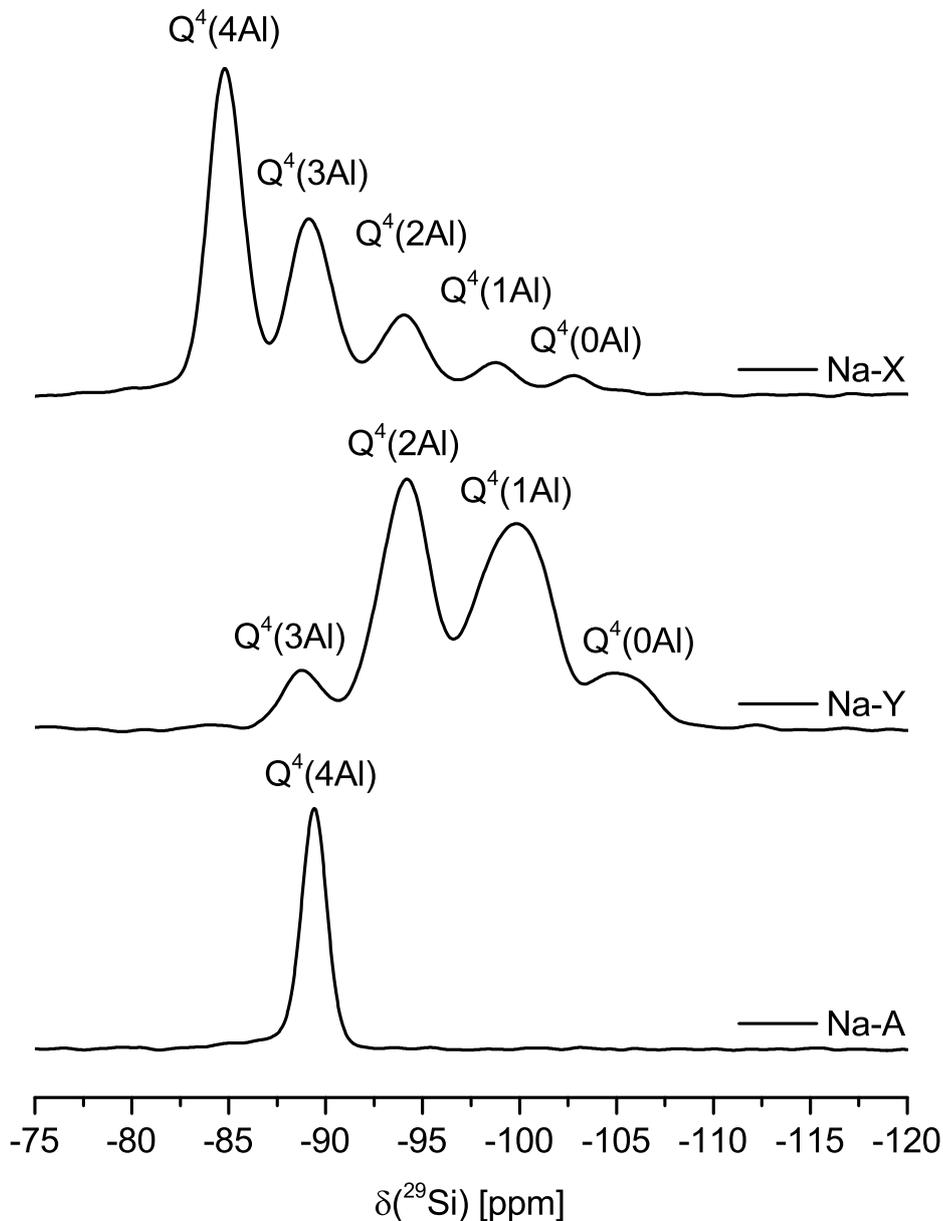


Abbildung 3.4: ^{29}Si MAS NMR-Spektren der Zeolithe Na-X, Na-Y und Na-A. Das $\text{Q}^4(4\text{Al})$ -Signal von Na-A liegt gegenüber Na-X um die -5 ppm weiter in Richtung Hochfeld.

Engelhardt et al. führten 1981 die folgende Formel ein, mit der aus den integrierten Signalintensität der $Q^4(mAl)$ -Signale das Si/Al-Verhältnis des jeweiligen Zeoliths errechnet werden kann [51]:

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_{m=0}^4 I_{\text{Si}(m\text{Al})}}{\sum_{m=0}^4 m/4 \cdot I_{\text{Si}(m\text{Al})}} \quad (3.4)$$

Dabei werden die Si-Atome als Summe aller Signalintensitäten gezählt und jedes benachbarte Al-Atom jeweils als 1/4. Diese Gleichung erfordert zwei essentielle Voraussetzungen:

1. Es gilt die Löwenstein-Regel [6]. Somit existieren Si–O–Si- und Si–O–Al-, jedoch keine Al–O–Al-Verknüpfungen. Diese wären im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum nicht sichtbar.
2. Die Wiederholzeit zwischen den NMR-Messungen ist ausreichend lang ($\geq 5 \cdot T_1$) [28, 29], so dass die Probe vor der Messung entsprechend relaxieren kann. Andernfalls hätten die Signale mit langen longitudinalen Relaxationszeiten (T_1 , siehe Abs. 2.4) verringerte Intensitäten im Verhältnis zu den Signalen mit kürzeren T_1 -Zeiten.

Es ergeben sich damit Si/Al-Verhältnisse von 1,3 für den Zeolith Na-X und 2,7 für Na-Y. Im Zeolith Na-A beträgt das Si/Al-Verhältnis 1, d.h. jedes Si-Atom hat vier benachbarte Al-Atome und jedes Al-Atom ist von vier Si-Atomen umgeben. Dies entspricht der $Q^4(4Al)$ -Einheit. Trotzdem erscheint das Signal nicht um die -85 ppm wie bei Zeolith Na-X sondern bei ca. $-89,5$ ppm.

Dieses Phänomen führte zu Beginn der NMR-Untersuchungen an Zeolithen in den frühen 1980er Jahren zu der Annahme, dass es sich um eine $Q^4(3Al)$ -Einheit handeln würde [54], was eine Verletzung der Löwenstein-Regel zur Folge hätte. Untersuchungen an ZK-4-Zeolithen, die dieselbe Struktur mit Si/Al-Verhältnissen größer 1 aufweisen, konnten diesen Widerspruch auflösen [55, 56]. Später konnte gezeigt werden, dass die Bindungswinkel in X/Y- und A-Zeolithen unterschiedlich sind und zu diesen widersprüchlichen chemischen Verschiebungen in den ^{29}Si MAS NMR-Spektren führten. Heute ist bekannt, dass die chemische Verschiebung jeder $Q^4(mAl)$ -Einheit proportional zum T–O–T-Bindungswinkel (T entspricht dabei einem Si- oder Al-Atom) verläuft [57]. Engelhardt und Michel beschreiben die sogenannte „Zeolith-A-Debatte“ ausführlicher [17].

3.1.4 q^n -Nomenklatur für Aluminium

Ähnlich wie die $Q^n(mAl)$ -Schreibweise für Charakterisierungen der Umgebung von SiO_4 -Tetraedern, existiert eine Nomenklatur für Aluminium. Diese ist jedoch weniger verbreitet, da die Quadrupol-Wechselwirkung die Signalanalyse erschwert. Jeder AlO_4 -Tetraeder kann in Alumosilikaten aufgrund der Löwensteinregel von n Si-Atomen oder von $4 - n$ terminalen Endgruppen umgeben sein.



Dabei führt jede terminale Al–O–H-Gruppe zu einer Verschiebung von ca. 5 ppm ins Niedrigfeld, wie beispielsweise von Müller et al. und Harris et al. für Alumosilikat-Lösungen gezeigt [58, 59]. Zusätzlich zu den vierfach Koordinierungen (AlO_4) existieren für Aluminium auch fünffach (AlO_5) und sechsfach (AlO_6) koordinierte Spezies. Zusammenfassend sind mögliche Aluminium-Einheiten in Abbildung 3.5 gezeigt.

Chemische Verschiebungen für die wichtigen und häufig auftretenden Schicht- (q^3) und Gerüst-Alumosilikate (q^4) finden sich in Lippmaa et al. [60]. Die Bandbreite an Signalpositionen hängt mit den jeweiligen Bindungswinkeln (Al–O–Si) zusammen und ist in letztgenanntem Artikel determiniert.

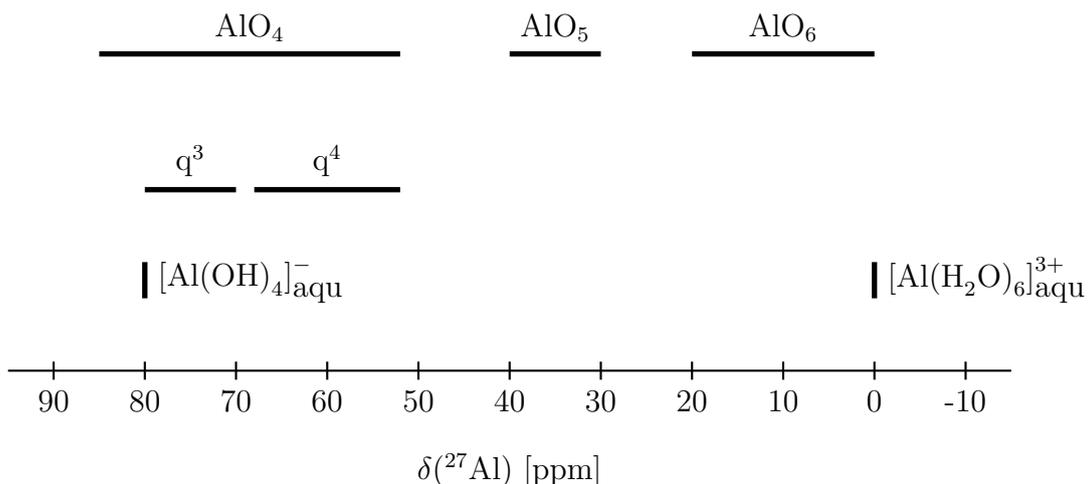


Abbildung 3.5: Chemische Verschiebungen für tetraedisch (AlO_4), pentaedrisch (AlO_5) und oktaedrisch (AlO_6) koordiniertes Aluminium. Beispiele für AlO_4 -Verbindungen sind Schicht- (q^3) und Gerüst-Alumosilikate (q^4) in Festkörpern oder Aluminiumhydroxid-Lösung (q^0 , $[Al(OH)_4]^-$). Ein häufig verwendeter ^{27}Al -NMR-Standard ist $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ in Aluminium-Nitrat-Lösung bei 0,0 ppm.

3.2 Einführung Geopolymere

Der Begriff Geopolymer wurde ursprünglich von Joseph Davidovits für die Syntheseprodukte von festen Alumosilikaten, wie Metakaolin, mit alkalischen Lösungen entwickelt [1]. In der selben Zeit, jedoch unabhängig voneinander, wurde in der Ukraine durch Pavel V. Krivenko an *alkaline cements* gearbeitet [61], was zum Einsatz von *alkali activated cements* (AAC) beim Bau von vielen Gebäuden und Infrastrukturprojekten führte. Auch andere Arbeitsgruppen wie die von Hubert Rahier in Belgien [62] oder Silverstrim in den USA [63] arbeiteten in dem Feld. Eine einheitliche Theorie fehlte jedoch zu dieser Zeit, was zu den unterschiedlichen Ansätzen und Begriffen führte (*soil silicates, geopolymers, alkaline cements, AAC, chemically bonded cements/ceramics, etc*).

Mit dem Ende des Kalten Krieges, sowie der Begriffsfindung, Patenten und vielen Artikeln konnte das Feld neu geöffnet und mit der klassischen Sol-Gel-Theorie [64] verknüpft werden. Hohe Aufmerksamkeit wurde seitdem auf die Nutzbarmachung von industriellen Reststoffen, wie Flugaschen oder Hochofenschlacken, als (Alumo-)Silikatquellen gelegt. Die Zusammensetzung letzterer ist jedoch weitaus unregelmäßiger als die von Metakaolin und erfordert deshalb stets Anpassungen des Herstellungsprozesses. Neben der Alternative für herkömmlichen Portlandzement (OPC, *engl.* ordinary Portland cement) [1, 3, 65] hat sich die Bandbreite von möglichen Anwendungen der Geopolymer-Technologie vervielfacht. Die Ausgangszusammensetzung und die Synthese von Geopolymeren ähnelt der von Zeolithen. Unter bestimmten Herstellungsbedingungen kommt es dabei zur Kristallation und es entstehen Geopolymer-Zeolith-Komposite [9, 66]. Diese geben zeolithisches Wasser unter dem Einfluss von hohen Temperaturen ab und wirken somit wärmeisolierend [67]. Diese Eigenschaft kann für den Einsatz als Brandschutzbeschichtungen und -mörtel [1, 68–71] genutzt werden. Geopolymer-Zeolith-Komposite können außerdem als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Nephelin-Keramiken genutzt werden [72–74].

3.2.1 Einsatz in Australien

Die Forschung in Australien nimmt seit den 1990er Jahren in gewissem Maße eine Vorreiterrolle bei der modernen Benutzung von Geopolymer-Materialien ein. Gab es bis dahin Normen und Vorschriften für die Herstellung und Nutzung von Zementmaterialien praktisch nur für herkömmliche Portlandzemente, konnten 2013 vergleichbare Standards für Geopolymer-Materialien entwickelt werden. Dazu entstand ein Technisches Komitee der Reunion Internationale des Laboratoires et Experts des Materiaux (RILEM 224-AAM: *Alkali Activated Materials* [75]) unter dem Vorsitz von Jannie S.J. van Deventer. Selbiger gründete auch die *Zeobond Group* (www.zeobond.com), welche

die Geopolymer-Technologie als *E-CreteTM* für Fertigbau-Elemente einsetzt. Eine zweite Firma in Australien (*Wagners*, www.wagner.com.au) hat mit ihrem Geopolymer-Produkt – dem *Earth Friendly Concrete (EFC)* – sehr interessante Projekte umsetzen können. Dazu zählen das Rollfeld und Teile des Terminals des *Brisbane West Wellcamp* Flughafens und die Deckplatten des *Global Change Instituts* der Universität Queensland. Mit diesen Firmen existieren in Australien bereits kommerzielle Lösungen für Rohrleitungen, Gehwegplatten, Bahnschwellen und anderen Applikationen aus Geopolymeren [76].

3.2.2 One-part Formulierung

Im klassischen Verfahren zur Herstellung von Geopolymeren wird eine reine Alumosilikatquelle durch die Zugabe von Alkalihydroxidlösungen bzw. Alkalisilikatlösungen (flüssige Wassergläser) „aktiviert“. Ein neuartiger Ansatz, der als *one-part*-Formulierung bezeichnet wird, wurde in den letzten Jahren entwickelt [7, 77–80]. Hierbei wird ein vornehmlich siliciumreicher Feststoff mit Aluminium- und Alkaliquellen (hier Natriumaluminat) in fester Form gemischt und lediglich durch die Zugabe von Wasser „aktiviert“. Dieses Verfahren wird daher alternativ auch als *just-add-water*-Verfahren bezeichnet.

Den entscheidenden Vorteil dieses Verfahrens stellt der Wegfall von stark ätzenden Hydroxidlösungen bzw. flüssigen Wassergläsern und der damit verbundene sicherere Umgang dar. Die Akzeptanz für einen kommerziellen Einsatz im Fertigteilwerk oder auf einer Baustelle könnte damit deutlich steigen [7, 8]. Alle in dieser Arbeit untersuchten Geopolymere wurden nach dem *one-part*-Verfahren hergestellt. Der besseren Lesbarkeit halber werden sie dennoch oft als Geopolymere und nicht etwa als One-part Geopolymere bezeichnet.

3.3 Ausgangsmaterialien

In dieser Arbeit werden drei verschiedene Silikatquellen als Ausgangsstoffe für die One-part Geopolymer-Synthese verwendet. Die chemischen Kompositionen, bestimmt durch die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES; *engl.* inductively coupled plasma optical emission spectroscopy), sind in Tabelle 3.1 aufgelistet [79, 81].

Microsilica (MS) ist ein kommerzielles Produkt (RW-Füller, RW silicium GmbH, Pocking, Deutschland) und hat einen SiO₂-Anteil von mehr als 95%. Ähnlich wie Metakolin für herkömmliche Geopolymere soll diese amorphe Kieselsäure als eine Referenzsubstanz mit möglichst wenigen Verunreinigungen dienen. Der Nachteil besteht in

Tabelle 3.1: Bestandteile der Silikaquellen in Gewichtsprozent. Der Glühverlust wird als LOI (*engl.* loss on ignition) bezeichnet.

Bestandteil	Microsilica (MS) [Gew.-%]	Filtrerrückstand (CR) [Gew.-%]	Reisschalenasche (RHA) [Gew.-%]	Natriumaluminat (NaAlO ₂) [Gew.-%]
SiO ₂	95,16	84,23	88,49	0,61
Al ₂ O ₃	0,17	4,18	0,58	60,85
Fe ₂ O ₃	0,04	0,43	0,31	0,06
TiO ₂	<0,01	0,06	0,03	–
CaO	1,71	2,97	1,00	0,26
MgO	0,28	0,17	0,88	0,02
Na ₂ O	0,19	0,22	0,24	36,07
K ₂ O	0,65	0,03	2,91	0,03
SO ₃	0,25	0,16	0,54	0,16
Cl ⁻	–	1,36	–	–
P ₂ O ₅	–	–	1,83	–
LOI	1,12	5,08	2,48	1,73

einem vergleichsweise hohen Preis, mit dem sich ein kommerzieller Einsatz eines Geopolymer-Endproduktes kostenintensiv und damit weniger attraktiv darstellen würde.

Der siliciumreiche Filtrerrückstand (CR) wurde bei der thermischen Verwertung der Abfälle einer Chlorsilan-Herstellung gewonnen [82]. Da es sich hierbei um ein Abfallprodukt handelt, kann diese Silikatquelle kostengünstig und ressourcenschonend verwendet werden. Dem steht der Nachteil einer verhältnismäßig kleinen globalen Menge gegenüber. Für ein Massenprodukt wie Zement ist eine größere verfügbare Menge von Vorteil. In dieser Arbeit soll die Silikatquelle mit dem Ziel eingesetzt werden, den Einfluss von Verunreinigungen (Al₂O₃, CaO, Cl⁻) auf das Geopolymer-Reaktionsprodukt zu untersuchen.

Mit der Reisschalenasche (RHA, *engl.* rice husk ash) wird daher eine weitere Silikatquelle untersucht [81], die in großen Mengen zur Verfügung steht. Nach der Trennung des Reiskorns von der Reispflanze bleibt die Pflanze ungenutzt auf dem Feld zurück oder wird dort verbrannt. Gerade in China, mit einer Vielzahl von Reisanbauflächen und einem großem Bedarf an Zement, könnte die Nutzung vielversprechende Synergieeffekte hervorrufen¹. Die Nutzung der Zuckerrohrpflanze hätte in Brasilien ein ähnliches Potential für die Geopolymer-Herstellung [83–85]. Die hier verwendeten Reisschalen stammen aus Tansania und wurden für 90 min bei 650 °C kalziniert.

In dieser Arbeit wurde sich für Natrium als Alkali-Ion entschieden. Für Natrium spricht, dass es kostengünstiger als die anderen Alkalimetalle wie z.B. Kalium ist. Auf die Nutzung von Calcium wird bewusst verzichtet, da die Herstellung die Verbrennung von Calciumcarbonat erfordert und somit CO₂ freisetzt. Die chemische Analyse des

¹Reisanbau findet auch in Europa statt, z.B. in Spanien.

hier verwendeten Natriumaluminats (NaAlO_2 , Sigma Aldrich, *technical grade*) ist ebenfalls in Tabelle 3.1 dargestellt und zeigt ein nahezu stöchiometrisches Na/Al-Verhältnis von 0.98 mol/mol bei kleinen Mengen an Natrit und Natriumaluminat-Hydrat ($\text{NaAlO}_2 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$).

3.3.1 XRD-Untersuchungen

Röntgendiffraktometrie-Aufnahmen (XRD, *engl.* X-ray diffraction) der Ausgangsmaterialien in Abbildung 3.6 zeigen für die drei Silikatquellen sehr ähnliche Eigenschaften. Es sind größtenteils amorphe Proben, die ein sehr breites Signal ("Buckel", *engl.* hump) um ca. $22^\circ 2\theta$ und kleinere kristalline Einschlüsse zeigen. Demnach findet sich Siliciumcarbid in Microsilica, Calcit und Quarz im Filtrerrückstand sowie Quarz und Kalium-Magnesium-Phosphat in der Reisschalenasche. Das Natriumaluminat zeigt etwas Natrit und Natriumaluminat-Hydrat.

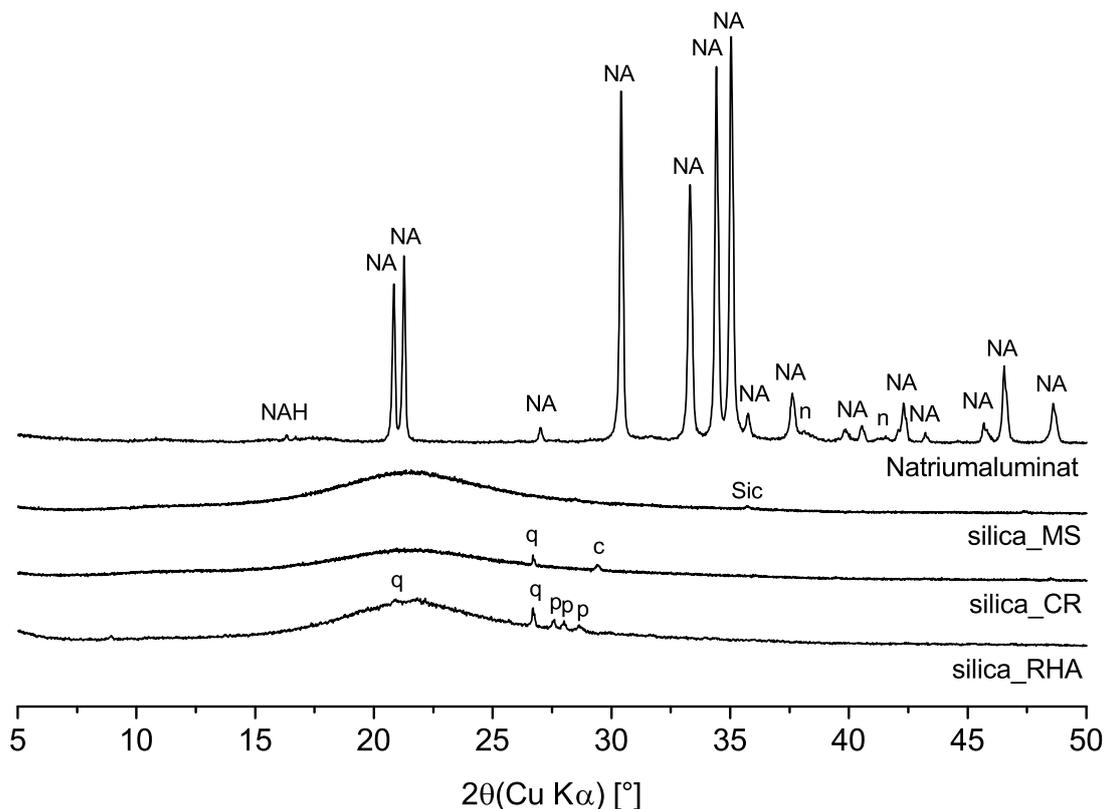


Abbildung 3.6: Röntgendiffraktogramme der Ausgangsmaterialien der One-part Geopolymer-Herstellung. Natriumaluminat dient als Aluminium- und Natriumquelle. Microsilica (silica_MS), der Filtrerrückstand aus einer Chlorsilan-Herstellung (silica_CR) und die Reisschalenasche (silica_RHA) als Silikatquelle. Kristalline Komponenten sind Natriumaluminat (NA), Natriumaluminat-Hydrat (NAH), Natrit (n), Siliciumcarbid (Sic), Calcit (c), Quarz (q) und Kalium-Magnesium-Phosphat (p).

3.3.2 ^{29}Si MAS NMR

Die drei Silikatquellen wurden anschließend mittels ^{29}Si MAS NMR untersucht. Die Wiederholzeit betrug dabei 180 s und mindestens 128 Akkumulationen wurden durchgeführt. Die in Abbildung 3.7 gezeigten Spektren sind mit ihren breiten Signalen bei ca. -110 ppm sehr ähnlich. Der Vergleich mit Abbildung 3.3 kann nachweisen, dass es sich dabei um Q^4 -Signale bzw. Siliciumdioxid (SiO_2) handelt.

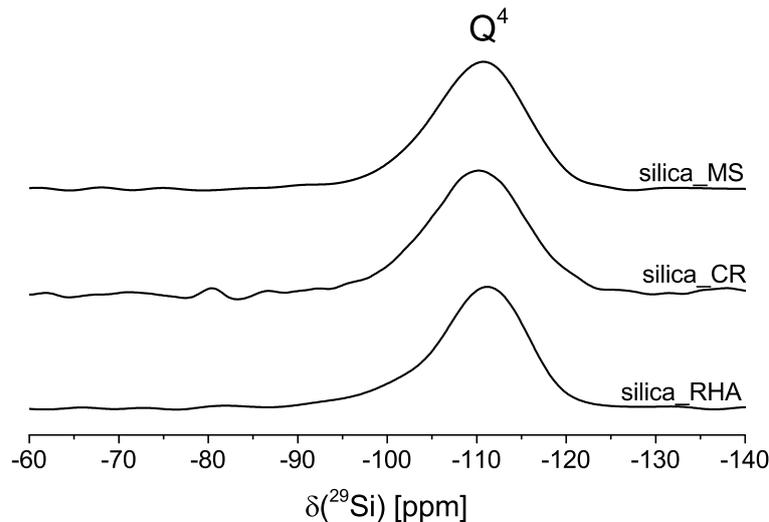


Abbildung 3.7: ^{29}Si MAS NMR-Spektren der drei Silikatquellen Microsilica (silica_MS), des Filtrerrückstandes (silica_CR) und der Reisschalenasche (silica_RHA).

3.3.3 SEM-Aufnahmen

Am Fachbereich 6.6 „Nano-Tribologie und Nanostrukturierung“ der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) sind die drei Silikatquellen durch Christiane Weimann mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM, *engl.* scanning electron microscope) aufgenommen worden (siehe Abb. 3.8). Die Partikel der Reisschalenasche sind demnach flächiger bzw. scharfkantiger als die sphärischen Partikel und deren Agglomerate des Microsilicas oder des Filtrerrückstandes.



Abbildung 3.8: SEM-Aufnahmen der Silikatquellen Microsilica (links), des Filtrerrückstandes (Mitte) und der Reisschalenasche (rechts).

3.3.4 Dichte und Oberflächenmessungen

Ergänzend zu den SEM-Aufnahmen sind durch Carsten Prinz und Annett Zimathies (Fachbereich 1.3 „Strukturanalytik“, BAM) Porenstrukturdaten für die drei Silikatquellen ermittelt worden. Die Dichte beträgt nach der Helium-Pyknometrie für alle drei Materialien $(2,259 \pm 0,005) \text{ g/cm}^3$. Unterschiede konnten jedoch durch Gasadsorption mit Stickstoff bei 77 Kelvin bestimmt werden. In Abbildung 3.9 sind dazu die Isothermen dargestellt.

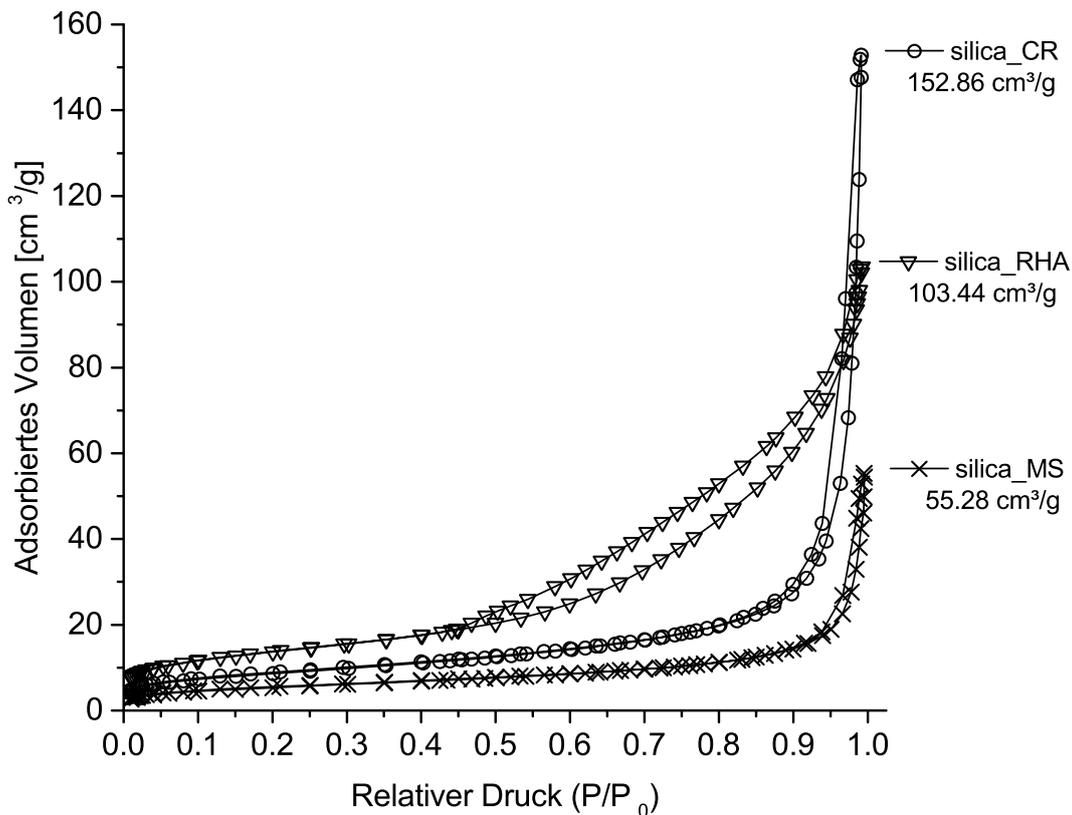


Abbildung 3.9: Isothermen der Gasadsorption und -desorption an Microsilica (silica_MS), dem Filtrerrückstand (silica_CR) und der Reisschalenasche (silica_RHA). Angegeben ist jeweils das Gesamtporenvolumen.

Das Gesamtporenvolumen ist für den Filtrerrückstand am größten, gefolgt von der Reisschalenasche und Microsilica. Die Isotherme der Reisschalenasche zeigt als einzige ein Hysterese-Verhalten auf, das auf poröse Partikel schließen lässt. Aus den Isothermen wurde zusätzlich die spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren (benannt nach Brunauer, Emmett und Teller [86]) ermittelt, in einem relativen Druckbereich (p/p_0) von 0,04 bis 0,22 mit fünf Messpunkten. Aus den Parametern des Ordinatenabschnittes (b) und des Anstieges (m) kann damit die Monoschichtkapazität ($n_m = 1/(b + m)$) und die BET-Korrelationskonstante ($C = 1 + (m/b)$) berechnet werden. Die gesuchten

spezifischen Oberflächen (a_s) der Silikatquellen ergeben sich schließlich aus dem jeweiligen Produkt von Monoschichtkapazität (n_m), der Avogadro-Konstante (N_A) und dem Platzbedarf des Stickstoffmoleküls (a_{mN_2}) mit $0,162 \text{ nm}^2$.

$$a_s = N_A \cdot a_{mN_2} \cdot n_m \quad (3.6)$$

Die Reisschalenasche erreicht eine spezifische Oberfläche von $(49,55 \pm 0,10) \text{ m}^2/\text{g}$. Die Oberflächen der unporösen Silikatquellen fallen mit $(32,25 \pm 0,06) \text{ m}^2/\text{g}$ (Filtrerrückstand) bzw. $(20,11 \pm 0,04) \text{ m}^2/\text{g}$ (Microsilica) dagegen kleiner aus [74].

Als weiteren Kennwert aus den Isothermen wurde mit Hilfe des BJH-Modells (benannt nach Barrett, Joyner und Halenda [87]) die Porengrößenverteilung aus der Desorptionskurve bestimmt. Für Microsilica beträgt die häufigste Porenweite $146,0 \text{ nm}$, für den Filtrerrückstand $79,7 \text{ nm}$ und für die Reisschalenasche $5,7 \text{ nm}$. Die Poren der Reisschalenasche sind demnach deutlich kleiner, können das Hystereseverhalten und damit die Porosität erklären.

3.4 Herstellung der Prüfkörper

Die Synthesen und XRD-Untersuchungen der Geopolymere wurden durch Patrick Sturm vom Fachbereich 7.4 „Baustofftechnologie“ der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung durchgeführt. Dafür wurde die jeweilige Silikatquelle mit dem Natriumaluminat nach einem vorgegebenen Verhältnis vermengt, wobei sich das gewählte Mischungsverhältnis nach drei Grundüberlegungen ausrichtete:

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2$: Entspricht einem sehr klein gewählten Si/Al-Verhältnis von 1. Nach der Löwensteinregel treten in Alumosilikaten erst für kleinere Si/Al-Verhältnisse reine Al–O–Al-Bindungen auf [6].
- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 3, 5$: Dieses Verhältnis ist ein Standard-Wert für die Geopolymer-Synthese [1] und soll hier für One-part Geopolymere untersucht werden.
- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 6$: Ein hoch gewählter Siliciumanteil soll den Herstellungsprozess unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten untersuchen sowie den Einfluss des $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses besser beleuchten.

Durch die Zugabe von Wasser bei einem Wasser-zu-Feststoff-Verhältnis von 0,5 wird der Geopolymerisations-Prozess „aktiviert“. An dieser Stelle wäre das Mischen mit einem einfachen Spatel möglich, für möglichst gute Probenhomogenität und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde sich für einen Zentrifugalmixer (ARV-310, THINKY,

Tokyo, Japan) entschieden. Das Anmischen erfolgte damit bei einer Frequenz von 1750 Umdrehungen pro Minute für 3 Minuten.

Anschließend wurden die Pasten mittels Spatel in die $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ großen Schalungen aus Silikon-Kautschuk gefüllt und unter der Temperatur T und mindestens 80% relativer Luftfeuchtigkeit (RH, *engl.* relative humidity) im Klimaschrank erhärtet. Die tatsächliche Zusammensetzung der Geopolymer-Pasten findet sich in Tabelle 3.2. Die Erhärtungsdauer betrug je nach Vorgabe zwischen einem Tag und sieben Tagen. Nach dem Erhärtungsvorgang wurden die Prüfkörper auf Raumtemperatur abgekühlt und aus den Schalungen entnommen.

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung (oben) und molare Verhältnisse (unten) der Geopolymer-Pasten.

Geopolymer-Paste	SiO ₂ [Gew. %]	Al ₂ O ₃ [Gew. %]	Na ₂ O [Gew. %]	H ₂ O [Gew. %]
MS_2	26,20	23,86	14,17	34,25
MS_3.5	35,58	17,88	10,63	34,21
MS_6	42,49	13,47	8,03	34,17
CR_2	25,01	23,74	13,40	34,17
CR_3.5	33,37	18,12	9,85	34,10
CR_6	40,97	13,00	6,61	34,04
RHA_3.5	34,46	16,76	10,17	35,03

Geopolymer-Paste	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ [mol/mol]	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ [mol/mol]	H ₂ O/Al ₂ O ₃ [mol/mol]	H ₂ O/Na ₂ O [mol/mol]
MS_2	1,86	0,98	8,12	8,32
MS_3.5	3,38	0,98	10,83	11,07
MS_6	5,35	0,98	14,36	14,65
CR_2	1,79	0,93	8,15	8,77
CR_3.5	3,13	0,89	10,65	11,92
CR_6	5,35	0,84	14,82	17,72
RHA_3.5	3,48	1,00	11,81	11,85

3.4.1 XRD-Untersuchungen

In Abbildung 3.10 werden die Diffraktogramme für die aus Natriumaluminat und Microsilica [79] hergestellten Geopolymere mit einem SiO₂/Al₂O₃-Ausgangsverhältnis von 3,5 und Erhärtungszeiträumen von 1 Tag, 3 Tagen und 7 Tagen gezeigt. Die Länge des Erhärtungszeitraumes hat demnach keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktionsprodukte. Dies ist ebenso für Geopolymere aus Filtrerrückstand und Reisschalenasche sowie bei SiO₂/Al₂O₃-Ausgangsverhältnissen von 2 und 6 gültig (Diffraktogramme nicht

gezeigt). Im Folgenden werden daher nur noch die One-part Geopolymere betrachtet, die für einen Tag im Klimaschrank bei 80 °C und 80% RH erhärteten.

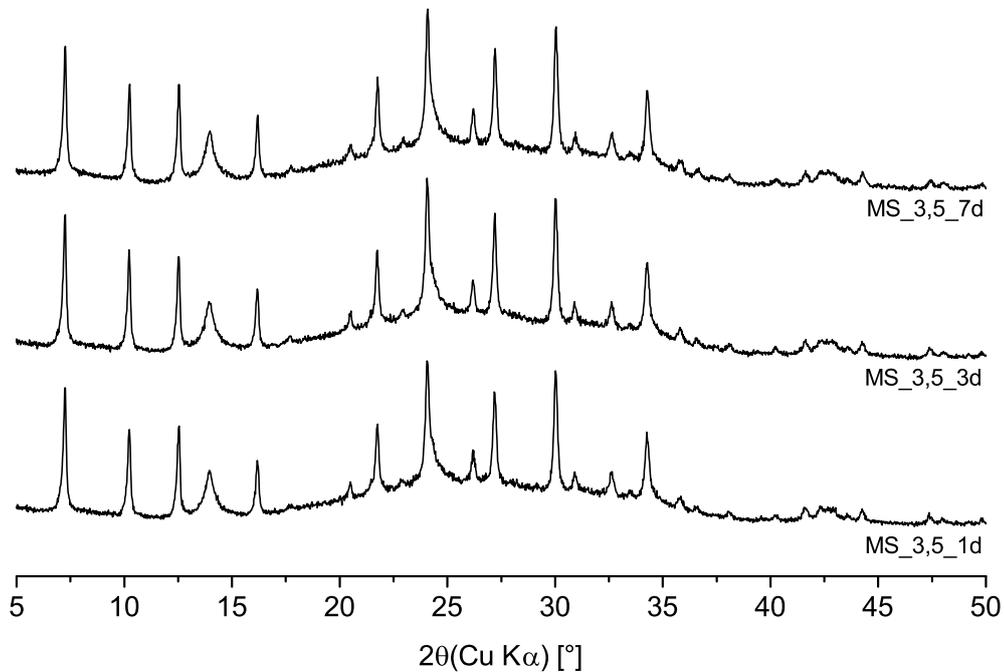


Abbildung 3.10: Für One-part Geopolymere aus Microsilica mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangsverhältnis von 3,5 werden Röntgendiffraktogramme gezeigt. Der Erhärungszeitraum von 1 Tag, 3 Tagen oder 7 Tagen hat keinen Einfluss auf die Reaktionsprodukte.

Abbildung 3.11 zeigt, dass es für auf MS und CR basierende Geopolymere immer zur Bildung von kristallinen Endprodukten (Zeolith Na-A; Hydrosodalith nur für MS-Geopolymere) kommt. Die verschiedenen gewählten $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangsverhältnisse bestimmen dabei lediglich deren Menge. Diese Materialien werden daher auch Geopolymer-Zeolith-Komposite genannt. Das von den reinen Silikatquellen bekannte, breite Untergrund-Signal bei ca. $22^\circ 2\theta$ verschiebt sich durch die Geopolymerisation hin zu größeren Werten, was den Übergang des amorphen Siliciumdioxids zu alumosilikatischen Phasen charakterisiert [66]. Bei Proben mit hohem Siliciumanteil (MS_6_1d und CR_6_1d) ist diese Verschiebung weniger ausgeprägt, was auf nicht reagiertes Siliciumdioxid schließen lässt. Für die aus Reisschalenasche hergestellten Geopolymere bildet sich neben den kristallinen Einschlüssen der Ausgangsstoffe lediglich eine kleine Menge an Thermonatrit. Wieso es in den Geopolymeren zu dieser unterschiedlichen Bildung von Kristallphasen kommt, soll im Laufe dieser Arbeit diskutiert werden.

3.4.2 Festigkeitsprüfungen

Die Festigkeit ist eines der entscheidenden Merkmale für Bindemittel. Für herkömmliche Portlandzemente sind diese in der Europäischen Norm EN 197 geregelt. Je nach Festigkeitsklasse müssen Mörtel-Druckfestigkeiten von 32,5 MPa, 42,5 MPa oder 52,5 MPa nach einer Erhärtungsdauer von 28 Tagen erreicht werden. Der Erhärtungsprozess ist danach jedoch nicht abgeschlossen und kann noch Jahrzehnte fort dauern.

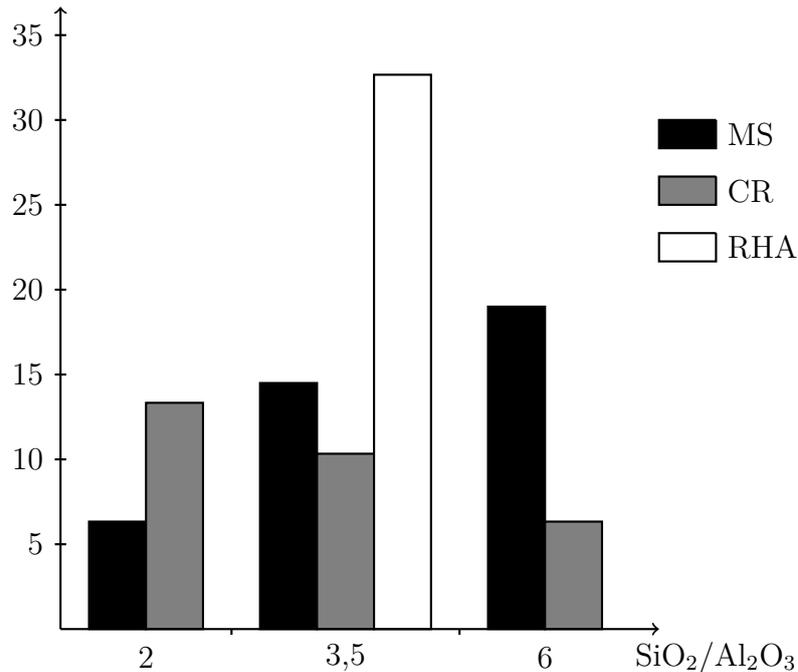


Abbildung 3.12: Druckfestigkeiten für One-part Geopolymere aus drei verschiedenen Silikatquellen und für unterschiedliche SiO₂/Al₂O₃-Ausgangsverhältnisse nach 3 Tagen Erhärtung bei 80 °C und 80% RH [74, 81].

Herkömmliche Two-part Geopolymere erreichen schon nach wenigen Tagen Festigkeitswerte von bis zu 80 MPa [10, 88]. In Abbildung 3.12 sind die Druckfestigkeiten der hier hergestellten One-part Geopolymere in Abhängigkeit von deren SiO₂/Al₂O₃-Ausgangsverhältnissen bei einer Erhärtungsdauer von 3 Tagen dargestellt. Auch wenn für die Reisschalenasche nur Proben mit einem Ausgangsverhältnis (SiO₂/Al₂O₃=3,5) synthetisiert wurden, fällt deren deutlich größere Festigkeit gegenüber den Kompositproben auf. Dennoch reichen die Festigkeiten für auf Microsilica bzw. Filtrerrückstand basierenden Geopolymere aus, um damit Beschichtungen oder Mörtel herzustellen. Die Anteile an Zeolith Na-A und Hydrosodalith wären dabei nützlich, um Wasser zu speichern und als Wärme-Isolierung zu wirken (vgl. Abs. 3.2).

Der Einfluss des SiO₂/Al₂O₃-Verhältnisses auf die Festigkeit ist für MS- und CR-Proben gegensätzlich [74]. Während die Druckfestigkeit für MS-Proben mit steigendem SiO₂/Al₂O₃-Ausgangsverhältnis ansteigt, fällt sie für CR-Proben ab. Für erstere wird

die Macro-Porosität als einflussreicher Faktor für dieses Verhalten angesehen. Nachdem die Pasten angemischt wurden, entstehen demnach Macro-Poren während des Erhärtungsvorgangs. Dieser Prozess verstärkt sich je kleiner das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ist, was zu kleineren Festigkeiten führt. Ferner können in den Proben mit hohem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis die unreaktierten Silikat-Partikel als Micro-Füller wirken und so hohe Festigkeiten erzeugen. Für CR-Proben war das Anschwellen der Pasten durch Macro-Poren während der Erhärtung insgesamt weniger ausgeprägt. Dafür ließen sich die Materialien insgesamt weitaus schlechter verarbeiten. Diese Verarbeitbarkeit sank mit steigendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangsverhältnis noch weiter und könnte aus vermehrten Inhomogenitäten und einer steigenden Anzahl an Schwachstellen resultieren.

4 Ergebnisse der NMR-Untersuchungen

4.1 Einleitung

Mit der Entwicklung von computergestützten Spektrometern und supraleitenden Magneten konnte sich die NMR-Spektroskopie seit den 1980er-Jahren zu einer präzisen und vielseitig einsetzbaren Untersuchungsmethode entwickeln. Neuartige Mehrkanal-Messköpfe ermöglichten erstmals die Anwendung der „Probenrotation um den magischen Winkel“ (MAS, *engl.* magic angle spinning), von Kreuzpolarisations-Experimenten (CP, *engl.* cross polarization) und der ^1H -Entkopplung (siehe Abs. 2.7 bzw. 2.8.3), womit weitreichende Erkenntnisse im Gebiet der (alumo-)silikatischen Strukturen gewonnen werden konnten [17]. Hierbei dienten sowohl natürliche als auch synthetisierte Zeolithe als Modellsubstanzen, mit denen sich in ^{29}Si MAS NMR-Spektren die chemischen Verschiebungen von $\text{Q}^4(m\text{Al})$ -Einheiten unterscheiden lassen [53, 54]. Weiterhin konnte die Korrelation vom molekularem Bindungswinkel zur chemischen Verschiebung nachgewiesen werden [57]. Zur Untersuchung von Geopolymer-Zeolith-Kompositen bieten sich damit vielfältige Möglichkeiten. Es können sowohl die schmalen Signale der Kristallphasen identifiziert als auch amorphe Bestandteile charakterisiert werden. Letzteres stellt den entscheidenden Vorteil gegenüber der Röntgendiffraktometrie dar.

Dieses Kapitel ist in Abschnitte unterteilt, die in ihrer Gesamtheit den Reaktionsprozess von One-part Geopolymeren erklären sollen. Begonnen wird mit der Aufzeichnung von ^1H MAS NMR-, ^{23}Na MAS NMR-, ^{27}Al MAS NMR- und ^{29}Si MAS NMR-Spektren der sieben hergestellten One-part Geopolymere. Anschließend sind weitere MAS NMR-Messungen beschrieben, mit denen die Homogenität der Würfelproben (siehe Abs. 4.3.1) und der Einfluss von verschiedenen Trocknungs- und Lagerungsbedingungen (siehe Abs. 4.3.2) untersucht werden. Damit kann sichergestellt werden, dass die Proben keinen räumlichen oder zeitlichen Änderungen unterliegen und somit die Experimente ein repräsentatives Bild der Materialien liefern. Aus den gewonnenen Resultaten leitet sich der Abschnitt 4.4 zur Phasenanalyse der Geopolymer-Zeolith-Komposite ab. Hier wird unter anderem die Position des Festigkeit bildenden Geopolymer-Gels (*engl.* geopolymeric gel) im ^{29}Si -Spektrum identifiziert und der Hydratationszustand der Natrium-Kationen analysiert [47]. Durch die Wahl von vier verschiedenen Erhärtungstemperaturen ist im folgenden Abschnitt 4.4.4 die Korrelation der Phasenzusammensetzung der Reaktionsprodukte mit der Temperierdauer aufgezeigt. Alle bis dahin gewonnenen Ergebnisse werden anschließend auf Reaktionsgradbestimmungen von auf

Microsilica basierenden Geopolymer-Zeolith-Kompositen angewendet (siehe Abs. 4.5). Der Vergleich von unreaktierter Silikatquelle und entstehenden Alumosilikaten gelingt dabei mit zwei unabhängigen Methoden, der quantitativen ^{29}Si MAS NMR und der Analyse nach chemischer Zersetzung durch Salzsäure [79].

Stark überlagerte NMR-Signale, wie sie im untersuchten Reisschalenasche-Geopolymer RHA_3,5_1d auftreten, ähneln denen in Gläsern [89–93]. Zur Untersuchung werden komplexe Methoden benötigt, um Aussagen über die Phasenzusammensetzung treffen zu können. Es bedarf dabei einer Separierung einzelner Spezies nicht allein über ihre chemische Verschiebung, sondern über die Anzahl der ^{27}Al -Atome, die die ^{29}Si -Atome umgeben. Dafür eignet sich das ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Experiment (*engl.* transfer of population in double resonance), welches im Abschnitt 4.6.1 auf zwei Faujasith-ähnliche Zeolithe und im Abschnitt 4.6.2 auf drei verschiedene One-part Geopolymere angewendet wird.

Nicht nur Verknüpfungen zwischen ^{29}Si - und ^{27}Al -Atomen, sondern auch zu anderen Kernen (z.B. ^1H und ^{27}Al), können mit der TRAPDOR-Methode untersucht werden. Dabei handelt es sich mit ^{27}Al um einen $I = 5/2$ -Kern, der dipolar an den im Spektrum beobachteten Kern gekoppelt ist. Sollten $I = 1/2$ -Kerne gekoppelt sein, kann die REDOR MAS NMR-Methode (*engl.* rotational-echo double-resonance) genutzt werden. Beide Experimente sind in den Abschnitten 2.8.4 bzw. 2.8.5 beschrieben und werden ab Abschnitt 4.6.3 punktuell eingesetzt, um Verknüpfungen zwischen einzelnen Kern-Arten aufzuzeigen.

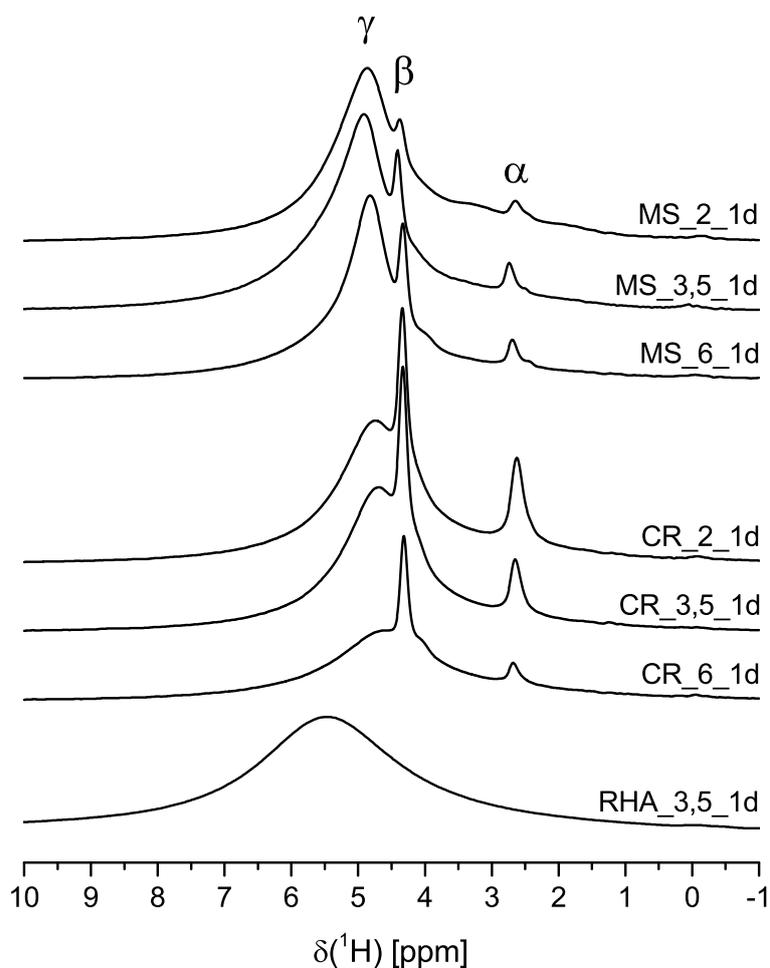
4.2 ^1H -, ^{23}Na -, ^{27}Al - und ^{29}Si MAS NMR-Spektren

In Tabelle 4.1 sind die Messbedingungen für die MAS NMR-Messungen der vier Kernarten ^1H , ^{23}Na , ^{27}Al und ^{29}Si aufgeführt. Als Sekundärstandards für die chemischen Verschiebungen der NMR-Spektren dienten vier feste Materialien („Referenzen“). Diese wurden in einem ersten Schritt für sich allein gemessen und ihr chemischer Verschiebungswert mit dem erzeugten Spektrum abgeglichen. Anschließend sind die One-part Geopolymere untersucht worden.

Die ^1H MAS NMR-Spektren in Abbildung 4.1 zeigen für das auf Reisschalenasche basierende Geopolymer eine einzelne, sehr breite Linie bei 5,5 ppm. Die Ergebnisse der Geopolymer-Zeolith-Komposite unterscheiden sich davon deutlich. Es sind drei Signale sichtbar, bei 2,8 ppm (im Folgenden Linie α genannt), 4,3 ppm (Linie β) und 4,7 ppm (Linie γ). Die einzelnen Spezies sollen im späteren Abschnitt 4.4.2 identifiziert werden.

Tabelle 4.1: Auflistung der MAS NMR-Bedingungen, sowie die gewählten Sekundärstandards und deren chemische Verschiebung.

Messparameter	^1H MAS NMR	^{23}Na MAS NMR	^{27}Al MAS NMR	^{29}Si MAS NMR
Feldstärke B_0	14,7 T	14,7 T	14,7 T	9,4 T
Spektrometer	AVANCE 600	AVANCE 600	AVANCE 600	DMX 400
\varnothing MAS Rotor	2,5/4 mm	4 mm	4 mm	7 mm
MAS Frequenz	27,5/13 kHz	13 kHz	13 kHz	6,5 kHz
90° -Pulslänge	1,8/3,5 μs	3 μs	3,75 μs	7,5 μs
Wiederholzeit	2 s	1 s	2 s	90 s
Akkumulationen	32	4	64	128
Referenz	Adamantan 1,78 ppm	NaCl (fest) 7,2 ppm	YAG AlO ₆ : 0,6 ppm	Kaolinite HF: -91,5 ppm

**Abbildung 4.1:** ^1H MAS NMR-Spektren der auf Microsilica (MS), Filtrerrückstand (CR) und Reisschalenasche (RHA) basierenden One-part Geopolymere. Die Linien der Geopolymer-Zeolith-Komposite bei 2,8 ppm (α), 4,3 ppm (β) und 4,7 ppm (γ) werden in Abschnitt 4.4 näher identifiziert.

Werden die ^{23}Na MAS NMR-Spektren in Abbildung 4.2 betrachtet, zeigen sich breite Signale mit Signalmaxima bei $-3,9$ ppm für das Reisschalenasche-Geopolymer und zwischen $-0,9$ ppm bis $-1,4$ ppm für die Geopolymer-Zeolith-Komposite. Die schmale Resonanz im CR_6_1d-Geopolymer bei $7,2$ ppm weist die Bildung von NaCl-Salz nach [14]. Dieses muss sich aus dem Chlor-Rückstand in der Silikatquelle und der großen Menge an Natrium gebildet haben.

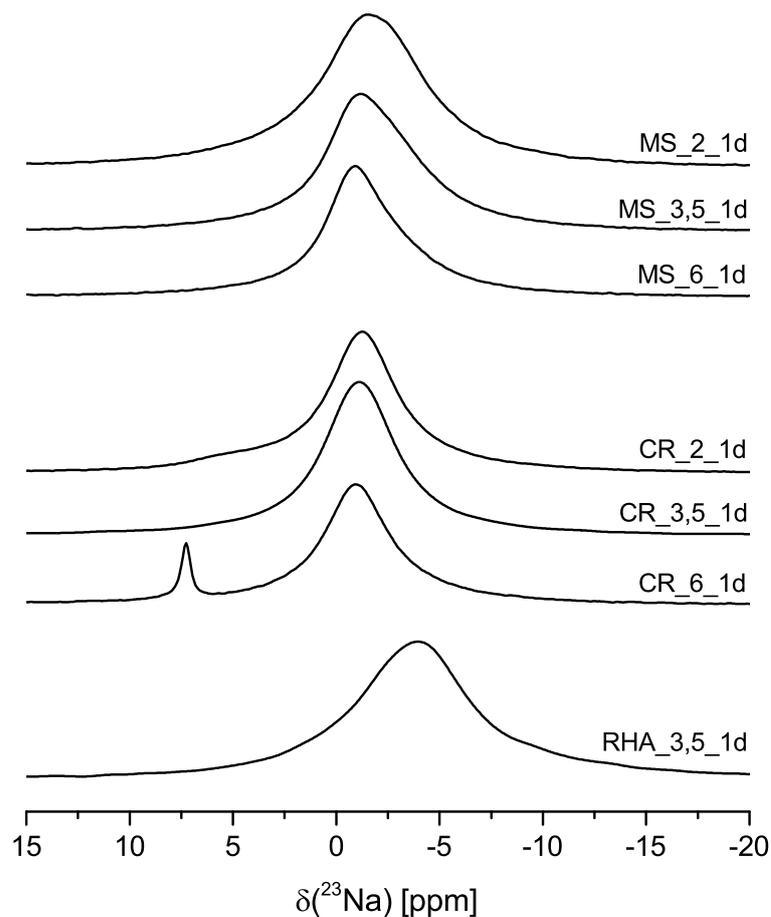


Abbildung 4.2: Die ^{23}Na MAS NMR-Spektren zeigen für jedes One-part Geopolymer eine breite Linie. Die Resonanz bei $7,2$ ppm (CR_6_1d) weist die Bildung von NaCl nach.

Der Vergleich der One-part Geopolymere im ^{27}Al MAS NMR-Spektrum in Abbildung 4.3 zeigt ebenso Unterschiede zwischen dem Reisschalenasche-Geopolymer und den Geopolymer-Zeolith-Kompositen aus Micorsilica oder dem Filtrerrückstand. Während sich für RHA_3.5_1d fast ebenso viel sechsfach-koordiniertes (AlO_6 , bei 8 ppm) wie vierfach-koordiniertes Aluminium (AlO_4 , bei 58 ppm) bildet, entstehen für die Komposite nur sehr geringe Mengen AlO_6 .

Für das MS-Geopolymer ist neben dem Signal für Zeolith Na-A bei 58,7 ppm das Anwachsen einer Schulter im Spektrum bei 60,1 ppm für niedrigere $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangszusammensetzungen zu beobachten. Aus den Röntgendiffraktogrammen (siehe Abb. 3.11) ist bekannt, dass es mit höherem Aluminiumgehalt zur vermehrten Bildung von Hydrosodalith kommt. Diese ist der Schulter zuzuordnen.

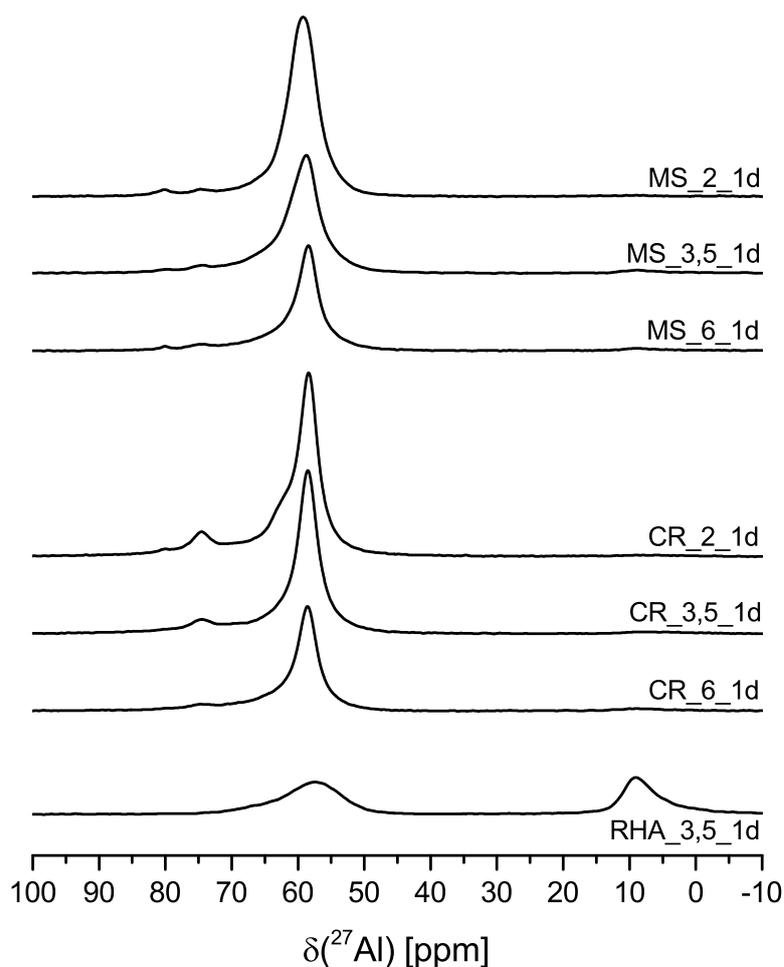


Abbildung 4.3: Das schmale ^{27}Al MAS NMR-Signal bei 59 ppm der Geopolymer-Zeolith-Komposite ist Zeolith Na-A zuzuordnen. Zwei AlO_4 -Linien liegen bei 80,1 ppm und 74,7 ppm sowie eine kleine AlO_6 -Resonanz bei 8 ppm. RHA_3,5_1d zeigt ausschließlich zwei breite Resonanzen für vierfach (AlO_4 ; ca. 57 ppm) und sechsfach (AlO_6 ; ca. 8 ppm) koordiniertes Aluminium.

Bei genauer Betrachtung fallen bei 80,1 ppm und 74,7 ppm kleine Signale für die Geopolymer-Zeolith-Komposite auf. Diese sind von umso größerer Signalintensität, je kleiner das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangsverhältnis (hoher Aluminiumgehalt) ist. Sie spiegeln Aluminium wider, das nicht mit Silicium verbunden ist. Harris et al. weisen einer chemischen Verschiebung von 80 ppm $\text{Al}(\text{OH})_4$ zu [58, 59, 94], was nach Abs. 3.1.4 zur q^n -Nomenklatur für Aluminium einer q^0 -Aluminium-Einheit entspricht. Für das zwei-

te Signal sind zwei verschiedene Ursachen möglich. Es könnte sich um $\text{Na}^+ \text{Al}(\text{OH})_4^-$ Kontakt-Ionenpaare handeln. Sipos et al. haben solche mittels Raman- und NMR-Spektroskopie bei der Reaktion von Aluminium- und Natriumhydroxidlösung nachgewiesen. Bei diesen verschiebt sich das $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Signal bei 80 ppm je nach Natriumkonzentration bis zu 72 ppm [95]. Denkbar ist auch, dass es sich um eine q^1 -Aluminium-Einheit ($\text{Al}(\text{OSi})\text{O}_3^-$) handelt. Dafür spricht der weitere Anstieg der Signalintensität in Richtung Hochfeld bis 60 ppm, welcher aus sich überlagernden q^2 -, q^3 - und q^4 -Einheiten resultieren könnte. Beide Erklärungen schließen sich nicht gegenseitig aus und sind nicht weiter analysiert worden.

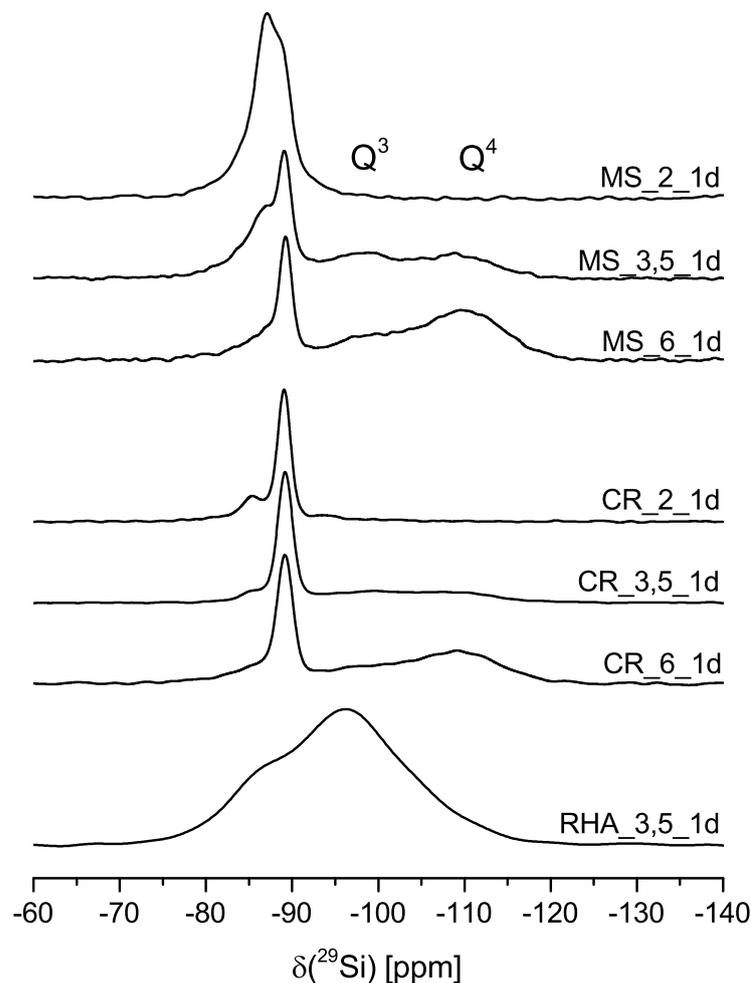


Abbildung 4.4: ^{29}Si MAS NMR Spektren der auf Microsilica (MS), Filtrückstand (CR) und Reisschalenasche (RHA) basierenden One-part Geopolymere. Die ersten beiden zeigen Anteile an kristallinen Verbindungen (Zeolith Na-A, Hydrosodalith) und werden auch als Geopolymer-Zeolith-Komposit bezeichnet.

In Abbildung 4.4 sind die ^{29}Si MAS NMR-Spektren der verschiedenen One-part Geopolymere gezeigt. Das Reisschalenasche-Geopolymer unterscheidet sich erneut klar von den Geopolymer-Zeolith-Kompositen. Ohne kristalline Strukturen im Material sind

ausschließlich breite, stark überlagerte Signale vorhanden. Die amorphen Signale der Komposite wiederum liegen getrennt voneinander vor (Q^3 , Q^4). Der Grund für diese Unterschiede soll in späteren Teilen der Arbeit mit Hilfe von quantitativen ^{29}Si MAS NMR-Untersuchungen (Abs. 4.5) und Doppelresonanz-NMR-Messungen (Abs. 4.6.2) erläutert werden.

Die größte kristalline Phase bildet Na-A bei $-89,2$ ppm [54]. Wird der Bereich um -87 ppm dieses Spektrums genauer betrachtet, fällt die Bildung einer Schulter für den MS-Geopolymer auf. Diese nimmt für die $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangszusammensetzungen von 6 (MS_6_1d) ab und für 2 (MS_2_1d) deutlich zu. Das Signal kann durch Vergleiche zu ^{27}Al MAS NMR (vgl. Abb. 4.3) und den entsprechenden Röntgendiffraktogrammen (vgl. Abb. 3.11) Hydrosodalith zugeordnet werden. Engelhardt et al. untersuchten Hydrosodalith-Formen mittels ^{29}Si MAS NMR und fanden chemische Verschiebungen zwischen $-82,5$ ppm für niedrige ($\text{Na}_6(\text{SiAlO}_4)_6 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$) und $-90,5$ ppm für hohe Wassergehalte ($\text{Na}_6(\text{SiAlO}_4)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), eine Struktur mit mittlerem Wassergehalt ($\text{Na}_6(\text{SiAlO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) erzeugte ein Signal bei $-86,5$ ppm [96].

4.3 Langzeitstabilität der Prüfkörper

4.3.1 Probenhomogenität

Die Homogenität der im Labor hergestellten Würfelproben wurde zu Beginn des Projekts geprüft. One-part Geopolymer-Pasten weisen eine hohe Viskosität auf [97, 98], was unter Umständen zu ungleichmäßig verteilten Stoffbestandteilen führen könnte. So zeigten Krivenko et al. für alkaliaktivierte Zemente mit Flugasche-Zusätzen Unterschiede der Na_2O -Konzentration von 0,2% bis 1,3% zwischen dem Zentrum und dem Rand in $7\text{ cm} \times 7\text{ cm} \times 7\text{ cm}$ großen Würfelproben [99]. Vor diesem Hintergrund scheint das Testen für die hier hergestellten Materialien relevant.

Versuchsdurchführung

Um Würfelinneres und -äußeres voneinander trennen zu können, wurden durch Christoph Naese (Werkstatt der BAM) quadratische Teflonplatten mit Kantenlängen von $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ hergestellt. In diese Platten wurden im Abstand von 3 mm zum Rand Löcher zur Aufnahme von 2 cm langen Drähten gebohrt. Nach dem Anmischen der One-part Geopolymer-Pasten und dem Einfüllen in die Schalungen wurden die Platten auf die Würfel gesetzt, so dass die Drähte in die Paste tauchten. Nach Erhärtung der Würfel im Klimaschrank (80°C , 80% RH) für 5 Tage dienten die Drähte als Sollbruchstellen um Würfelinneres vom -äußeren zu trennen.

Auf diese Art und Weise wurden zwei Würfel hergestellt, aus denen je drei Proben des Würfelinneren und -äußeren entnommen wurden. Die sechs Proben des ersten Würfels wurden getrennt voneinander 60 s lang in einer Kryostat-Kugel-Mühle bei 25 Hz und die sechs Proben des zweiten Würfels in eine Scheibenschwingmühle für 15 s gemahlen. Damit sollte neben der Probenhomogenität auch ein potentieller Unterschied durch die verschiedenen Mühlen-Arten untersucht werden.

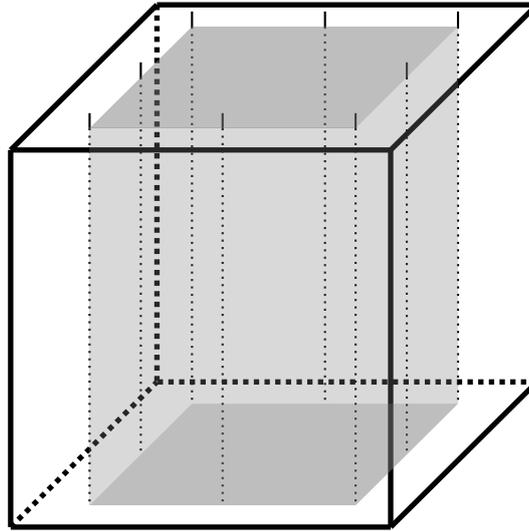


Abbildung 4.5: Die schematische Darstellung eines One-part Geopolymer-Würfels zeigt Drähte, die nach der Erhärtungsphase als Sollbruchstellen dienen, um Würfelinneres von -äußeren trennen zu können.

Ergebnisse und Diskussion

Nach dem Mahlen wurden die Proben mittels NMR untersucht und in Abbildung 4.6 verglichen. Es zeigten sich im Rahmen des S/N-Verhältnisses keine Unterschiede zwischen Würfelinnerem und -äußeren in den ^{23}Na -, ^{27}Al - und ^{29}Si MAS NMR-Spektren. Auch ^1H MAS NMR-Messungen zeigten keine bedeutenden Unterschiede im für die Proben relevanten Spektralbereich zwischen 2 ppm und 8 ppm. Jedoch fand sich eine Diskrepanz bei 0,0 ppm. Die Signalintensität ist hier größer für die Außenbereiche im Vergleich zu den Innenbereichen des Würfels. Eine chemische Verschiebung von 0,0 ppm weist neben TMS (siehe Abs. 2.8.1) auch andere Silanole auf, in diesem Fall handelte es sich um den Silikon-Kautschuk, der zur Herstellung der Schalungen verwendet wurden. Zum Vergleich wurde eine kleine Probe von einer Schalung abgetrennt und unter denselben Bedingungen mittels ^1H MAS NMR gemessen. Das Signal zeigt exakt dieselbe chemische Verschiebung gepaart mit einer sehr viel geringeren Linienbreite.

Somit konnten die Untersuchungen bestätigen, dass es nur einen geringfügigen Unterschied für die NMR-Ergebnisse bedeutet, ob das Geopolymer-Material aus dem Würfel-

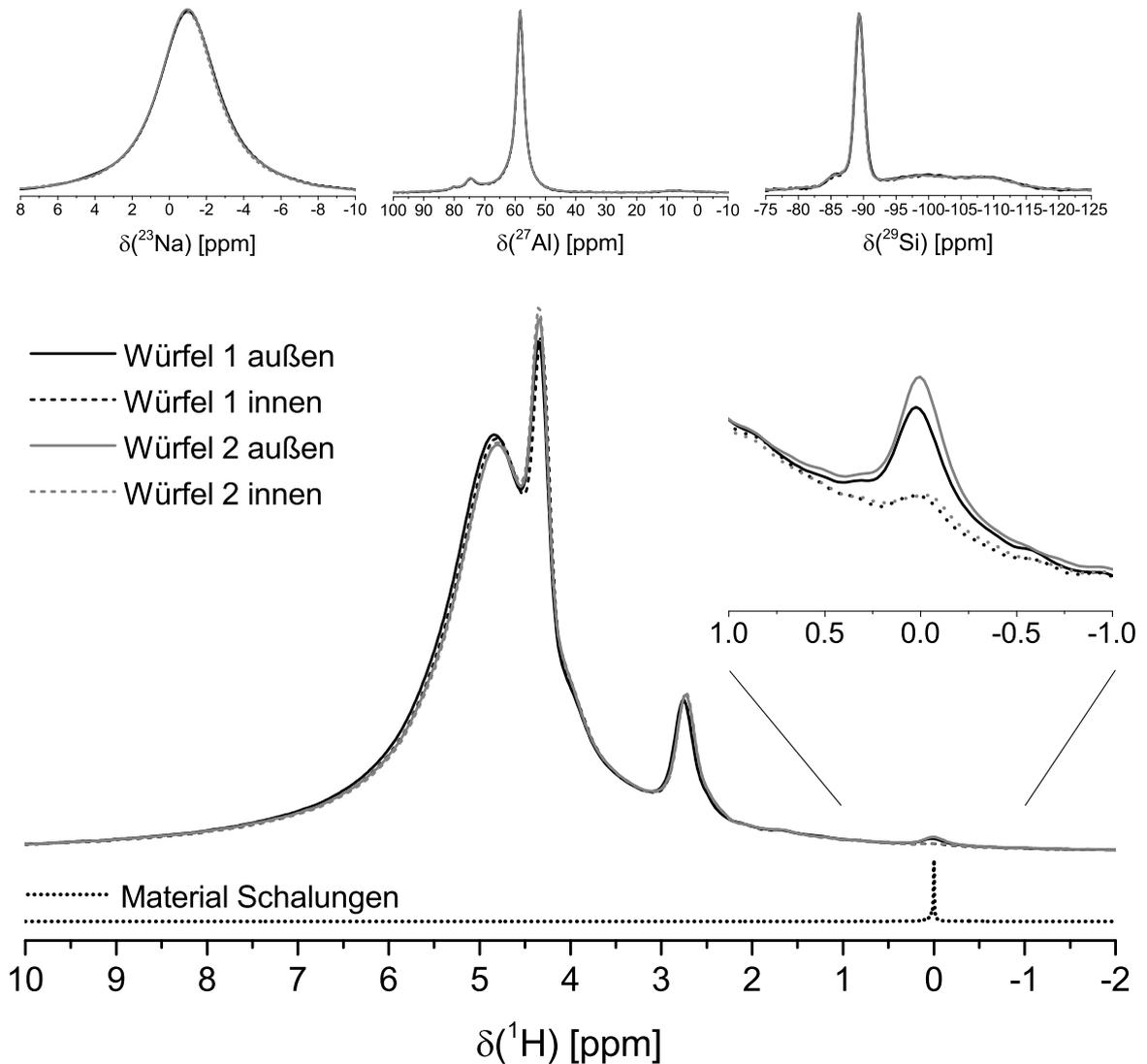


Abbildung 4.6: ^{23}Na , ^{27}Al und ^{29}Si MAS NMR-Spektren (oben) zeigen keine Unterschiede für Geopolymer-Zeolith-Komposite aus den Innen- und Außenbereichen von je zwei Würfelproben. ^1H MAS NMR-Untersuchungen (unten) weisen durch ein Signal bei 0,0 ppm die Reaktion des Schalungsmaterials Silikon-Kautschuk mit der Probe nach. Der Einschub zeigt den Bereich von 1 ppm bis -1 ppm in vergrößerter Darstellung.

inneren oder -äußeren entnommen wird. Lediglich ein Signal bei 0,0 ppm weist darauf hin, dass während des Erhärtungsprozesses unter 80 °C eine Reaktion am Würfelrand zwischen dem Silikon-Kautschuk und dem Geopolymer-Material bzw. ein Auslösen des Silikon-Kautschuks aus den Schalungen stattfand. Die veränderte Umgebung gegenüber dem reinen Silikon-Kautschuk führt zu der vergrößerten Linienbreite in den Spektren des Geopolymer-Zeolith-Komposits. Für das Forschungsprojekt ergab sich aus diesen Erkenntnissen die Regel, dass jeweils ein ganzer Würfel und keine Teilstücke gemahlen werden, um NMR- und andere Untersuchungen durchzuführen.

4.3.2 Einfluss verschiedener Trocknungs- und Lagerungsbedingungen

Herkömmlicher Portlandzement wird beim Anmischen mit Wasser versetzt. Während der anschließenden Erhärtungsphase reagieren Zement und Wasser miteinander, was Monate oder gar Jahre andauert. Es entstehen dabei in geringem Umfang Calciumcarbonat (CaCO_3) oder andere CO_2 haltige Phasen (z.B. Tetracalciummonocarboaluminahydrat) aus dem Kohlenstoffdioxid (CO_2) der Luft und dem Calciumoxid (CaO) des Zements. Der Effekt erschwert die zeitunabhängige Untersuchung dieser Materialien oder erfordert die Lagerung in luftdichten Verpackungen. An dieser Stelle der Arbeit soll untersucht werden, ob für die Analyse und den späteren Einsatz von One-part Geopolymeren spezielle Vorkehrungen zur Lagerung von Nöten sein werden. Dafür wurden auf CR basierende Geopolymere unter verschiedenen Bedingungen getrocknet und über mehr als 500 Tage gelagert.

Gerade Geopolymer-Zeolith-Komposite sind dabei von hohem Interesse, wenn sie als wärmeisolierende Beschichtungen eingesetzt werden sollen. Hierbei isoliert das in den Zeolith-Käfigen eingeschlossene Wasser das Bauwerk während der Hitzeeinwirkung durch seine Verdampfungsenthalpie. Diese wichtige Rolle erfordert Kenntnisse über die Zusammensetzung und die Langzeitstabilität der Materialien und wurde exemplarisch an einem CR_3.5_1d-Komposit mittels NMR-Spektroskopie analysiert [47, 98].

Versuchsdurchführung

Nach dem Erhärten der Komposite im Klimaschrank (80 °C, 80% RH) kühlten die Proben auf Raumtemperatur ab, wurden aus den Schalungen entfernt und für 15 s in einer Scheibenschwingmühle gemahlen. Anschließend wurden die pulverisierten Proben für 75 ± 4 Tage in die vier folgenden Trocknungsregime überführt.

- Vakuum mit $p = 40$ mbar und $T = 23$ °C (abgekürzt als "VA")
- Klimakammer mit 50% RH und $T = 23$ °C ("CC", *engl.* climate chamber)

- Exsikkator über Silicagel ($\sim 2\%$ RH, $T = 23\text{ °C}$)
- Exsikkator über gesättigter $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ Lösung (53,5% RH und $T = 23\text{ °C}$)

Es zeigt sich in den Untersuchungen, dass die Trocknungen im Vakuum und im Exsikkator über Silicagel gleichartige Ergebnisse produzieren. Beide Trocknungsarten können als „harte Trocknung“ zusammengefasst werden. Selbiges gilt für die „milde Trocknung“ in der Klimakammer und über Magnesiumnitrat-Lösung. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts werden ausschließlich die Spektren der Vakuum- und Klimakammer-getrockneten Proben gezeigt.

Zu Vergleichszwecken wurde außerdem ein reiner Zeolith Na-A (Henkel KGaA, Düsseldorf, Deutschland) herangezogen. Dieser wurde mittels Röntgendiffraktometrie geprüft und zeigte nur minimale Mengen an Hydrosodalith und Faujasit-ähnlichem Zeolith als kristalline Verunreinigungen. Um den Einfluss der harten Trocknung zu beurteilen, wurde der Zeolith Na-A zusätzlich im Vakuum getrocknet.

Die so hergestellten Proben wurden auch genutzt, um etwaige Alterungseffekte zu untersuchen. Dafür wurden die hart und mild getrockneten Pulverproben in geschlossenen NMR-Rotoren (BRUKER, Rotoren aus Zirkoniumoxid, Kappen aus Kel-F) bzw. in Plastikbechern mit Schraubverschlüssen für insgesamt 547 Tage in einem Gefrierschrank bei -25 °C aufbewahrt und nur für die NMR-Messungen herausgenommen. Nach 27 Tagen wurde sich für eine weitere Probenentnahme aus den Plastikbechern entschieden. Auch diese Proben wurden in geschlossenen NMR-Rotoren aufbewahrt, jedoch nicht gefroren, sondern unter Laborbedingungen bei 25 °C gelagert.

Ergebnisse und Diskussion

^{23}Na MAS, ^{27}Al MAS und ^{29}Si MAS NMR in Abbildung 4.7 zeigen nur unwesentliche Unterschiede zwischen den mild und hart getrockneten Proben. So verschiebt sich die Zeolith Na-A-Resonanz von $-89,5\text{ ppm}$ zu $-88,6\text{ ppm}$ (^{29}Si MAS NMR) bzw. von $58,3\text{ ppm}$ zu $58,9\text{ ppm}$ (^{27}Al MAS NMR) durch die Vakuum-Trocknung, während die übrigen Signale nicht beeinflusst werden. Im ^{23}Na MAS NMR-Spektrum verschiebt sich die breite Resonanz von $-1,1\text{ ppm}$ zu $-1,2\text{ ppm}$.

Werden die ^1H MAS NMR-Spektren in Abbildung 4.7 betrachtet, zeigen sich für alle vier Proben (CR_3.5_1d_CC, CR_3.5_1d_VA, Zeolith Na-A, Zeolith Na-A Vakuumgetrocknet) Signale bei $2,6\text{--}2,8\text{ ppm}$ (Linie α), bei $4,3\text{ ppm}$ (Linie β) und bei $4,7\text{ ppm}$ (Linie γ). In den Kompositproben (jedoch nicht für die reine Zeolithprobe) verändern sich die drei genannten Resonanzen durch die Vakuum-Trocknung. Linie α verschiebt sich von $2,8\text{ ppm}$ zu $2,6\text{ ppm}$, Linie β ändert sich geringfügig und die Signalintensität der breiteren Linie γ nimmt ab.

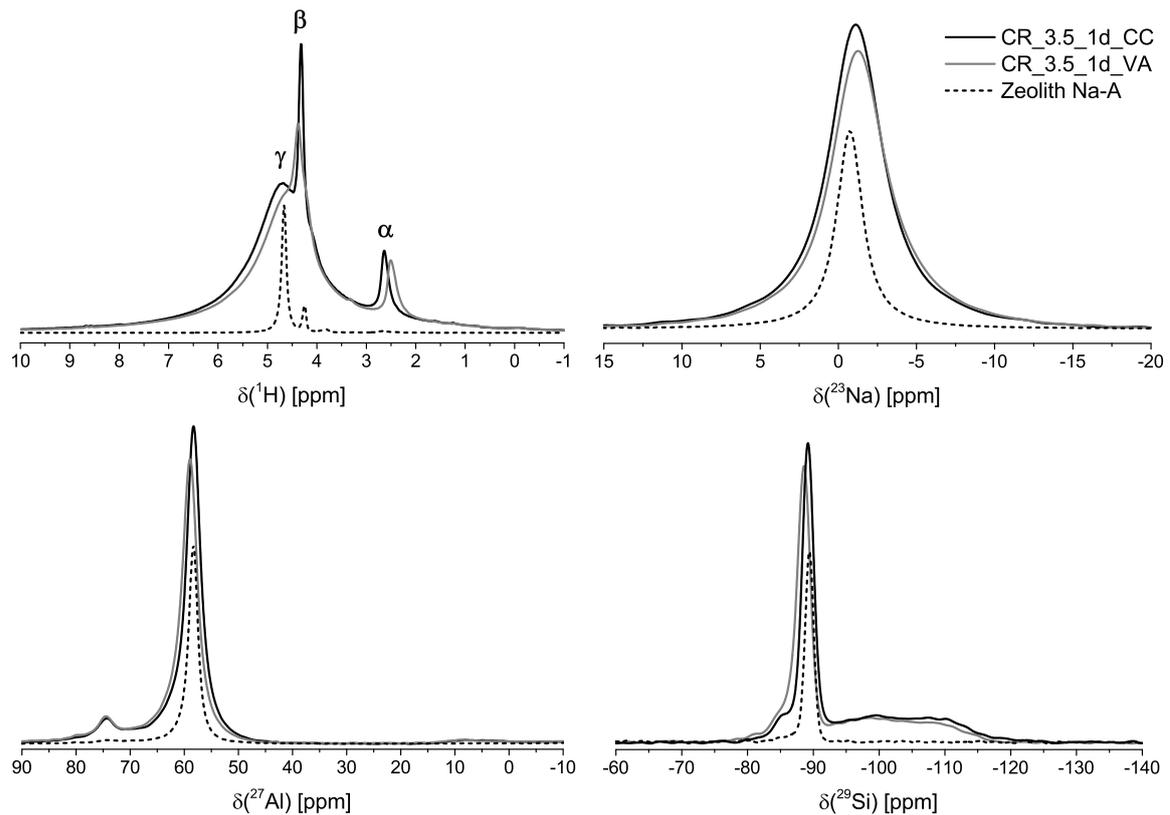


Abbildung 4.7: ^1H , ^{23}Na , ^{27}Al und ^{29}Si MAS NMR-Spektren für Geopolymer-Zeolith Komposite nach Trocknung in der Klimakammer (CR_3,5_1d_CC) und in Vakuum (CR_3,5_1d_VA) sowie der reine Zeolith Na-A als Referenz.

Um Alterungseffekte sichtbar zu machen bzw. die Langzeitstabilität der Materialien beweisen zu können, wurden regelmäßig ^1H MAS NMR- und ^{29}Si MAS NMR-Messungen an den unterschiedlich getrockneten Komposit-Proben durchgeführt. Dabei konnten keine signifikanten Veränderungen an den Proben festgestellt werden, die für mehr als 500 Tage im Gefrierschrank bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wurden (siehe Abb. 4.8).

Dahingegen konnten kleine Verschiebungen für die Vakuum-getrocknete Komposit-Probe, die ausschließlich in der Labor-Umgebung gelagert wurde, nachgewiesen werden. Hierbei verschob sich innerhalb von ungefähr 300 Tagen das ^{29}Si MAS NMR-Signal des Zeoliths Na-A bei $-88,6\text{ ppm}$ (harte Trocknung) zurück zum Wert für die milde Trocknung ($-89,1\text{ ppm}$). Das analoge Verhalten konnte für die ^1H MAS NMR-Spektren nachgewiesen werden, die Signalintensität des Wassersignals bei $4,7\text{ ppm}$ stieg wieder an, das $4,3\text{ ppm}$ Signal wurde etwas in Richtung Hochfeld und das Signal bei $2,6\text{ ppm}$ in Richtung Niedrigfeld auf $2,8\text{ ppm}$ verschoben. Alle diese Änderungen können mit der Aufnahme von Wasser aus der Luft in die Geopolymerporen erklärt werden, wobei die wichtigste Erkenntnis ist, dass keine signifikanten Phasentransformationen im Geopolymer- oder Zeolith-Netzwerk auftraten.

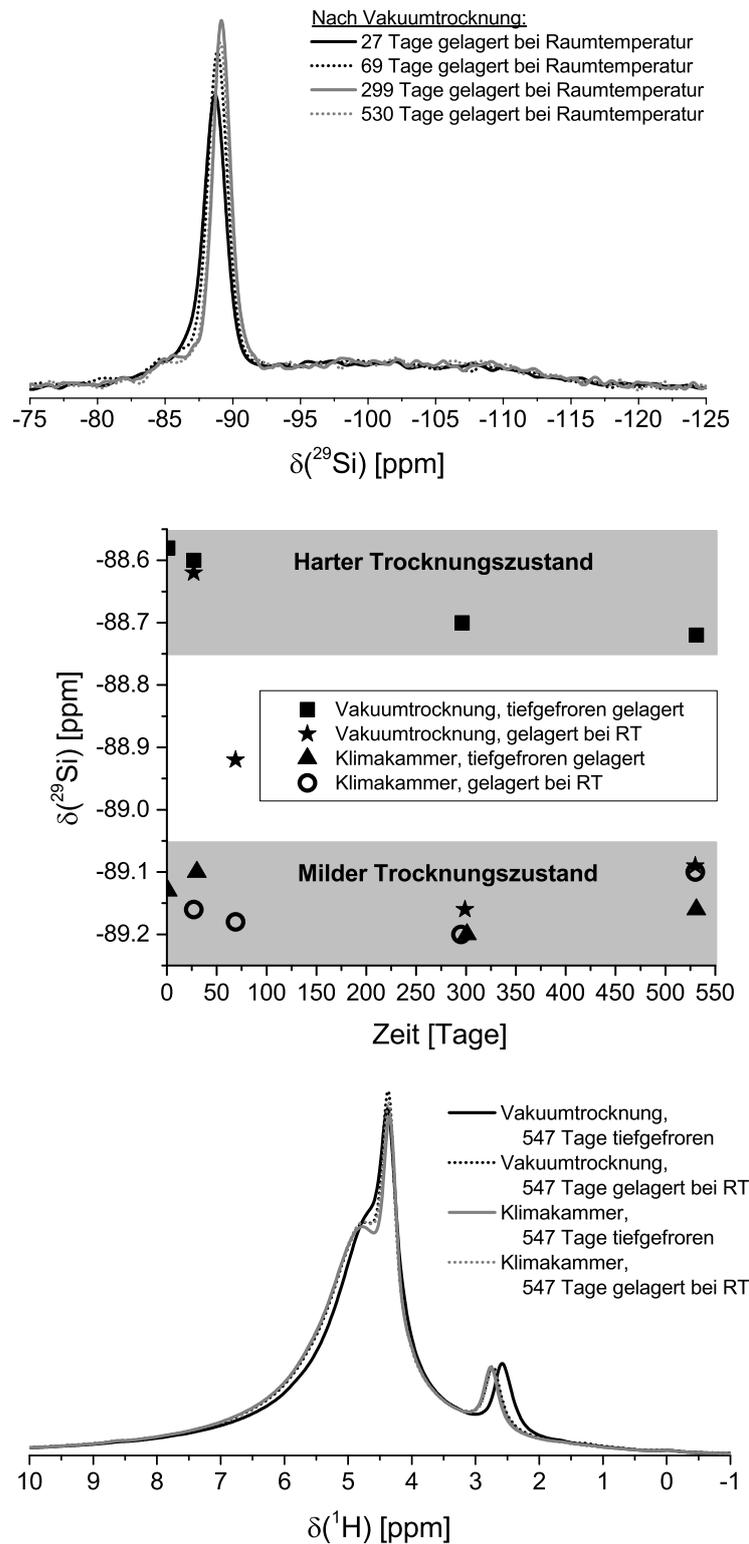


Abbildung 4.8: ^{29}Si MAS NMR-Spektren aufgenommen zu unterschiedlichen Zeitpunkten für einen Geopolymer-Zeolith-Komposit nach 1 Tag Erhärtung, Trocknung unter Vakuum (CR_3.5_1d_VA) und Lagerung in einem MAS-Rotor unter Raumtemperatur (oben). Werte der chemischen Verschiebung des Zeoliths Na-A für die Vakuum- oder Klimakammer-getrockneten Komposite nach Lagerung im Gefrierschrank oder unter Raumtemperatur (Mitte), sowie die dazugehörigen ^1H MAS NMR-Spektren nach 547 Tagen (unten).

4.4 Phasenanalyse von Geopolymer-Zeolith-Kompositen

4.4.1 Identifikation des Geopolymer-Gels

Um die Festigkeit bildende Phase – das Geopolymer-Gel – nachweisen zu können, wurden ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR-Experimente (*engl.* cross polarisation magic angle spinning, siehe Abs. 2.8.3) an den Proben durchgeführt. Die Signalanregung im CP-Experiment wird nicht direkt über die ^{29}Si -Atome realisiert, sondern über ^1H -Kerne in der näheren Umgebung. Für einen Vergleich der ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR- mit den ^{29}Si MAS NMR-Spektren in Abbildung 4.9 wurden die Signalintensitäten der Zeolith Na-A-Signale aufeinander normiert und es zeigte sich, dass der Bereich um -98 ppm (Q^3 , wenige Protonen, $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$) unverändert blieb. Dafür verschwand das Signal bei -110 ppm (Q^4 , SiO_2) aufgrund der fehlenden Protonen nahezu vollständig. Die Schulter um $-85,5$ ppm zeigte keine Signaländerung für den reinen Zeolith Na-A, jedoch eine deutliche Signalzunahme für die Komposite und kann dem Geopolymer-Gel zugeordnet werden.

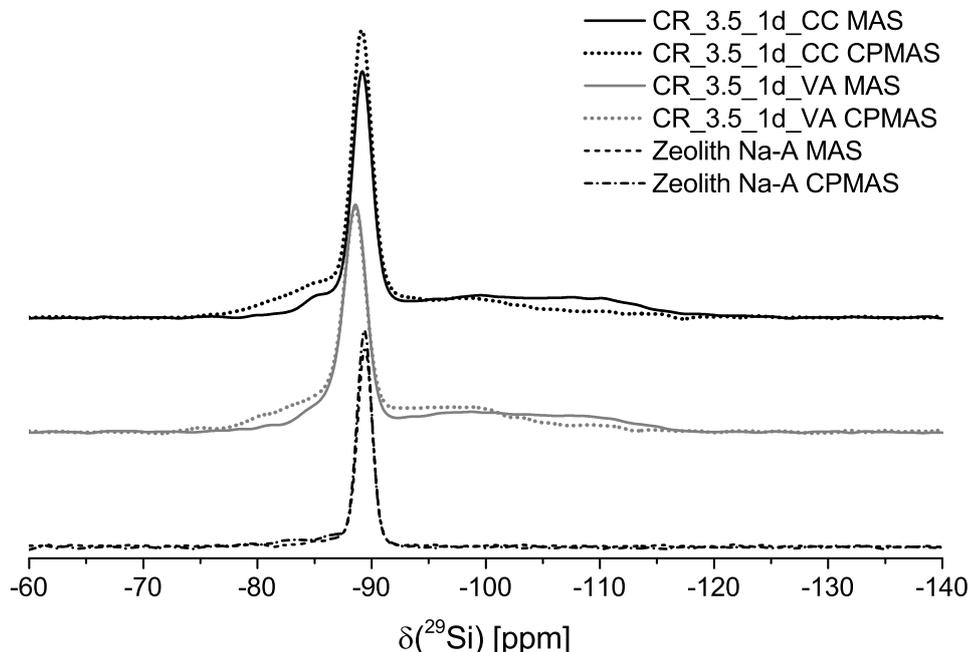


Abbildung 4.9: Vergleich von ^{29}Si MAS und ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR-Spektren für zwei Geopolymer-Zeolith-Komposite nach unterschiedlicher Trocknung (CR_3,5_1d_CC und CR_3,5_1d_VA) und für einen reinen Zeolith Na-A. Die Komposite zeigen ein verstärktes Signal für das Geopolymer-Gel um $-85,5$ ppm bei Anwendung der ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR. Die Signalintensität wurde auf die jeweilige des Zeoliths normiert.

Für diese Annahme sprechen die folgenden Argumente. In anderen Studien treten Resonanzen für das Geopolymer-Gel je nach Si/Al-Verhältnis zwischen -85 ppm und -95 ppm auf [10, 11, 16]. Eine chemische Verschiebung um -95 ppm zeigt sich vorrangig für Si/Al-Verhältnisse > 1 und meist als sehr breites Signal mit sich überlagernden Resonanzen für $Q^4(4Al)$ -, $Q^4(3Al)$ -, $Q^4(2Al)$ - und $Q^4(1Al)$ -Einheiten (so auch für die auf Reisschalenasche basierenden One-part Geopolymere, siehe Abs. 4.6.2). Für Materialien mit niedrigem Siliciumgehalt ($Si/Al \approx 1$ mol/mol) kommt es – nach der Löwenstein-Regel [6] – fast ausnahmslos zur Bildung von $Q^4(4Al)$ -Einheiten. Fletcher et al. [11] konnten für solche Geopolymere ^{29}Si MAS NMR-Signale bei -89 ppm zeigen. Duxson et al. [10] and Rowles et al. [16] fanden für ihre Materialien mit einem ähnlich kleinen Si/Al-Verhältnis Signalmaxima bei -85 ppm. Der Unterschied zwischen den Geopolymeren der drei Autoren bestand in der Menge an gebildetem Zeolith Na-A. Während Fletcher et al. Röntgendiffraktogramme mit sehr kleinen Reflexen für Kristalle veröffentlichten, waren in den Materialien der anderen beiden Gruppen große Mengen Zeolith entstanden, ähnlich zu den hier gezeigten Kompositen. Rowles et al. vermuten, dass das Auftreten von zeolithischen Strukturen zu einer höheren Ordnung im Geopolymer-Gel führt, was ein möglicher Grund für die Niedrigfeld-Verschiebung im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum sein kann¹.

Den Grund für die relative Signalzunahme des ^{29}Si CPMAS NMR- gegenüber dem ^{29}Si MAS NMR-Experiment liefern Brus et al. [20]. Sie argumentieren, dass eine erhöhte Protonen-Dichte im Geopolymer-Gel durch Wassermoleküle in der Hydratationshülle der Natrium-Kationen entsteht. Die Natrium-Ionen treten vermehrt in der Nähe von $Q^4(4Al)$ -Einheiten auf, um die negative Ladung der vier $[AlO_4]^-$ -Spezies zu kompensieren.

4.4.2 Unterscheidung verschiedener Wasserspezies

Linie γ und Differenz-Linie Δ

Gemeinhin wird ein 1H NMR-Signal bei $\sim 4,8$ ppm (freien) Wassermolekülen zugeordnet [14], die beispielsweise in alpha-Käfigen des Zeoliths Na-A auftreten. Für den Vergleich der Spektren der Komposite mit denen des reinen Zeoliths Na-A fällt die deutlich größere Linienbreite der Linie γ auf. Dies könnte einerseits bedeuten, dass der in den Kompositen gebildete Zeolith eine niedrigere Fernordnung aufweist oder dass außer Natrium auch andere Kationen wie Calcium zum Ladungsausgleich beitragen. Im folgenden Abschnitt wurden die Ergebnisse der Trocknungsversuche angewandt, um mit

¹Der spätere Abschnitt 4.5 zu Reaktionsgraden wird zeigen, dass die ^{29}Si MAS NMR-Resonanzen des Geopolymer-Gels für die hier untersuchten Komposite unabhängig vom Si/Al-Ausgangsverhältnis bei ca. $-85,5$ ppm auftreten.

Hilfe von ^1H rotor-synchronisierten Spin-Echo-NMR-Experimenten das breite Signal bei 4,7 ppm zuzuordnen.

Die Vakuum-Trocknung erzeugt einen Signalverlust der Linie γ im Komposit, jedoch nicht im reinen Zeolith Na-A. Die Porengrößen des Geopolymer-Gels liegen mit bis zu 25 nm [100, 101] deutlich über denen von Zeolith Na-A mit 1,14 nm [46]. Daher kann gefolgert werden, dass die Signalabnahme in den Geopolymer-Zeolith-Kompositen bei harter Trocknung vor allem durch Wasserentzug aus den Poren des Geopolymer-Gel resultiert.

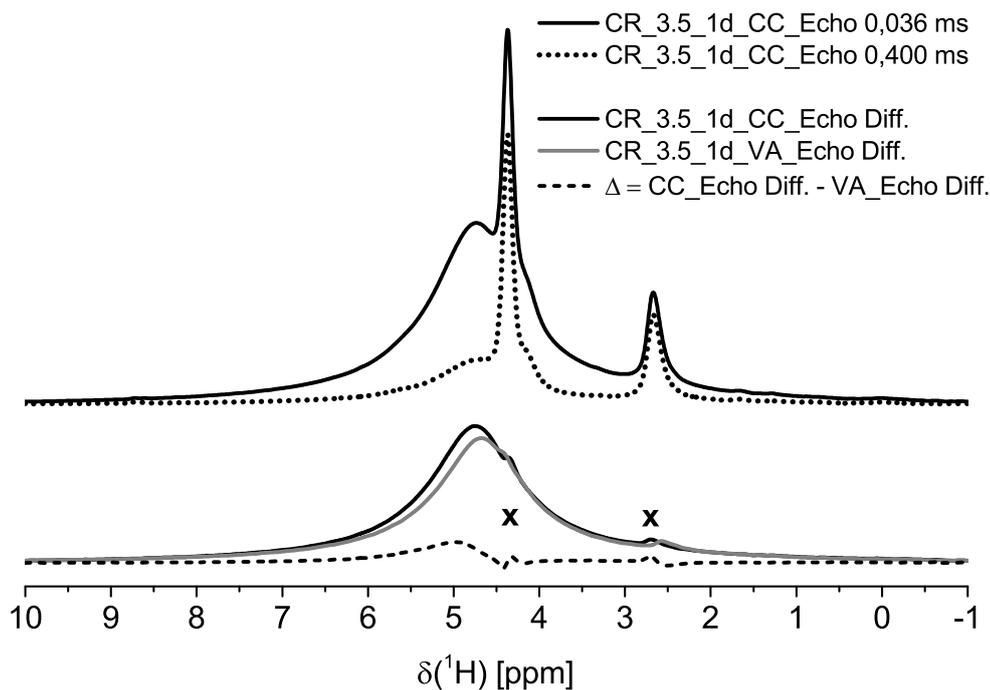


Abbildung 4.10: ^1H rotor-synchronisierte Spin-Echo-NMR-Spektren für den Komposit (CR_3.5_1d_CC) mit Spin-Echo-Zeiten von 0,036 ms und 0,400 ms (oben), sowie die Differenz der beiden Messungen (CR_3.5_1d_CC_Echo Diff.). Dieselbe Methode wurde auf den Vakuum-getrockneten Komposit angewendet (CR_3.5_1d_VA_Echo Diff.), um mit der Subtraktion beider Differenzen die Differenzlinie Δ extrahieren zu können. Die schmalen Linie β (4,3 ppm) und α (2,6–2,8 ppm) erzeugen aufgrund ihrer Verschiebungen durch Trocknung Artefakte, die mit \times gekennzeichnet sind.

Abbildung 4.10 zeigt im oberen Teil zwei ^1H rotor-synchronisierte Spin-Echo-NMR-Spektren für CR_3.5_1d_CC nach milder Trocknung in der Klimakammer. Das erste Spektrum mit der kürzest möglichen Spin-Echo-Zeit τ von 0,036 ms ($2 \cdot \tau = 2 \cdot N \cdot T_r = 0,073$ ms, zwei Rotor-Perioden, eine vor und eine nach dem 180° Puls) wird ergänzt durch ein Spektrum mit einer vergleichsweise langen Spin-Echo-Zeit von 0,400 ms (22 Rotor-Perioden). Die Subtraktion der beiden Spektren reproduziert nur die breite Linie γ bei 4,7 ppm (CR_3.5_1d_CC_Echo Diff.), während sich die Linien α und β zu null subtrahieren. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die Signalabnahmen durch

Anwendung langer Spin-Echo-Zeiten für Linie γ groß (kurze Spin-Spin Relaxationszeit T_2) und für α und β sehr klein (lange T_2) sind.

Dieselbe Methode wurde auf die Vakuum-getrockneten Geopolymer-Zeolith-Komposite angewendet. Das Resultat (CR_3.5_1d_VA_Echo Diff.) unterscheidet sich punktuell von dem für CR_3,5_1d_CC_Echo Diff., da eine breite Schulter bei ca. 4,9 ppm nicht abgebildet wird. Dieser Unterschied wird deutlicher, wenn beide Spin-Echo-Differenzen erneut subtrahiert werden, woraus Differenzlinie Δ ($\Delta = \text{CR_3.5_1d_CC_Echo Diff.} - \text{CR_3.5_1d_VA_Echo Diff.}$) im unteren Teil der Abbildung 4.10 entsteht ².

Es lässt sich zusammenfassen, dass das ^1H NMR-Signal von Wasser im Geopolymer-Gel (4,9 ppm, Differenzlinie Δ) leicht gegenüber dem von Wasser im α -Käfig des Zeoliths Na-A (4,7 ppm, Linie γ) verschoben ist. Beide Signale sind in den ^1H MAS NMR-Spektren der Komposite stark überlagert und reichen über das komplette Spektrum von 10 ppm bis -1 ppm. Das spricht für eine weite Verteilung unterschiedlicher Wasser- bzw. anderer protonierter Spezies [20].

Linie β

Das Signal bei 4,3 ppm (Linie β , siehe Abb. 4.1, 4.7 und 4.10) wird durch Wassermoleküle in Sodalith-Einheiten (z.B. β -Käfige des Zeoliths Na-A, Faujasit-ähnlichen Zeolithen und Zeolith EMT) erzeugt. Das zeigt der Vergleich zu NMR-Ergebnissen von reinem Hydrosodalith ($\text{Na}_6(\text{SiAlO})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Für diesen weist das ^1H MAS NMR-Spektrum eine einzelne Linie bei 4,3 ppm auf, während für Hydroxysodalithe viele über das Spektrum verteilte Signale beobachtet werden [96].

Linie α

Durch die Anwendung der Vakuum-Trocknung auf die Geopolymer-Zeolith-Komposite verschiebt sich Linie α von 2,8 ppm zu 2,6 ppm, wobei die Signalintensität nicht beeinflusst wird. Somit sollte es sich bei dem Signal nicht um eine reine Wasserspezies handeln, da ansonsten eine Signalabnahme auftreten müsste. Auch OH-Gruppen können ausgeschlossen werden, da eine Linienverschiebung aufgrund der kurzen Bindungsabstände unwahrscheinlich ist. Sato et al. haben in ihren Arbeiten ein Signal bei 3,4 ppm für Wassermoleküle an Natrium-Kationen in den Zwischenschichten von synthetischen Ton-Nanopartikeln gefunden [102, 103]. Diese Resonanz verschiebt sich, der

²Eine ähnliche Differenzlinie Δ würde entstehen, wenn die ^1H MAS NMR-Spektren der hart und mild getrockneten Geopolymer-Zeolith-Komposite in Abbildung 4.7 subtrahiert werden würden, nur wären die Artefakte (markiert mit „x“ in Abbildung 4.10) durch die Linienverschiebungen von Linie α und β deutlich größer.

Arbeitsgruppe nach, zu größeren chemischen Verschiebungen für größere Wassergehalte der Nanopartikel.

Im Fall der Komposite wechselwirken diese hydratisierten Natrium-Ionen in vielfältiger Weise mit den übrigen Wassermolekülen, was durch ein ^1H - ^1H Spin-Austausch-Experiment (EXSY, *engl.* exchange spectroscopy [104]) veranschaulicht werden kann (siehe Abb. 4.11). Dabei tauschen die Protonen der Linie α in weniger als 50 ms mit denen der breiten Linien γ/Δ aus. Die hydratisierten Natrium Ionen befinden sich damit sowohl in den Zeolith- als auch in den Geopolymerporen und werden von weiterem (freien) Wasser und Hydroxid-Gruppen (in Q_3 -Einheiten) umgeben [13, 20]. Die Abschätzung des Hydratationszustandes der Materialien kann zusätzlich durch die ^{23}Na MAS NMR-Spektren in Abbildung 4.7 realisiert werden. Dabei treten die relativ hohen chemischen Verschiebungen um $-1,1$ ppm bzw. $-1,2$ ppm, nach Fletcher et al., ebenfalls für Natrium-Kationen in einem hydratisiertem Zustand auf [11].

Auf die Linie α wird in einem späteren Abschnitt 4.6.4 erneut mittels ^1H - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR eingegangen. Dabei kann ausgeschlossen werden, dass es sich um Protonen von terminalem Siliciumhydroxid (SiOH) oder von Aluminiumhydroxid (AlOH) in extra-framework Aluminium handelt, die ähnliche chemische Verschiebungswerte aufweisen [19].

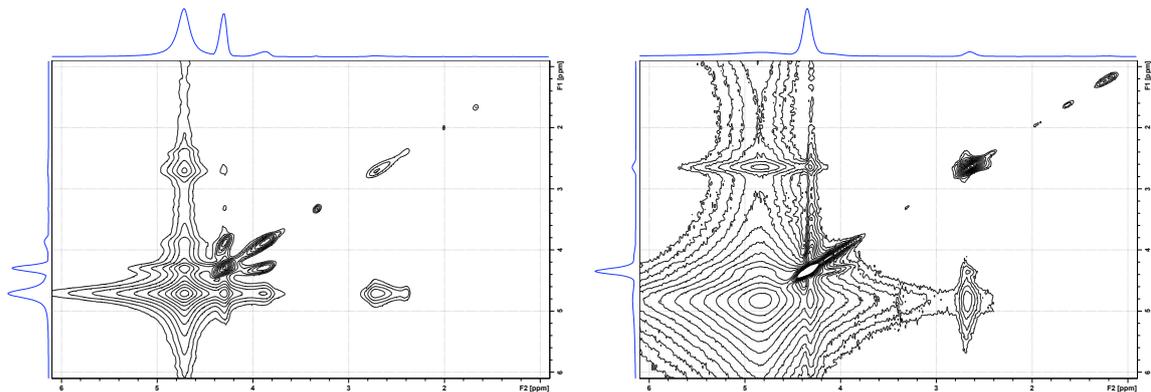


Abbildung 4.11: ^1H - ^1H -EXSY Experimente für einen reinen Zeolith Na-A (links) und den Geopolymer-Zeolith-Komposit MS_3,5_1d (rechts) mit einer Austauschzeit von 50 ms. Die Signalmaxima auf der diagonalen Achse zeigen, dass es zwischen den ^1H -Atomen der jeweiligen Resonanzen ein Austausch stattfindet. Maxima abseits der Diagonalen beweisen schnelle Austauschprozesse der ^1H -Phasen mit anderen (Linie α mit γ). Die Halbwertsbreite der Linie γ im reinen Zeolith Na-A ist deutlich schmaler als die der Linie γ des Komposits (vgl. Abb. 4.7 und Abs. 4.4.2), was zu einer kleineren Signalfläche im ^1H - ^1H -EXSY Experiment führt.

4.4.3 Kombination von ^1H Spin-Echo-NMR und ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR

In Abbildung 4.12 sind ^1H MAS NMR- sowie ^1H rotor-synchronisierte Spin-Echo-NMR-Experimente mit Spin-Echo-Zeiten von $\tau = 0,167$ ms und $0,500$ ms gezeigt. Diese wurden in einem 400 MHz-NMR-Spektrometer (BRUKER DMX 400) mit 7 mm MAS Rotor ($\nu_r = 6$ kHz) anstatt in einem 600 MHz-NMR-Spektrometer (BRUKER AVANCE 600) mit 2,5 mm MAS Rotor ($\nu_r = 27,5$ kHz) aufgenommen. Das erklärt die schlechtere Auflösung gegenüber den Abbildungen 4.1 und 4.10. Dennoch zeigen die Spektren dieselben Resultate. Die breite Resonanz von 10 ppm bis -1 ppm setzt sich aus den Linien γ und Δ zusammen und verschwindet für längere Spin-Echo-Zeiten nahezu vollständig. In einer erweiterten Versuchsdurchführung (siehe Abb. 4.12) dienten die beschriebenen Messungen als ^1H -Anregungssequenzen für das Kreuzpolarisationsexperiment ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR. Damit konnte nachgewiesen werden, durch welche ^1H -Resonanzen die ^{29}Si -Signale erzeugt wurden bzw. ob sich Protonen-Silicium-Netzwerke bildeten.

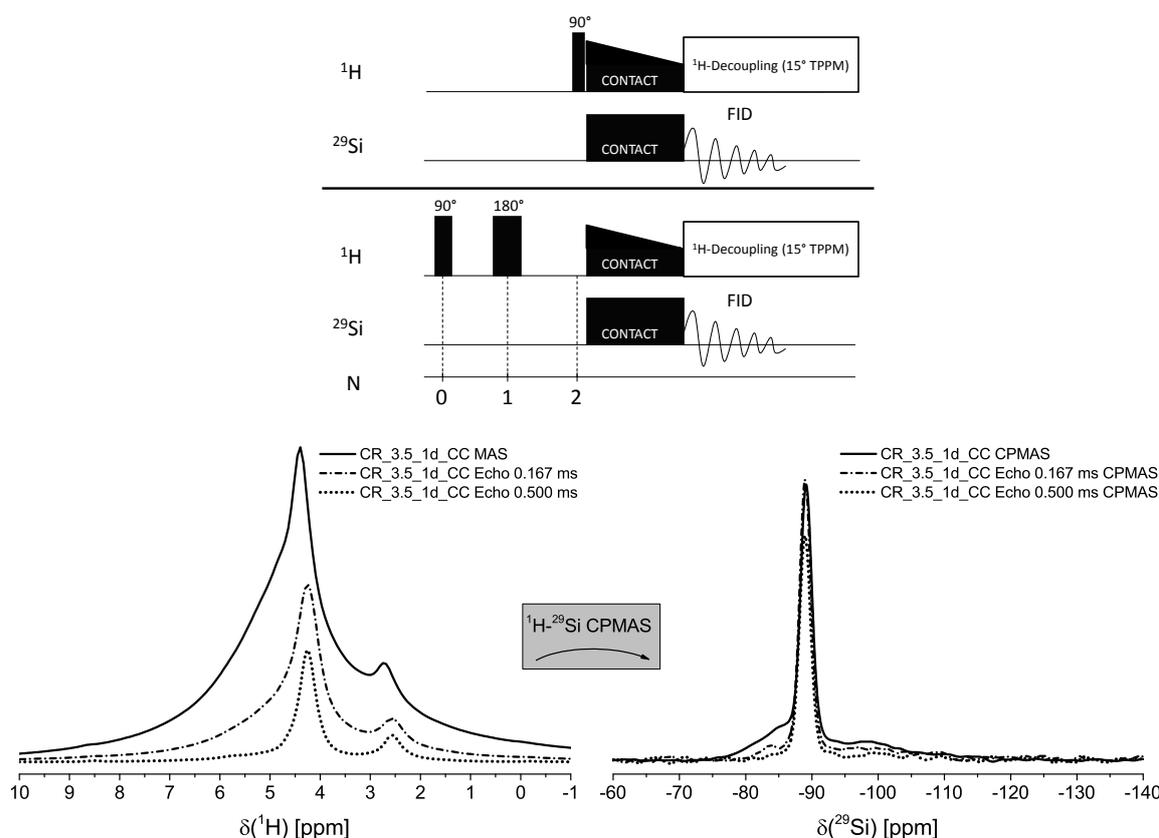


Abbildung 4.12: Pulssequenzen für das ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR-Experiment nach herkömmlicher ^1H -Anregung sowie nach ^1H rotor-synchronisiertem Spin-Echo (oben). Die unterschiedlichen Anregungen führen zu verschiedenen Signalintensitäten der Komposit-Bestandteile in den ^1H - (links) und ^{29}Si -Spektren (rechts).

Für lange Spin-Echo-Zeiten im ^1H rotor-synchronisierten Spin-Echo-NMR-Experiment sind nur noch die Linien α (2,6–2,8 ppm, Wasser in Geopolymer- und Zeolithporen) und β (4,3 ppm, Wasser in Sodalith-Käfigen) sichtbar. Beide Signale reichen aus, um das Zeolith Na-A Signal im ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR-Spektrum zu erzeugen. Die γ -Linie wiederum ist eindeutig mit den ^{29}Si -Signalen für die Q_3 -Einheiten und für das Geopolymer-Gel verknüpft. Dies bestätigt die vorherigen Annahmen von Brus et al. [20], wonach die breite ^1H -Resonanz von 10 ppm bis -1 ppm für eine weite Verteilung unterschiedlicher Wasser- bzw. anders protonierter Spezies steht.

4.4.4 Temperaturabhängigkeit der Erhärtung

One-part Geopolymere sollten so kostengünstig wie möglich hergestellt werden, um den Marktpreis von herkömmlichen Zement zu erreichen oder gar zu unterbieten. Hierfür sind niedrige Erhärtungstemperaturen von Vorteil. Der Einsatz von Geopolymeren abseits von Klimaschränken und Fertigteil-Produktionen würde zusätzliche Anwendungsgebiete wie den Straßenbau eröffnen. An dieser Stelle soll untersucht werden, welchen Einfluss Erhärtungstemperatur und -dauer auf den Reaktionsprozess haben. Zusätzlich kann geklärt werden, ob unterschiedlich temperierte Erhärtungsregime unterschiedliche Reaktionsprodukte hervorrufen.

Versuchsdurchführung

Die gesamte Versuchsdurchführung umschloss eine Probenmatrix mit 32 Endprodukten, die sich aus den beiden extremen Ausgangszusammensetzungen ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$), vier Erhärtungstemperaturen ($T=60^\circ\text{C}$, 70°C , 80°C , 90°C) und vier Erhärtungsdauern (1 Tag, 2 Tage, 3 Tage, 7 Tage) bildete. Als Silikatquelle diente Microsilica. Alle Endprodukte wurden mittels ^1H -, ^{27}Al - und ^{29}Si MAS NMR- sowie ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR-Messungen untersucht. Es soll im Folgenden auf die wichtigsten Ergebnisse eingegangen werden. Alle übrigen gemessenen Spektren werden im Anhang B der vorliegenden Arbeit gezeigt.

Ergebnisse und Diskussion

Die wichtigste Erkenntnis lautet, dass die Geopolymer-Zeolith-Komposite für eine Erhärtungstemperatur von 80°C und 90°C nach einem Tag Erhärtung den Endzustand erreicht haben. Für geringere Erhärtungstemperaturen kommt es dagegen zu einem verlangsamten Reaktionsprozess. So können in den 60°C -Spektren für beide $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangsverhältnisse nach einem Tag oder gar zwei Tagen der Erhärtung Zwischenprodukte beobachtet werden, die sich anschließend weiter umwandeln.

In Abbildung 4.13 sind die ^1H MAS NMR- und ^{29}Si MAS NMR-Spektren der Komposite dargestellt. Nach einem Tag Erhärtung bei 60°C (MS_2_60°C_1d) zeigt sich ungefähr die Hälfte der ^{29}Si -Atome als unreaktiertes SiO_2 (ca. -110 ppm, Q_4) und die andere Hälfte in einem ebenso breiten Signal bei ca. -84 ppm. Erst nach zwei Tagen Erhärtung hat sich das charakteristische Zeolith Na-A Signal gebildet. Dieses wird noch durch eine kleinere Resonanz bei ca. -96 ppm flankiert. Nach drei Tagen Erhärtung ist diese wieder verschwunden und der Komposit erreicht seinen Endzustand. Auch für MS_6_60°C_1d ist das Signal bei -96 ppm vergrößert, verglichen mit denselben Proben längerer Erhärtung.

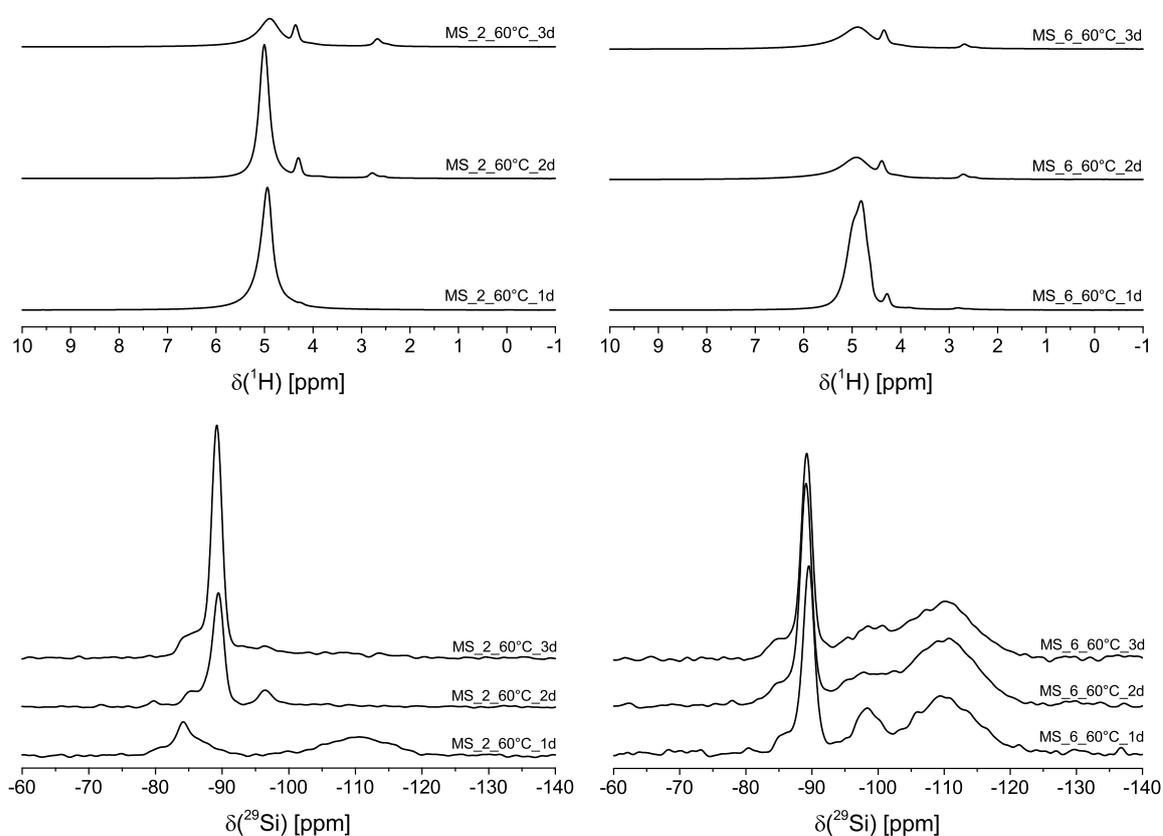


Abbildung 4.13: ^1H MAS NMR- (oben) und ^{29}Si MAS NMR-Spektren (unten) von Geopolymer-Zeolith-Kompositen mit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$ (links) und $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ (rechts) nach Erhärtungsdauern von 1 Tag, 2 Tagen oder 3 Tagen und einer Erhärtungstemperatur von 60°C .

Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Signal bei -84 ppm um das Geopolymer-Gel handelt, welches sich unter den vorherrschenden Temperaturen von 60°C weiter zu Zeolith Na-A umwandelt. Nach einem Tag der Erhärtung ist die vorhandene Silikatquelle erst ungefähr zur Hälfte gelöst worden, obwohl genügend Natriumaluminat zur vollständigen Umwandlung in Alumosilikate vorliegt. Der Gesamtreaktions-

prozess läuft damit relativ langsam ab. Für die Proben, in denen das -96 ppm-Signal auftritt, zeigen die ^1H MAS NMR-Spektren große Mengen an freiem Wasser (ca. 5 ppm, Linie γ). Bei diesem handelt es sich um das beim Anmischen zugegebene Wasser. Nach dessen Verdunstung bzw. Bindung (≥ 2 d) verringert sich auch das Signal bei -96 ppm im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum.

4.5 Reaktionsgradbestimmungen

Der Prozess der Geopolymerisation umfasst die Reaktion des Natriumaluminats mit der Silikatquelle und die Bildung von Alumosilikaten. Diese können entweder in kristalliner (Zeolith Na-A, Hydrosodalith) oder amorpher Form auftreten. Da die Kristall-Strukturen durch XRD-Untersuchungen in Abschnitt 3.4.1 gut identifizierbar sind, liegt der Fokus der NMR-Untersuchungen auf den amorphen Phasen. Von besonderer Bedeutung ist hierbei das Geopolymer-Gel, welches Festigkeit bildend wirkt.

Um ein Verständnis für die Wechselwirkungen zwischen Mikrostruktur, Geopolymerisation und Stoffeigenschaften zu gewinnen, sind im folgenden Abschnitt Reaktionsgradbestimmungen an Reaktionsprodukten mit drei verschiedenen Ausgangsverhältnissen ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2; 3,5; 6$) durchgeführt worden. Als Reaktionsgrad (ϵ) wird dabei das Verhältnis aus reagierter Silikatquelle (in den Reaktionsprodukten) und ihrer Anfangsmenge bezeichnet. Beide Größen sind mittels quantitativer ^{29}Si MAS NMR ermittelt und mit den Ergebnissen der chemischen Zersetzung durch Salzsäure (durchgeführt durch Patrick Sturm am Fachbereich 7.4, Baustofftechnologie, an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) verglichen worden [79]. Letztere Analyse wurde durch Fernandez-Jimenez et al. bereits für herkömmliche auf Flugasche basierende Two-part Geopolymere angewendet [105]. Die Methode nutzt dabei die Tatsache, dass Salzsäure die alumosilikatischen Bestandteile löst und reine Silikate ungelöst zurückbleiben.

4.5.1 Chemische Analyse

Für die chemische Zersetzung wurden die erhärteten Geopolymere gemahlen und die entstandenen Pulverproben unter Vakuum ($p = 40$ mbar) getrocknet, bis kaum noch Masseverlust auftrat ($\Delta m < 0.3$ Gew.% innerhalb von 24 h). Anschließend wurden die Pulverproben von je $(1,0000 \pm 0,0005)$ g in 250 ml Salzsäure (1:20) mit einem Magnetrührer bei einer Drehzahl von 750 Umdrehungen pro Minute gerührt. Nach 3 h wurden die Lösungen durch Filterpapier (Red Ribbon) gefiltert. Das Filterpapier und der Materialrückstand wurden anschließend in einer Platin-Schale unter der Flamme eines Bunsen-Brenners verbrannt und für weitere 5 h in einen vorgeheizten Ofen ($T = 1000$ °C) geheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in einem Exsikkator über Silicagel

wurden das Gewicht des Residuums bestimmt und mit dem Startgewicht ins Verhältnis gesetzt. Für jede Geopolymer-Probe wurde das Verfahren dreimal angewendet und deren Mittelwert gebildet. Die Standardabweichung war meist unter 0,2 Gew.% und nie größer als 0,55 Gew.%.

Neben der hohen Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zeigte auch die Anwendung der Methode auf reinen Zeolith Na-A und die Silikatquelle (Microsilica) verlässliche Ergebnisse. Der Zeolith konnte demnach zu $99,7 \pm 0,1$ Gew.% gelöst werden, Microsilica zu $2,6 \pm 0,2$ Gew.%. Der Wert für die Silikatquelle wurde anschließend benutzt, um die Werte der unreaktierten Silikatquelle in den gelösten Geopolymeren zu korrigieren. Für den finalen Wert des Reaktionsgrades $\epsilon(\text{HCl})$ mussten außerdem die Wassergehalte von getrockneten Geopolymer-Pasten und -Pulvern ins Verhältnis gesetzt werden. Die ausführliche Beschreibung der Rechnung findet sich im Artikel von Sturm et al. [79].

Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Aluminiumgehalt in der Ausgangszusammensetzung der Geopolymere der Reaktionsgrad ansteigt: Von ca. 20% für MS_6_1d, über ca. 45% für MS_3.5_1d bis ca. 97% für MS_2_1d. Für verschiedene Erhärtungsdauern (≥ 1 Tag; MS_3.5_7d) entstehen für $\epsilon(\text{HCl})$ keine signifikanten Unterschiede. Nach dem Wiegen der Lösungsrückstände von MS_3.5_1d und MS_6_1d wurden diese mittels XRD untersucht. Der Buckel für amorphe Bestandteile findet sich für diese bei $22^\circ 2\theta$ und damit an derselben Stelle wie der Buckel für die silikatischen Ausgangsmaterialien. Auch damit kann ein nennenswertes Zurückbleiben von Alumosilikaten ausgeschlossen werden.

4.5.2 Quantitative ^{29}Si MAS NMR

Wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, stellt die NMR eine verlässliche Möglichkeit dar, Stoffmengen in einer Probe zu quantifizieren. Unter der Bedingung, dass die Wiederholzeit zwischen den Signalakkumulationen mindestens das fünffache der longitudinalen Relaxationszeit T_1 betragen muss, um sicherzustellen, dass die Probe vor der Messung nahezu vollständig „ausrelaxiert“ ist. Damit ist die Fläche unter den NMR-Signalen proportional zur jeweiligen Stoffmenge. Zur Bestimmung der Flächeninhalte wurden mit Hilfe der Software *Dmfit* [106] Linienformanalysen durchgeführt, um die experimentellen Daten möglichst genau wiederzugeben. In Abbildung 4.14 sind für den Geopolymer-Zeolith-Komposit MS_3.5_1d neben dem experimentellen Spektrum die einzelnen Linienanpassungen (gestrichelte Linien) und deren Summe (graue Linie) abgebildet. Im unteren Teil der Abbildung ist die Differenz aus experimentellem Spektrum und der Linienanpassung aufgetragen und demonstriert eine gute Übereinstimmung der Prozedur (gestrichelte Linie). Die fünf NMR-Resonanzen repräsentieren die in den vorherigen Abschnitten identifizierten Bestandteile des Komposits:

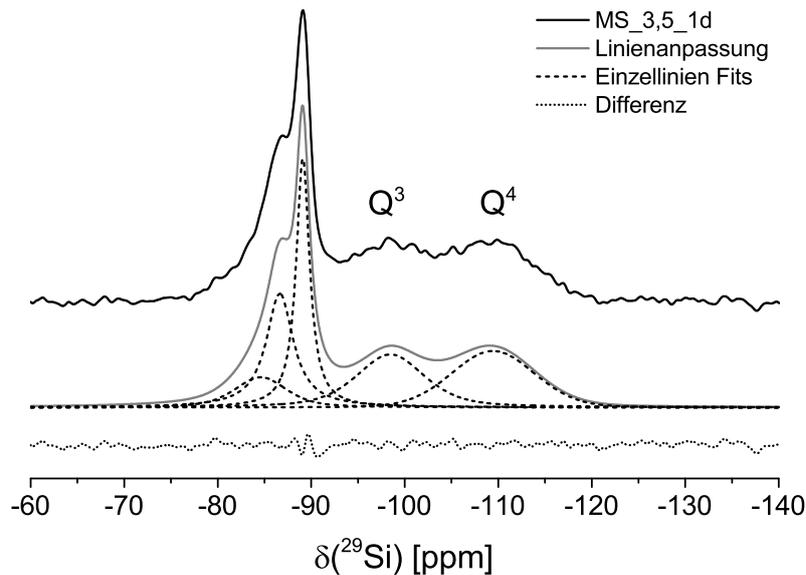


Abbildung 4.14: Linienanpassungen der einzelnen Resonanzen (gestrichelte Linien) und deren Summe (grau) für ein experimentelles ^{29}Si MAS NMR-Spektrum von MS_3.5_1d mit einer Wiederholzeit von 1200 s (schwarz). Die kleine Differenz aus experimentellem Spektrum und der Gesamtlinienanpassung ist ein Grad für die gute Übereinstimmung (gepunktet).

- Geopolymer-Gel bei -85 ppm
- Hydrosodalith bei -87 ppm
- Zeolith Na-A bei $-89,2$ ppm
- Q^3 bei -98 ppm (hydratisierte Silikatquelle)
- Q^4 bei -110 ppm (unreagierte Silikatquelle)

Die drei Resonanzen zwischen -80 ppm und -92 ppm überlagern sich gegenseitig, was ihre quantitative Analyse erschwert. Die Summe aus ihren Intensitäten ist jedoch deutlich von den Q^3 - und Q^4 -Signalen abgegrenzt. Somit kann der Reaktionsgrad $\epsilon(\text{NMR})$ ein genaues Verhältnis zwischen Silicium in Aluminosilikaten (hier ausschließlich $\text{Q}^4(4\text{Al})$) und hydratisiertem (Q^3) sowie unreagiertem Siliciumdioxid (Q^4) liefern.

$$\epsilon(\text{NMR}) [\%] = \frac{I_{\text{Gel}} + I_{\text{Soda}} + I_{\text{Na-A}}}{I_{\text{Gel}} + I_{\text{Soda}} + I_{\text{Na-A}} + I_{\text{Q}^3} + I_{\text{Q}^4}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

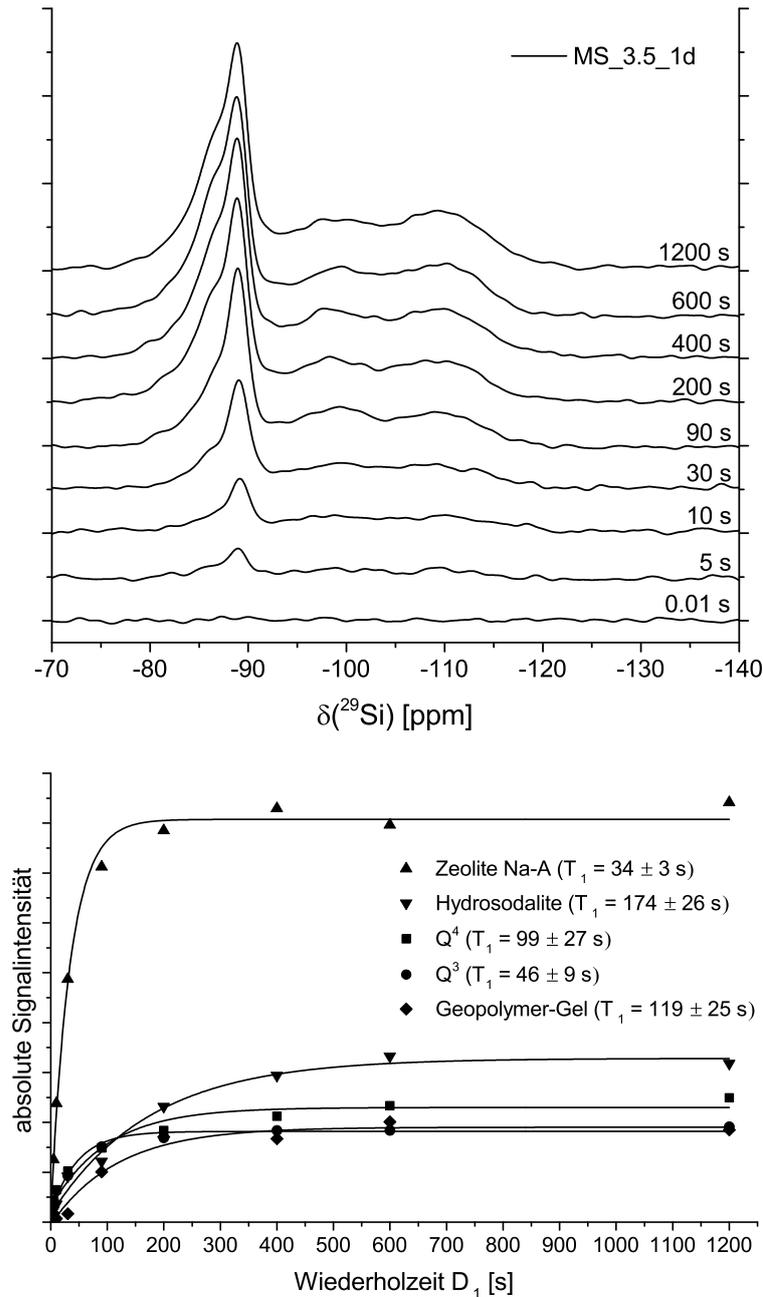


Abbildung 4.15: ^{29}Si MAS NMR-Spektren für MS_3.5_1d nach verschieden langen Wiederholzeiten D_1 (oben). Die dazugehörigen Signalintensitäten der fünf Phasenbestandteile in Abhängigkeit von D_1 und der dazugehörige exponentielle Verlauf (unten).

Die Linienanpassung wurde für Signalakkumulationen mit einer Wiederholzeit von $D_1 = 1200$ s durchgeführt. Die Aufnahme von Spektren mit kürzeren Wiederholzeiten ($D_1 = 0,01$ s, 5 s, 10 s, 30 s, 90 s, 180 s, 400 s, 600 s) diente zur Darstellung der Signalintensitäten in Abhängigkeit von D_1 in Abbildung 4.15. Zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeiten (T_1) jedes Einzelsignals wurden im Linienanpassungsprogramm *Dmfit* in einem ersten Schritt Intensität, Linienposition (δ), Linienbreite (*fwhm*) und Linienform (zwischen Lorentzlinie und Gaußform, $x \cdot G / (1 - x) \cdot L$) im

Spektrum mit $D_1 = 1200$ s bestimmt. Die drei letzten Parameter sind anschließend für die Spektren mit kürzeren Wiederholzeiten fest gesetzt und ausschließlich die Intensität angepasst worden. Mit dieser Prozedur konnten verlässliche Daten der fünf Phasenbestandteile des Materials gewonnen werden. Die jeweilige T_1 -Zeit konnte danach mit der aus Abschnitt 2.4.1 bekannten Formel 2.19 bestimmt werden. Die längste longitudinale Relaxationszeit erreicht Hydrosodalith mit 174 s, woraus folgt, dass für eine quantitative NMR-Analyse eine Wiederholzeit von 1200 s ausreichend lang ist ($D_1 \geq 5 \cdot T_1$). Der Einfluss der Wiederholzeit D_1 auf das Ergebnis der quantitativen ^{29}Si MAS NMR-Analyse von MS_3.5_1d ist in Abbildung 4.16 veranschaulicht. Für D_{11} treten noch große Schwankungen auf, während sich die einzelnen Phasen ab Wiederholzeiten von $D_1 \geq 600$ s (ca. $3,5 \cdot T_1$ der längsten T_1 -Zeit) auf ihr relatives Stoffmengeniveau regulieren.

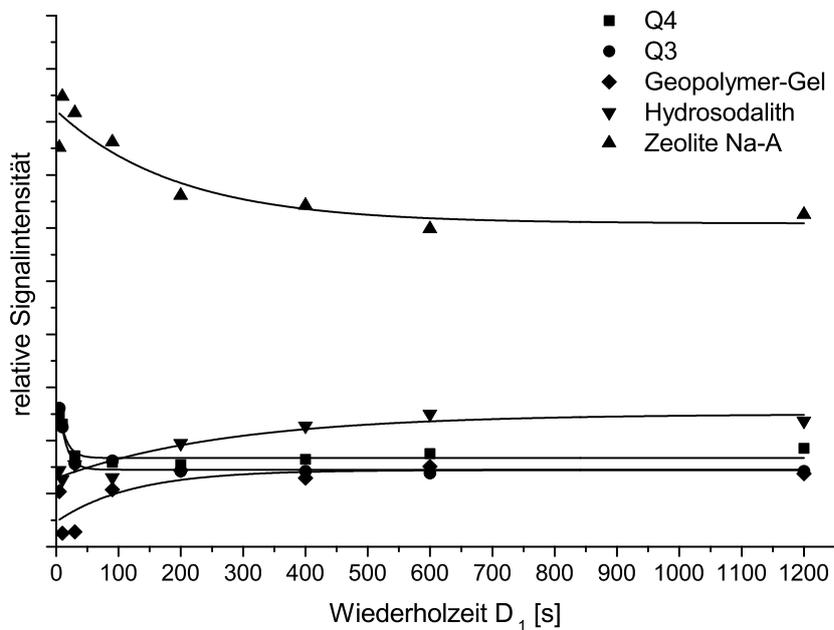


Abbildung 4.16: Veranschaulichung des Einflusses der Wiederholzeit D_1 auf das Ergebnis der quantitativen ^{29}Si MAS NMR-Analyse. Erst für Wiederholzeiten von mindestens 600 s stellen sich konstante Verhältnisse ein.

Die Stoffmengenanalyse des One-part Geopolymers MS_3.5_1d wurde anschließend auf die beiden Geopolymere MS_2_1d und MS_6_1d, sowie den reinen Zeolith Na-A und die Silikatquelle übertragen. Die dazugehörigen ^{29}Si MAS NMR-Spektren und der Vergleich der Silikatquelle mit einem Geopolymer nach Anwendung der chemischen Zersetzung sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Um den Einfluss einer längeren Erhärtungsdauer von sieben statt einem Tag zu untersuchen, wurde zusätzlich der Reaktionsgrad von MS_3.5_7d untersucht. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Reaktionsgrad $\epsilon(\text{NMR})$ und relative Stoffmengen von Q^3 - und Q^4 -Einheiten. Für Werte, die mit ~ 0 aufgeführt sind, war innerhalb des S/N-Verhältnisses kein NMR-Signal identifizierbar. Diese Proben konnten daher mit einer Wiederholzeit von 400 s gemessen werden. Die Fehlerintervalle geben ausschließlich die Unsicherheitsbeträge der durchgeführten Linienanpassungen an, nicht aber anderer Einflussfaktoren.

Geopolymer	Wiederholzeit [s]	$\epsilon(\text{NMR})$ [%]	Q^3 [%]	Q^4 [%]
MS_2_1d	400	~ 100	~ 0	~ 0
MS_3.5_1d	1200	$55,8 \pm 1,4$	$17,1 \pm 0,3$	$27,1 \pm 0,5$
MS_3.5_7d	1200	$56,4 \pm 1,4$	$16,8 \pm 0,3$	$26,8 \pm 0,5$
MS_6_1d	1200	$35,0 \pm 1,7$	$13,9 \pm 0,3$	$51,1 \pm 1,0$
Silika MS	400	~ 0	$6,0 \pm 0,2$	$94,0 \pm 1,9$

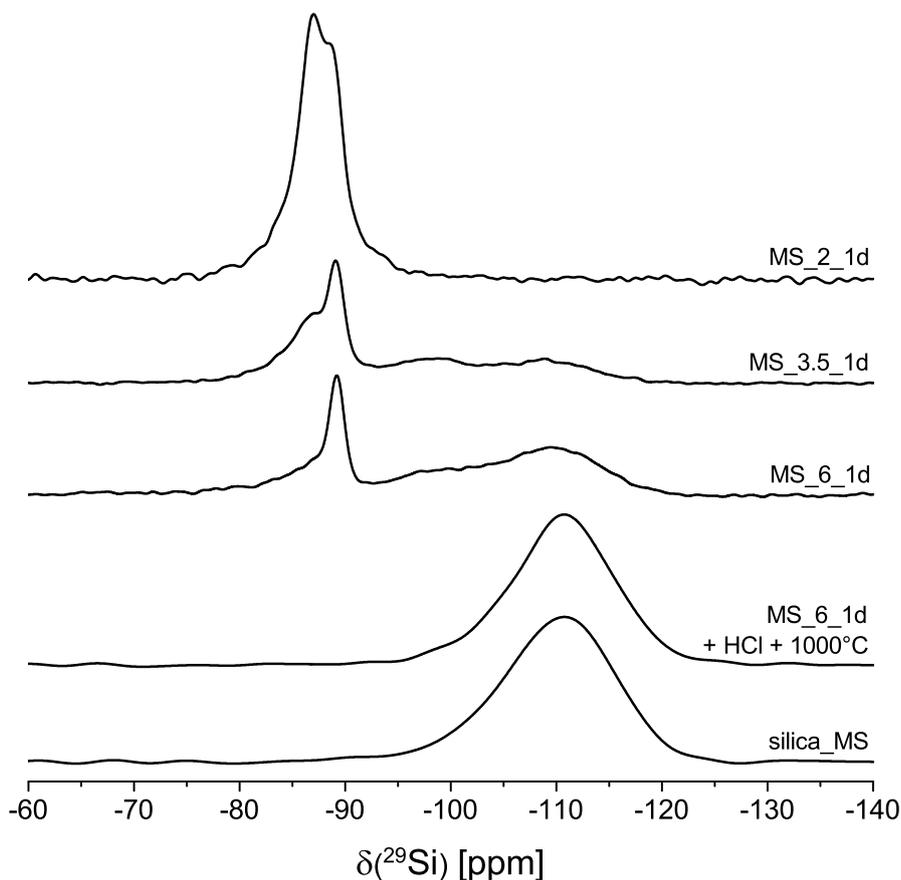


Abbildung 4.17: ^{29}Si MAS NMR-Spektren für die quantitative Untersuchung der Phasenbestandteile der drei Geopolymere-Zeolith-Komposite (MS_2_1d, MS_3.5_1d, MS_6_1d). Darunter der Vergleich zu einem Komposit nach der chemischen Zersetzung (MS_6_1d + HCl + 1000 °C) und zu dem silikatischen Ausgangsmaterial (silica_MS).

4.5.3 Vergleich der Ergebnisse

Die mittels quantitativer ^{29}Si MAS NMR bestimmten Reaktionsgrade folgen einem klaren Trend: Unter der Bedingung, dass sich das Natriumaluminat während des Geopolymerisationsprozesses vollständig auflöst (was XRD- und ^{27}Al MAS NMR-Daten zeigen), beträgt das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis der Reaktionsprodukte für alle drei untersuchten Geopolymere (MS_2, MS_3.5, MS_6) annähernd 2,0 (entspricht $\text{Si}/\text{Al}=1$). Dafür wurden die Reaktionsgrade $\epsilon(\text{NMR})$ mit den tatsächlichen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen in der Tabelle 3.2 multipliziert. Es lässt sich zusammenfassen, dass aus dem vorhandenen Siliciumdioxid so viel Alumosilikat mit einem Si/Al -Verhältnis von 1 gebildet wird, bis das hinzugegebene Natriumaluminat verbraucht ist. Neben den entstandenen kristallinen Verbindungen (Zeolith Na-A und Hydrosodalith) weist auch das Geopolymer-Gel ein Si/Al -Verhältnis von 1 auf, was ebenfalls aus der chemischen Verschiebung für $\text{Q}^4(4\text{Al})$ -Einheiten hervorgeht. Mit diesem Ergebnis zeigt die NMR-Methode ein geschlossenes Bild für den Reaktionsprozess von One-part Geopolymeren auf.

Geopolymer	$\epsilon(\text{NMR})$ [%]	$\epsilon(\text{HCl})$ [%]	Δ abs. [%]
MS_2_1d	~ 100	$96,7 \pm 0,3$	$\sim 3,3$
MS_3.5_1d	$55,8 \pm 1,4$	$45,2 \pm 3,8$	10,6
MS_3.5_7d	$56,4 \pm 1,4$	$44,3 \pm 3,9$	12,1
MS_6_1d	$35,0 \pm 1,7$	$21,5 \pm 5,2$	13,5

Tabelle 4.3: Vergleich der Reaktionsgradbestimmungen durch quantitative ^{29}Si MAS NMR $\epsilon(\text{NMR})$ und chemische Zersetzung durch Salzsäure $\epsilon(\text{HCl})$.

Die nach der chemischen Zersetzung durch Salzsäure (1:20) ermittelten Werte für den Reaktionsgrad sind stets kleiner als die nach quantitativer ^{29}Si MAS NMR. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse gegenübergestellt. Der Grund für die Abweichungen könnte eine nicht vollständige Zersetzung der Alumosilikate durch Salzsäure sein. So zeigen die ^{27}Al MAS NMR-Spektren der Residuen von MS_3.5_1d und MS_6_1d in Abbildung 4.18 neben einem breiten Hintergrundsignal ein NMR-Signal um 50 ppm. Die Signalintensitäten betragen ca. 2 % gegenüber denen der ^{27}Al MAS NMR-Spektren der ausgehärteten One-part Geopolymere³. Dies spricht dafür, dass die chemische Zersetzung durch Salzsäure nicht vollständig abgelaufen ist und der Reaktionsgrad $\epsilon(\text{HCl})$ zu niedrig ist. Die Abweichungen von $\epsilon(\text{HCl})$ gegenüber $\epsilon(\text{NMR})$ können damit jedoch nur unvollständig erklärt werden. Dennoch konnten mit der chemischen Analyse Änderungen des Reaktionsgrades zwischen One-part Geopolymeren mit unterschiedlichen Ausgangsverhältnissen identifiziert werden.

³Quantitative ^{27}Al MAS NMR-Messungen mit einem internen Standard zur Berechnung des Aluminiumanteils im Rotor wurden nicht durchgeführt.

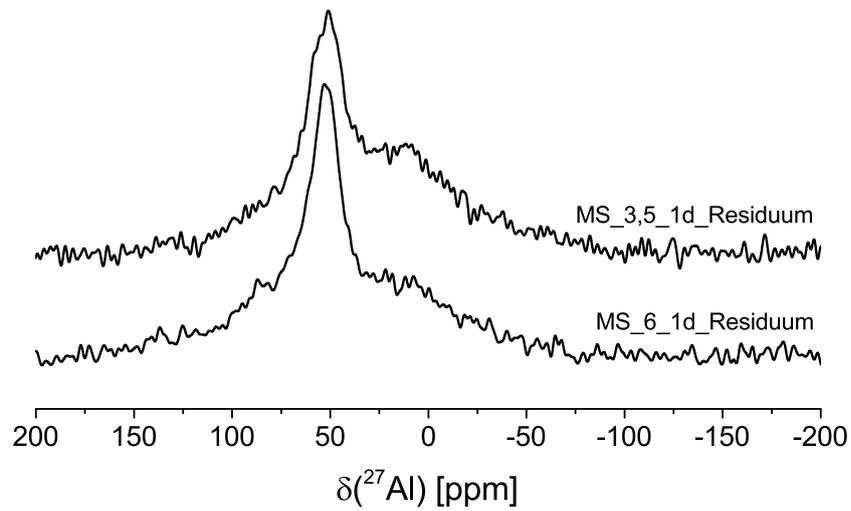


Abbildung 4.18: ^{27}Al MAS NMR-Spektren der Residuen der chemischen Zersetzung durch Salzsäure von MS_3,5_1d und MS_6_1d. Neben einem breiten Hintergrundsignal von ca. 150 ppm bis ca. -50 ppm zeichnen sich deutliche Signale um ca. 50 ppm ab.

4.6 Doppelresonanz-NMR-Anwendungen

4.6.1 ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR an Faujasith-ähnlichen Zeolithen

Motivation

Bis heute wurde die TRAPDOR MAS NMR-Methode vielfach auf Zeolithe angewendet, wobei vor allem mittels ^1H - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR zwischen Brønsted- und Lewis-Zentren unterschieden werden konnte [23, 107–111]. Kalwai und Koller [112] konnten zusätzlich dazu durch TRAPDOR- und REAPDOR-Experimente [113] ^1H - ^{27}Al -Abstände bestimmen. Dabei weisen ^1H - und ^{27}Al - aber auch ^{31}P -Kerne eine natürliche Isotopen-Häufigkeit von (nahezu) 100% auf. Dadurch ist die benötigte Messzeit verhältnismäßig kurz gegenüber der von ^{29}Si . Dieser Kern kommt nur mit einer natürlichen Häufigkeit von 4,7% vor und weist meist sehr lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten (T_1) auf. Wahrscheinlich wurden aus diesem Grund bisher nur wenige Studien zu ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR durchgeführt und veröffentlicht. Fyfe et al. untersuchten den Einfluss der Offset-Frequenz des ^{27}Al -RF-Pulses auf die Signalreduzierung für die Zeolithe A, X und Y [114]. Eine ^1H - ^{29}Si - ^{27}Al -Triple-Resonanz-Studie von Luo et al. an den Brønsted-Zentren eines H-MCM-22 Zeolithen verglich die Ergebnisse von ^1H - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Messungen mit einer ^1H - ^{29}Si CP ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Sequenz [115].

Die REDOR-Methode [21] wurde vielfach genutzt, um die heteronukleare Dipol-Kopplung und damit den molekularen Abstand zwischen einem beobachteten und einem Spin-1/2-Kern zu messen (vgl. Abs. 2.5 und 2.8.4). Bertmer und Eckert [45] konnten mit diesen Experimenten das REDOR-Dephasierungsverhalten von Mehrspinsystemen als Funktion der Spin-Echo-Zeit ($2 \cdot \tau = N \cdot T_r$) analysieren. Bis zur eigenen Veröffentlichung [47] wurde das Dephasierungsverhalten im Fall von Quadrupol-Kernen im TRAPDOR-Experiment in keinem vergleichbaren Maße untersucht. Somit ist es nun möglich, verschiedene $Q^n(m\text{Al})$ -Einheiten nicht nur anhand ihrer chemischen Verschiebung sondern auch nach der Anzahl (m) der benachbarten Aluminium Atome zu identifizieren. In der genannten Publikation wurden dafür die Zeolithe Na-X und Na-Y als Modellsubstanzen verwendet. Bei diesen treten die $Q^n(m\text{Al})$ -Signale im ^{29}Si -Spektrum separiert voneinander auf, so dass daran das TRAPDOR-Dephasierungsverhalten quantifiziert werden konnte. Die Ergebnisse wurden anschließend auf amorphe Materialien mit sich vielfach überlagernden NMR-Resonanzen übertragen.

Für Spin-1/2-Kerne wurde die REDOR-Methode [21] vielfach genutzt, um die heteronuklearen Dipol-Kopplungen und damit ihren molekularen Abstand zu messen (vgl. Abs. 2.5 und 2.8.4). Bertmer und Eckert [45] konnten mit diesen Experimenten das

Dephasierungsverhalten als Funktion der Spin-Echo-Zeit ($2 \cdot \tau = N \cdot T_r$) analysieren und damit den dipolaren Abstand sowie die Anzahl der umgebenden Atome bestimmen. Bis zur eigenen Veröffentlichung [48] wurde das Dephasierungsverhalten im Fall eines Quadrupol-Kerns im TRAPDOR-Experiment in keinem vergleichbaren Maße bestimmt. Somit ist es nun möglich, verschiedene $Q^n(mAl)$ -Einheiten nicht nur anhand ihrer chemischen Verschiebung sondern nach der Anzahl (m) der benachbarten Aluminium Atome zu identifizieren. In der genannten Publikation wurden dafür die Zeolithe Na-X und Na-Y als Modellsubstanzen verwendet, bei denen die $Q^n(mAl)$ -Signale im ^{29}Si -Spektrum separiert voneinander auftreten und an denen das Dephasierungsverhalten quantifiziert werden kann. Die Ergebnisse sollen anschließend auf amorphe Materialien mit sich vielfach überlagernden NMR-Resonanzen übertragen werden.

Methode

Das ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Experiment [22, 23] besteht aus zwei Teilmessungen. Die erste umfasst ein Spin-Echo-Experiment (S_0 , vgl. Abs. 2.8.2) auf den beobachteten Kern ^{29}Si . Für die zweite wird zusätzlich ein kontinuierlicher Radiofrequenz-Puls zwischen 90° - und 180° -Puls auf den ^{27}Al -Kern eingestrahlt, wodurch sich für alumosilikatische Verbindungen die Signalintensität des Spin-Echos reduziert (S). Wird nun die Differenz aus beiden Messungen gezogen ($\Delta S = S_0 - S$), erscheinen nur noch alumosilikatische jedoch keine reinen Silikat-Phasen mehr. Das Verhältnis aus Spin-Echo-Intensität (S_0) und TRAPDOR-Differenzsignal (ΔS) wird als TRAPDOR-Effekt ($\Delta S/S_0$) bezeichnet und normalisiert die Signalintensitäten jeder einzelnen Phase unabhängig von deren Stoffmenge, Spin-Echo- und Relaxationszeitverhalten. Dieses Verhältnis wurde ursprünglich mit dem REDOR-Experiment von Gullion und Schäfer [21] eingeführt und von Grey und Vega [23] auf die TRAPDOR-Methode übertragen. Die NMR-Messungen wurden an einem BRUKER DMX 400 Spektrometer durchgeführt, dieses ist notwendigerweise mit drei Radiofrequenz-Sendekanälen für die Kernarten ^1H (400 MHz), ^{29}Si (79,49 MHz) und ^{27}Al (119,27 MHz) ausgestattet. Im dazugehörigen 9,4 T Magnet war ein Triple-Resonanz MAS-Probenkopf installiert, dessen MAS-Probenrotationsfrequenz (ν_r) 6,0 kHz betrug. Der auf die Protonen-Frequenz abgestimmte Schwingkreis wurde für eine ^1H -Entkopplungssequenz (15° TPPM, engl. 15° two-phase pulse modulation) genutzt [42], während der zweite Schwingkreis durch eine Bandpass-Filterung gleichzeitig auf ^{29}Si und ^{27}Al abstimbar war.

Die 90° - und 180° -Pulslängen für das ^{29}Si Spin-Echo-NMR-Experiment betragen $10,5 \mu\text{s}$ bzw. $21 \mu\text{s}$. Die Spin-Echo-Zeiten (τ) können verschieden lang gewählt werden, müssen jedoch ein Vielfaches ($2 \cdot \tau = N \cdot T_r$) der MAS-Rotorperiode ($T_r = 1/6000 \text{ s} = 0,1667 \mu\text{s}$) betragen. Das Pulsprogramm wird in Abbildung 2.11 gezeigt. Die ^{27}Al -TRAPDOR-

Puls-Feldstärke ($B_1 = \gamma_{Al}\omega_1$) betrug 25 kHz, bestimmt über eine 90° -Pulslänge von $10 \mu\text{s}$ für das AlO_4 -Signal von Yttrium-Aluminium-Granat (YAG). Mit Hilfe eines direkt an den Sender geschlossenen 60 dB Dämpfungsgliedes und eines Oszilloskops (Tektronix, TDS5052B) konnte die TRAPDOR-Leistung in Watt gemessen werden. Sie betrug $(125 \pm 3) \text{ W}$ und wurde wöchentlich kontrolliert, um Verluste der Sendeleistung ausschließen zu können.

Als Sekundärstandard für die chemische Verschiebung diente Kaolinit mit seinem Hochfeld-Signal von $-91,5 \text{ ppm}$. Diese Kalibrierung wurde ebenfalls wöchentlich überprüft, um Änderungen (*engl.* field drifts) des äußeren Magnetfeldes (B_0) zu überwachen. Das Verwenden von solch langen Radiofrequenz-Pulsen kann zu einem Erhitzen der Probe im NMR-Messkopf führen, daher wurden die beiden benötigten Experimente (S_0 , S) nicht getrennt voneinander, sondern abwechselnd hintereinander („*scan-by-scan*“) durchgeführt. Damit werden beide Experimente gleichstark von einer etwaigen thermischen Änderung im Probenkopf oder in der Probe beeinflusst. Zwischen 1280 und 3200 Akkumulationen wurden für die verschiedenen Spin-Echo-Zeiten bzw. unterschiedlichen Proben durchgeführt, um ausreichend gute Signal-zu-Rausch-Verhältnisse zu erreichen. Die Wiederholzeit zwischen den Signalakkumulationen der NMR-Messungen betrug 90 s, was für T_1 -Zeiten von $(22 \pm 3) \text{ s}$ (Na-X) und $(16 \pm 2) \text{ s}$ (Na-Y) ausreichend lang ist.

Linienanpassungen

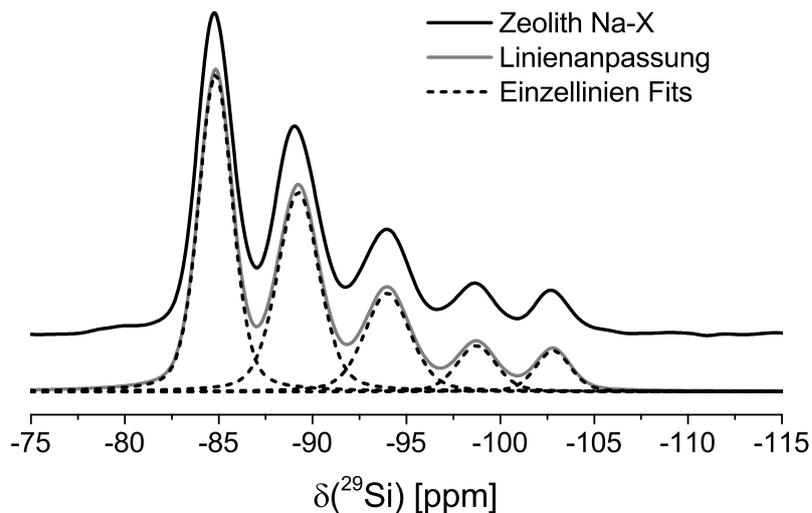


Abbildung 4.19: Linienanpassungen für die ^{29}Si -Signale des Zeoliths Na-X. Alle gemessenen Spektren (S_0 , S, alle Spin-Echo-Zeiten) wurden für ein bestmögliches S/N-Verhältnis aufsummiert, um Linienbreite, Gauß/Lorentz-Linienform ($x \cdot G / (1 - x) \cdot L$) und chemische Verschiebung jedes Signals zu determinieren.

Die Signalintensitäten wurden mit dem Linienanpassungsprogramm „SOLA“ in der BRUKER Software Topspin 3.1 bestimmt. Dieses bietet die Möglichkeit die folgenden Signal-Parameter anzupassen:

- Signalamplitude (I)
- Chemische Verschiebung (δ)
- Linienbreite ($fwhm$, engl. full width at half maximum)
- Linienform zwischen Lorentzlinie und Gaußkurve ($x \cdot G / (1 - x) \cdot L$)

Für TRAPDOR-Untersuchungen, in denen Messungen mit verschiedenen Spin-Echo-Zeiten durchgeführt wurden (vgl. Abs. 4.6.1), sind in einem ersten Schritt alle aufgezeichneten Spektren (S_0 und S je Spin-Echo-Zeit) summiert worden. In diesem Summen-Spektrum (siehe Abb. 4.19) wurden mittels SOLA die Parameter δ , $fwhm$ und die Linienform bestimmt. Im Anschluss sind diese Parameter festgesetzt und ausschließlich die Linienintensität für die jeweiligen Einzelspektren ermittelt worden. Dieses Vorgehen sichert verlässliche Bestimmungen der jeweiligen Signalintensitäten, ohne dass sich die Linienanpassungen, der sich überlagernden Linien, gegenseitig beeinflussen und sich fehlerhafte Quantifizierungen des $\Delta S/S_0$ TRAPDOR-Effektes einstellen.

Ergebnisse und Diskussion

Die ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Messungen für beide Zeolithproben wurden unter denen im vorherigen Abschnitt 4.6.1 beschriebenen, experimentellen Bedingungen durchgeführt. Fünf verschieden lange Spin-Echo-Zeiten wurden gewählt; 4,33 ms ($2 \cdot \tau = 26 \cdot T_r$), 8,67 ms ($52 \cdot T_r$), 12,67 ms ($76 \cdot T_r$), 17 ms ($102 \cdot T_r$) und 25,33 ms ($152 \cdot T_r$). In Abbildung 4.20 wird für den Zeolith Na-X das Konzept der Quantifizierung des TRAPDOR-Effekts veranschaulicht. Die linke Grafik zeigt für eine Spin-Echo-Zeit von 8,67 ms das ^{29}Si Spin-Echo-Experiment (S_0), das Dephasierungsexperiment (S) und deren Differenz ($\Delta S = S_0 - S$). Je mehr ^{27}Al -Atome die ^{29}Si -Atome umgeben, desto größer ist die Signalabnahme von S_0 zu S und damit ΔS .

Die rechte Grafik in Abbildung 4.20 zeigt die Signalintensitäten S_0 , ΔS sowie den TRAPDOR-Effekt $\Delta S/S_0$ für das $\text{Q}^4(4\text{Al})$ -Signal aller gewählter Spin-Echo-Zeiten. Das TRAPDOR-Differenzsignal (ΔS) nimmt anfangs leicht zu und fällt dann wieder ab, da das Ausgangssignal S_0 durch den Spin-Echo-Zerfall kontinuierlich abnimmt. Erst die Auswertung der normalisierten TRAPDOR-Differenz ($\Delta S/S_0$, TRAPDOR-Effekt) lässt eine Charakterisierung der $\text{Q}^4(4\text{Al})$ -Einheit zu. Mit größer werdenden

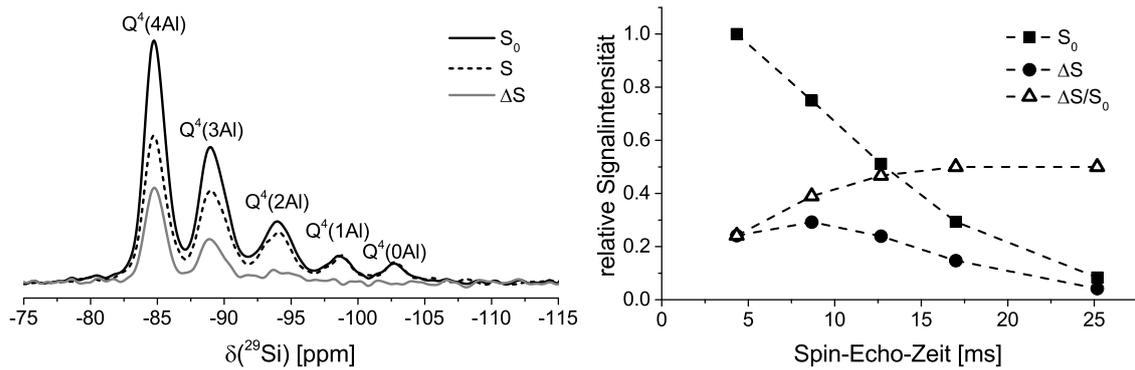


Abbildung 4.20: (Links): ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Spektren für Zeolith Na-X mit $N=52$ Rotorperioden (T_r) und einer Spin-Echo-Zeit von $2 \cdot \tau = N \cdot T_r = 8,67$ ms: ^{29}Si Spin-Echo-Linienform S_0 ohne ^{27}Al -TRAPDOR-Puls (schwarze Linie), ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Spektrum S mit ^{27}Al -TRAPDOR-Puls (gestrichelte Linie) und das Differenzspektrum $\Delta S = S_0 - S$ (graue Linie). (Rechts): Spin-Echo-Zeitabhängigkeit der Signalintensitäten S_0 und S sowie der TRAPDOR-Effekt ($\Delta S/S_0$) für das $Q^4(4Al)$ -Signal des Zeoliths Na-X.

Spin-Echo-Zeit strebt der TRAPDOR-Effekt einem konstanten Wert zu, der als unabhängige Größe für jede $Q^4(mAl)$ -Einheit betrachtet werden kann. Die Form der Datenauswertung ist aufgrund des niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für Spin-Echo-Zeiten größer als 25,33 ms nicht mehr möglich, an dieser Stelle wird die Wichtigkeit der ^1H -Entkopplung deutlich. Sie ist nicht nur nötig, um die Signalabnahme während der Daten-Aufzeichnung (FID) durch dipolar gekoppelte Protonen zu verringern und damit eine Linienverbreiterung zu verhindern, sondern sie wird auch benötigt, um das Ausgangssignal (S_0) über eine lange Spin-Echo-Zeit aufrecht zu erhalten und damit hohe Signalintensitäten mit einem möglichst großen Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufzeichnen zu können.

Das Spin-Echo-Zeit-Verhalten des TRAPDOR-Effekts ist in Abbildung 4.21 für jeweils drei $Q^4(mAl)$ -Einheiten der beiden Zeolithe aufgetragen. Dabei sind die Einheiten mit den höchsten Aluminiumgehalten gewählt worden. Bei kleinen Mengen an Aluminium, wie in $Q^4(0Al)$, $Q^4(1Al)$ (Zeolith Na-X) und $Q^4(1Al)$ (Zeolith Na-Y), reichte das S/N-Verhältnis für eine Auswertung nicht aus. Davon ist das Resultat der Untersuchung jedoch nicht abhängig, denn es ist offensichtlich, dass der TRAPDOR-Effekt mit steigender Spin-Echo-Zeit und mit der Anzahl m an ^{27}Al -Atomen in der ersten Koordinationsphäre um die ^{29}Si -Atome bis zu einem konstanten Wert ansteigt. Mit dieser Erkenntnis ist es im Folgenden möglich, unterschiedliche $Q^4(mAl)$ -Einheiten anhand ihres TRAPDOR-Effekts voneinander zu unterscheiden.

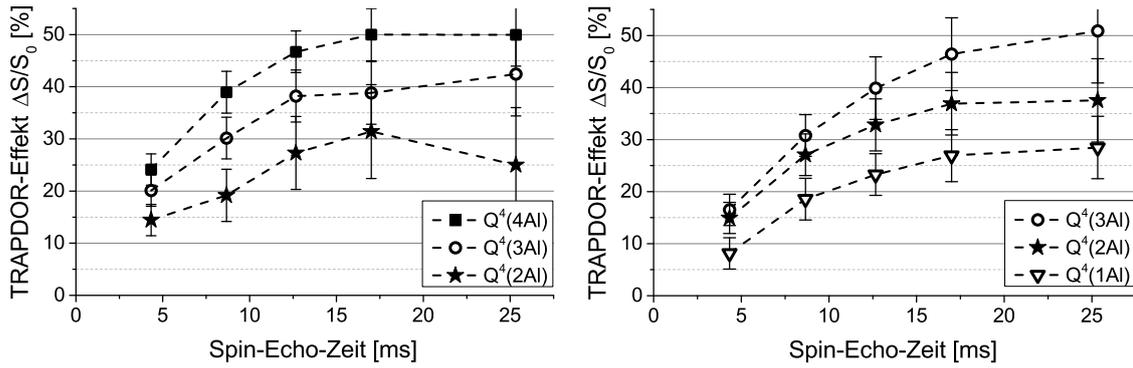


Abbildung 4.21: Der ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR-Effekte $\Delta S/S_0$ für die Zeolithe Na-X (links) und Na-Y (rechts) nach der Anwendung verschieden langer Spin-Echo-Zeiten.

Es sollten nicht die $\Delta S/S_0$ TRAPDOR-Daten der beiden Zeolithe untereinander verglichen werden. Der erzielte TRAPDOR-Effekt hängt unter anderem von der Quadrupol-Frequenz (ν_Q , vgl. Formel 2.31) ab, die über die folgende Formel mit dem Adiabazitätsparameter (α) sowie der MAS-Frequenz (ν_r) und der Feldstärke des TRAPDOR-Pulses (ν_{rf}) korreliert [23].

$$\alpha = \frac{\nu_{rf}^2}{\nu_r \cdot \nu_Q} \quad (4.2)$$

Ist der Adiabazitätsparameter größer als 1, erzeugt die Einstrahlung des ^{27}Al TRAPDOR-Pulses tatsächlich Energieniveau-Übergänge und führt so zu einer Modulation der Quadrupol-Frequenz. Die MAS-Probenrotation ist dadurch nicht mehr in der Lage die dipolare Kopplung zwischen beobachtetem Kern und Quadrupolkern effektiv zu reduzieren. Der Signalverlust von S_0 zu S tritt ein. Eine höhere Quadrupol-Frequenz bewirkt demnach einen geringeren Adiabazitätsparameter, was die Effektivität des TRAPDOR-Experiments verringert. Werden die ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Experimente der beiden Zeolithe Na-X und Na-Y in Abbildung 4.21 verglichen, zeigen sich für die identischen $Q^4(3Al)$ - und $Q^4(2Al)$ -Einheiten geringere TRAPDOR-Effekte im Zeolith Na-X. Bei derselben MAS-Rotationsfrequenz und derselben Feldstärke des TRAPDOR-Pulses ist demnach der Adiabazitätsparameter kleiner und die Quadrupol-Frequenz größer. Dies bestätigen Oka et al., nach denen Faujasith-ähnliche Zeolithe mit kleineren Si/Al-Verhältnissen größere Quadrupol-Frequenzen vorweisen [116].

Da die Quadrupol-Frequenzen bei zu untersuchenden Alumosilikaten häufig unbekannt sind, ist eine von der Spin-Echo-Zeit unabhängige Betrachtungsweise von Vorteil. Dazu wurden in Abbildung 4.22 die $\Delta S/S_0$ -Werte auf die Werte der jeweils höchsten $Q^4(mAl)$ -Einheit normiert. Es zeigen sich feste Korrelationen, die unabhängig von

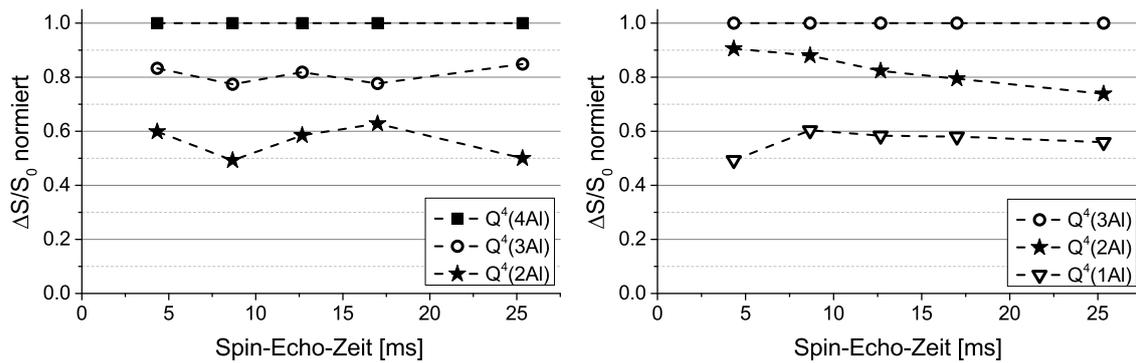


Abbildung 4.22: Normalisierte ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR-Effekte $\Delta S/S_0$ für die Zeolithe Na-X (links) und Na-Y (rechts). Der TRAPDOR-Effekt für das jeweilige höchste $Q^4(m\text{Al})$ -Signal wurde auf 1 normiert, so dass feste Verhältnisse für die Stärke der TRAPDOR-Effekte unabhängig von der Spin-Echo-Zeit entstehen.

der gewählten Spin-Echo-Zeit fortlaufen⁴. Werden anschließend über alle Datenpunkte einer jeweiligen $Q^4(m\text{Al})$ -Einheit die Mittelwerte und deren Standardabweichungen gebildet, zeigen sich für beide Zeolithe sehr ähnliche Verhältnisse. Für Na-X lautet es $1 : 0,81 \pm 0,03 : 0,56 \pm 0,06$ für $Q^4(4\text{Al}) : Q^4(3\text{Al}) : Q^4(2\text{Al})$ und für Na-Y $1 : 0,82 \pm 0,07 : 0,56 \pm 0,04$ für $Q^4(3\text{Al}) : Q^4(2\text{Al}) : Q^4(1\text{Al})$.

Abschließend soll noch ein wichtiges Phänomen erläutert werden. Abbildung 4.23 zeigt das Spin-Echo-Spektrum S_0 und das TRAPDOR-Differenzspektrum ΔS des Zeoliths Na-Y nach einer Spin-Echo-Zeit von 25,33 ms. Für solch lange Spin-Echo-Zeiten zeigt auch die $Q^4(0\text{Al})$ -Einheit einen schwachen TRAPDOR-Effekt von ca. 10%, obwohl hier keine Si–O–Al-Bindungen vorherrschen. Dieser TRAPDOR-Effekt wird durch weiter entfernte ^{27}Al -Atome verursacht. Die Möglichkeit von **Si–O–Si–O–Al**-Bindungen besteht zwar für alle $Q^4(m\text{Al})$ -Einheiten, die Auswirkungen auf den TRAPDOR-Effekt sind aber kleiner, je größer m ist und schließlich am kleinsten für $Q^4(4\text{Al})$. Dort kann es unter der Voraussetzung der Löwenstein-Regel nur zu **Si–O–Al–O–Si–O–Al**-Bindungen kommen, in denen entfernte ^{27}Al -Atome einen größeren Abstand als in **Si–O–Si–O–Al**-Bindungen aufweisen. Ähnliche Effekte treten in der NMR beispielsweise für das Kreuzpolarisations-Experiment (CP) auf. Hier können protonenfreie Q_4 -Gruppen durch entfernte Q_3 -Gruppen mittels langer CP-Kontaktpulse magnetisiert werden. Die Wahl von kurzen Kontaktpuls-Zeiten bzw. kurzen Spin-Echo-Zeiten im TRAPDOR MAS

⁴Das Verhältnis des TRAPDOR-Effekts der $Q^4(2\text{Al})$ - zur $Q^4(4\text{Al})$ -Einheit im Zeolith Na-Y scheint mit steigender Spin-Echo-Zeit zu fallen. Für die Hauptaussage dieser ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Studie ist diese Abweichung jedoch nur von geringer Bedeutung, da die Verhältnisse der einzelnen $Q^4(m\text{Al})$ -Einheiten immer noch für jede Spin-Echo-Zeit voneinander getrennt erscheinen. Außerdem sollte beachtet werden, dass der Größtfehler aus S/N-Verhältnis und Linienanpassung in Abbildung 4.21 bis zu 9% beträgt.

NMR-Experiment können solche Effekte verhindern. Für das Konzept der Trennung einzelner $Q^4(mAl)$ -Einheiten durch ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR stellen die schwachen TRAPDOR-Effekte entfernter ^{27}Al -Atome auf Grund ihrer kleinen Größe jedoch kein Hindernis dar.

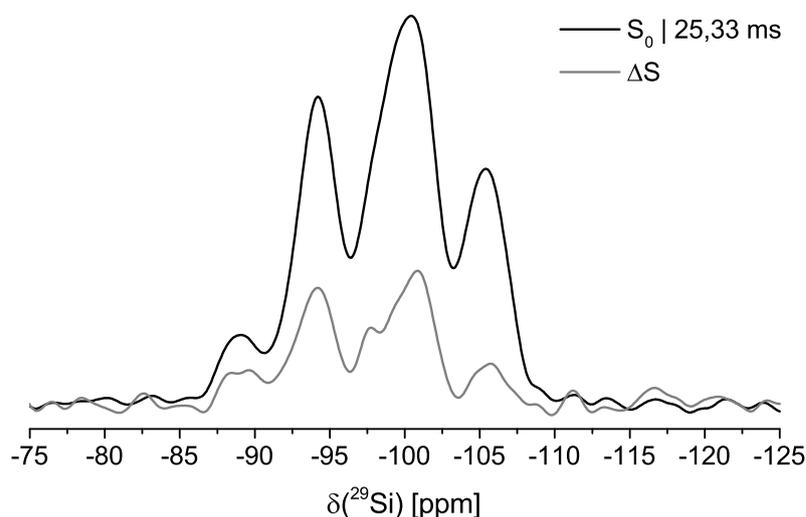


Abbildung 4.23: Das ^{29}Si Spin-Echo-Spektrum (S_0) und das ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Differenzsignal (ΔS) bei einer Spin-Echo-Zeit von 25,33 ms für Zeolith Na-Y.

4.6.2 Analyse von One-part Geopolymeren

Motivation

Die im vorangegangenen Abschnitt 4.6.1 gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend auf One-part Geopolymere angewendet. Es soll bei diesen analysiert werden, inwieweit sich alumosilikatische Verbindungen gebildet haben. Das ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Experiment ist hierbei nur noch unter der Verwendung einer Spin-Echo-Zeit durchgeführt worden, da ein Vergleich zwischen den verschiedenen Phasen ausreicht und nicht der maximale TRAPDOR-Effekt bestimmt werden soll. Aus Grafik 4.22 geht hervor, dass der TRAPDOR-Effekt von der Anzahl an ^{27}Al -Atomen (m) in den $Q^4(mAl)$ -Einheiten abhängt und unabhängig von der Spin-Echo-Zeit feste Verhältnisse zu anderen $Q^4(mAl)$ -Einheiten bildet.

Die drei One-part Geopolymere aus Microsilica (MS_3,5_1d), dem Filtrerrückstand (CR_3,5_1d) und der Reisschalenasche (RHA_3,5_1d) wurden alle unter identischen Bedingungen (80 °C, 80% RH, 1 Tag Erhärtung) und mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangsverhältnis von 3,5 hergestellt. Die ^{29}Si MAS NMR-Spektren (siehe Abb. 4.4) zeigen für alle drei Materialien Signale über eine ähnlich große spektrale Breite von ca. -80 ppm bis ca. -120 ppm. Während die MS- und CR-Geopolymer-Zeolith-Komposite große

Mengen an Zeolith Na-A bei einer chemischen Verschiebung von $-89,2$ ppm [54] aufweisen, sind die Signalintensitäten der Phasen des RHA-Geopolymers ähnlich einer Gauß-Kurve verteilt. Es stellt sich die Frage, welche Alumosilikat-Phasen sich gebildet haben und ob reine Silikatphasen unreaktiv zurückgeblieben sind.

Im Abschnitt 4.5 zur Reaktionsgradbestimmung von auf Microsilica basierenden Geopolymer-Zeolith-Kompositen wurde gezeigt, dass während der Geopolymerisation SiO_2 zu Alumosilikaten mit einem Si/Al-Verhältnis von 1 ($\text{Q}^4(4\text{Al})$ -Einheiten; Geopolymer-Gel, Zeolith Na-A, Hydrosodalith) reagiert. Nicht benötigtes und somit überschüssiges Silicium bleibt hydratisiert (Q_3 , Signal bei -98 ppm) oder unreaktiv (Q_4 , bei -110 ppm) zurück [79]. Mit Hilfe der ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Methode sollen die beiden letztgenannten ^{29}Si -Signale auf ihre Verknüpfungen mit ^{27}Al -Atomen untersucht werden. Damit kann gezeigt werden, dass es sich um aluminiumfreie Phasen handelt und alle vorherigen Annahmen zur Reaktionsgradbestimmung richtig sind.

Die Analysen von Geopolymeren, die keine größeren Mengen an kristallinen Phasen beinhalten, gehen ausschließlich von der Bildung von $\text{Q}^4(m\text{Al})$ -Einheiten aus [16, 105, 117]. So werden Linienanpassungen nur mit diesen fünf Signalen durchgeführt und aus den Signalintensitäten das Si/Al-Verhältnis nach Formel 3.1 [51] bestimmt. Die Überlagerung mit reinen Silikatphasen neben $\text{Q}^4(0\text{Al})$ und eine erforderliche Ergebniskorrektur wird dort nicht in Betracht gezogen. Abbildung 3.3 im Abschnitt 3.1 zu den chemischen Verschiebungen der $\text{Q}^n(m\text{Al})$ -Signale zeigt, dass das Q_3 -Signal zwei $\text{Q}^4(m\text{Al})$ -Signale (mit $m = 1, 2$) überlagert. Vor diesem Hintergrund soll das ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Experiment prüfen, ob das vorhandene Aluminium wirklich über die gesamte spektrale Breite in das One-part Geopolymer eingebunden ist.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.24 zeigt die Anwendung des ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Experiments bei einer gewählten Spin-Echo-Zeit von ($2 \cdot \tau = 52 \cdot T_r = 8,67$ ms) auf One-part Geopolymere. Es lassen sich eindeutige Unterschiede zwischen den Geopolymer-Zeolith-Kompositen (MS_3,5_1d, CR_3,5_1d) und dem Reisschalenasche-Geopolymer erkennen. Während sich für erstere Alumosilikate (fast) ausschließlich im spektralen Bereich zwischen 80 ppm und 92 ppm gebildet haben, zeigt das Experiment für RHA_3,5_1d Aluminium-Verbindungen zwischen 80 ppm und 107 ppm an. Die Ergebnisse des ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Experiments sollen im Folgenden genauer analysiert werden. Dafür sind die TRAPDOR-Effekte der einzelnen Phasenbestandteile in Tabelle 4.4 aufgelistet.

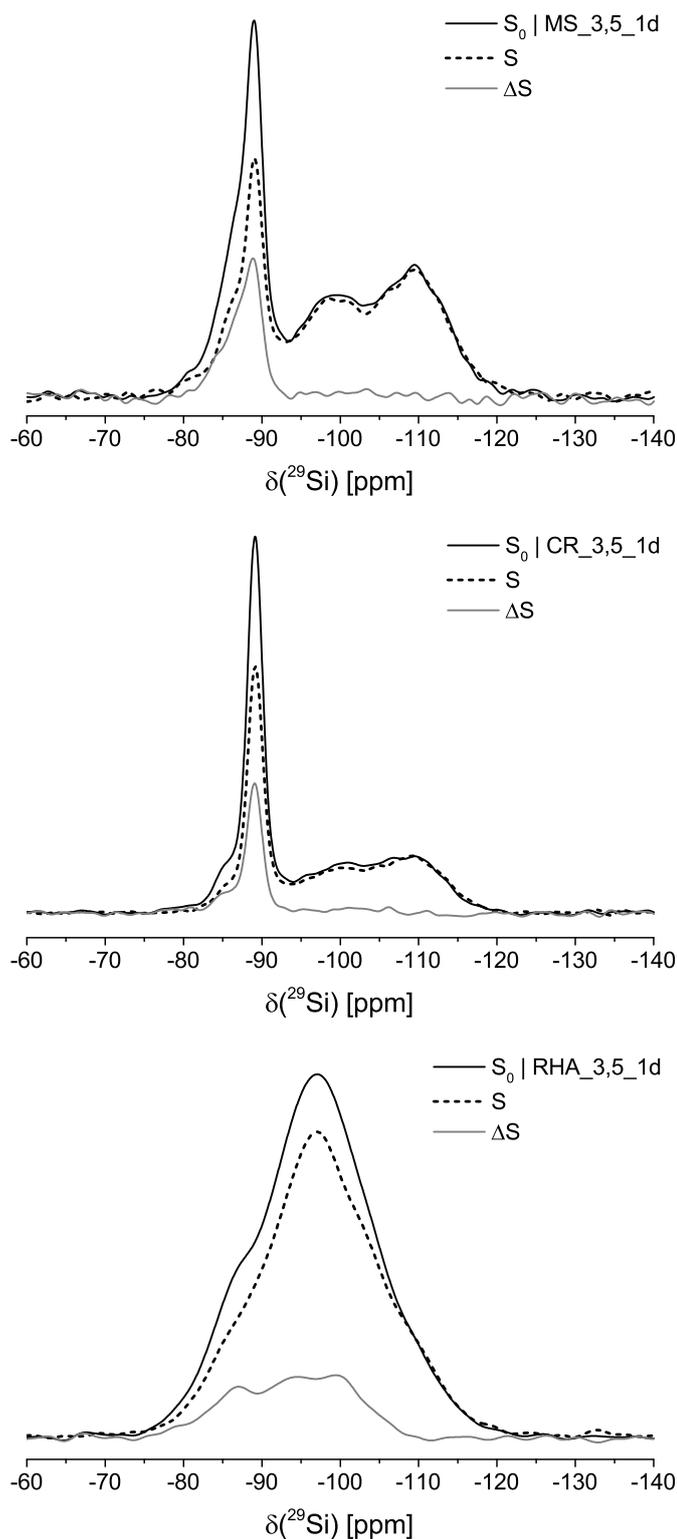


Abbildung 4.24: ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Spektren für die drei One-part Geopolymere MS_3,5_1d (oben), CR_3,5_1d (Mitte) und RHA_3,5_1d (unten) bei $N=52$ Rotorperioden (T_r) und einer Spin-Echo-Zeit von $2 \cdot \tau = N \cdot T_r = 8,67$ ms: ^{29}Si Spin-Echo-Linienform S_0 ohne ^{27}Al -TRAPDOR-Puls (schwarze Linie), ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Spektrum S mit ^{27}Al -TRAPDOR-Puls (gestrichelte Linie) und das Differenzspektrum $\Delta S = S_0 - S$ (graue Linie)

Tabelle 4.4: Übersicht der durch Linienanpassung ermittelten ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR-Effekte ($\Delta S/S_0$) für ausgewiesene alumosilikatische Verbindungen sowie deren chemische Verschiebungen (δ)

Geopolymer	Phase	Position ($-\delta$)	TRAPDOR-Effekt ($\Delta S/S_0$)
MS_3.5_1d	Geopolymer-Gel	~ 84 ppm	45%
	Hydrosodalith	~ 86 ppm	40%
	Zeolith Na-A	89,2 ppm	37%
	Q ³	~ 100 ppm	$\sim 5\%$
	Q ⁴	~ 110 ppm	0%
CR_3.5_1d	Geopolymer-Gel	~ 85 ppm	42%
	Zeolith Na-A	89,2 ppm	34%
	Q ³	~ 100 ppm	$\sim 5\%$
	Q ⁴	~ 110 ppm	0%
RHA_3.5_1d	Q ⁴ (4Al)	$\sim 85,5$ ppm	37%
	Q ⁴ (3Al)	~ 91 ppm	21%
	Q ⁴ (2Al)	~ 96 ppm	17%
	Q ⁴ (1Al)	$\sim 101,5$ ppm	15%
	Q ⁴ (0Al)	$\sim 108,5$ ppm	0%

Geopolymer-Zeolith-Komposite

Auch wenn die Signalüberlagerungen und das verhältnismäßig schlechte S/N-Verhältnis eine exakte Bestimmung erschweren, zeigt sich für die Geopolymer-Zeolith-Komposite der größte ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR-Effekt jeweils für das Geopolymer-Gel, gefolgt von den Kristallphasen (Zeolith Na-A, Hydrosodalith zusätzlich in MS_3,5_1d). Beide Komposite weisen zusätzlich ein kleines Differenzsignal (ca. 5%) für ihre Q³-Resonanz auf. Dieses kann verschiedene Ursachen haben. An der Grundaussage, dass es sich bei den breiten Resonanzen bei -100 ppm und -110 ppm um Q³ bzw. Q⁴ handelt, ändert keine der folgenden Möglichkeiten etwas.

Der ermittelte TRAPDOR-Effekt für Q³ könnte reines Signal-Rauschen sein. Da es aber für beide Geopolymer-Zeolith-Komposite gleichermaßen auftritt, sollte das als Erklärung nicht ausreichen. Es könnte sich um Aluminium handeln, das in den hydratisierten Siliciumpartikeln eingeschlossen ist. Aus Tabelle 3.1 im Abschnitt zu den Ausgangsmaterialien wird ersichtlich, dass der Filtrerrückstand (CR) ca. 4 Gew.% Al_2O_3 beinhaltet, Microsilica (MS) jedoch nur 0,17 Gew.%, so dass sich diese Erklärung auch ausschließt. Daher bleiben zwei Begründungen für dieses Signal: Es könnte sich eine kleine Menge einer alumosilikatischen Phase (denkbar ist anhand der Signalposition Q⁴(1Al)) gebildet haben. Oder aber der TRAPDOR-Effekt entsteht über einen Mecha-

nismus, der schon bei den Untersuchungen an Zeolithen (vgl. Abs. 4.6.1) beobachtet wurde. Dort entsteht ein TRAPDOR-Effekt für $Q^4(0Al)$ -Einheiten, obwohl diese kein Aluminium in der ersten Koordinationssphäre (Si–O–Al) vorweisen. Der Effekt kann jedoch für die zweite Sphäre (Si–O–Si–O–Al) auftreten. Denkbar ist damit für die Komposite, dass das hydratisierte Q^3 die Oberfläche der unreaktierten Q^4 -Partikel bildet und mit den ^{27}Al -Atomen der aluminosilikatischen Phasen (Geopolymer-Gel, Zeolith Na-A, ggf. Hydrosodalith) aus der näheren Umgebung wechselwirkt. Aus dieser Erkenntnis erschließt sich die Morphologie der Geopolymer-Zeolith-Komposite. Die Silikat-Partikel bestehen im Inneren aus unreaktierten Siliciumdioxid (SiO_2 , Q^4) und werden von hydratisierten Silicium (Q^3) umschlossen. Die einzelnen Partikel – oder auch Agglomerate davon – liegen wiederum in einem aluminosilikatischen Netzwerk ($Q^4(4Al)$), das während der Geopolymerisation entstanden ist.

Reisschalenasche-Geopolymer

Im Gegensatz zu den Kompositen weist der Reisschalenasche-Geopolymer über eine große spektrale Breite deutliche TRAPDOR-Effekte auf. Dabei handelt es sich um die möglichen $Q^4(mAl)$ -Verbindungen (mit $m = 1, 2, 3, 4$). An diese schließt sich im Hochfeld das $Q^4(0Al)$ -Signal um $-108,5$ ppm an, bei dem kein TRAPDOR-Effekt auftritt. Die entsprechenden Linienanpassungen dieser ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Untersuchung sind in Abbildung 4.25 gezeigt. Daraus folgt, dass sich die Silikatquelle (RHA; 88,5% SiO_2 ; 0,6% Al_2O_3) während des Anmischens zu einem großen Teil gelöst und mit dem Natriumaluminat zu vielfältigen Verbindungen verbunden haben muss. Im Vergleich zu den Geopolymer-Zeolith-Kompositen – bei denen während der Geopolymerisation nur $Q^4(4Al)$ -Einheiten entstanden sind – muss der Lösungsprozess der Silikatquelle leichter bzw. schneller abgelaufen sein, so dass siliciumreichere Phasen entstanden sind.

Durch die breiten, stark überlagerten Linien des RHA-Geopolymers ist es nicht möglich, neben den Signalpositionen der $Q^4(mAl)$ -Einheiten weitere, ebenso mögliche $Q^n(mAl)$ -Einheiten (mit $n < 4$) zu identifizieren. Daher wurden die erzielten Ergebnisse (chemische Verschiebung, Linienbreite, Linienform) einer quantitativen ^{29}Si MAS NMR-Untersuchung unterzogen (siehe Tab. 4.5). Nach Formel 3.4 [51] ergibt sich daraus ein Si/Al-Verhältnis von 1,89, welches höher als die Ausgangszusammensetzung des Geopolymers ($Si/Al=1,74$ bzw. $SiO_2/Al_2O_3=3,48$) ist. Dieses Ergebnis spricht für das Vorhandensein reiner Aluminat-Phasen, die in der Betrachtung der Aluminosilikate mittels ^{29}Si NMR nicht beobachtet werden können. Im folgenden Abschnitt 4.6.3 wurden deshalb ^{27}Al - ^{29}Si REDOR MAS NMR-Untersuchungen durchgeführt, um zu

zeigen, dass es sich bei dem AlO_6 -Signal des Reisschalenasche-Geopolymers (vgl. Abb. 4.3) tatsächlich um eine silikatfreie Aluminat-Phase handelt⁵.

Tabelle 4.5: Intensitäten der durch quantitative ^{29}Si MAS NMR bestimmten $\text{Q}^4(m\text{Al})$ -Signale in %. Daraus folgt ebenso das Stoffmengen-Verhältnis.

Signal	$\text{Q}^4(4\text{Al})$	$\text{Q}^4(3\text{Al})$	$\text{Q}^4(2\text{Al})$	$\text{Q}^4(1\text{Al})$	$\text{Q}^4(0\text{Al})$
$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm]	-85,6	-90,7	-96,0	-101,6	-108,5
Intensität [%]	16,4	19,3	34,9	18,5	10,9

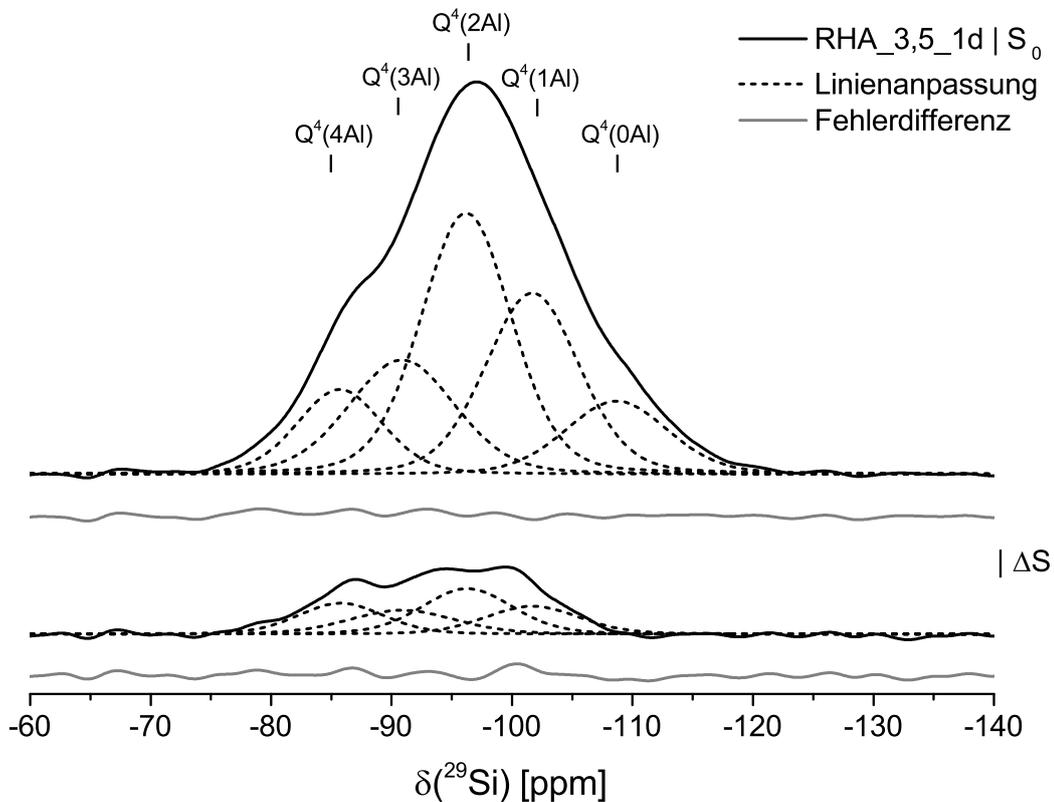


Abbildung 4.25: Experimentelle Daten (schwarze Linie), Linienanpassungen (gestrichelt) und deren Fehlerdifferenz (grau) für $\text{Q}^4(m\text{Al})$ -Einheiten ($m = 0, 1, 2, 3, 4$) des One-part Geopolymers RHA_3,5_1d für das ^{29}Si Spin-Echo-NMR-Experiment (S_0 , oben) und das ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Differenzspektrum (ΔS , unten).

⁵Das Auftreten von reinen Aluminat-Phasen spricht nicht gegen das Vorhandensein reiner Silikat-Phasen. So ist denkbar, dass – ähnlich zu den Geopolymer-Zeolith-Kompositen – hydratisierte Silikat-Partikel auftreten. Das Verhältnis der Stoffmengen für Alumosilikate, reiner Silikat- und Aluminat-Phasen muss schlussendlich das Si/Al-Verhältnis der Ausgangszusammensetzung einnehmen.

4.6.3 Lokalisierung der ^{27}Al -Spezifikationen in One-part Geopolymeren

Motivation

Die ^{27}Al MAS NMR-Spektren der Geopolymer-Zeolith-Komposite zeigen neben dem dominierenden AlO_4 -Signal eine kleine AlO_6 -Resonanz bei 8 ppm (vgl. Abb. 4.3). In einer Versuchsreihe mit ^{27}Al - ^1H - und ^{27}Al - ^{29}Si REDOR MAS NMR-Experimenten konnten diese näher analysiert werden [118]. Dabei fanden sich neben dem schmalen AlO_4 -Signal bei 58,2 ppm für Zeolith Na-A ein breiteres AlO_4 -Signal bei ca. 65 ppm. Dessen verhältnismäßig kurze Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 , sowie der große ^{27}Al - ^1H -REDOR-Effekt ließen dabei auf eine protonenreiche Phase schließen. Ein ähnlich hoher Wassergehalt konnte aus dem REDOR-Verhalten des AlO_6 -Signal geschlussfolgert werden. Die Durchführung von ^{27}Al - ^{29}Si REDOR MAS NMR-Messungen konnte zusätzlich bestätigen, dass die AlO_6 -Resonanz kein oder nur sehr wenig Silicium in direkter Nähe aufweist.

An der RHA_3,5_1d-Probe sollen hier dieselben Methoden genutzt werden, um deren ^1H -, ^{27}Al - und ^{29}Si -Bindungen zu analysieren und um zu untersuchen, ob reine Aluminat-Phasen vorliegen. Diese komplett amorphe Probe ist dabei bestens für die Untersuchungen geeignet. Zum einen weil das AlO_4 -Signal von keiner Zeolith-Resonanz dominiert wird und zum anderen weil die Signalintensitäten für AlO_4 und AlO_6 in etwa gleich groß sind (vgl. Abb. 4.3).

Methode

Der Triple-Resonanz-Probenkopf für 4 mm Rotoren diente ebenso für die ^{27}Al - ^1H - und die ^{27}Al - ^{29}Si REDOR MAS NMR-Experimente. Die 90° - und 180° -Pulsängen wurden für das AlO_4 -Signal von YAG bestimmt und betragen $2,2\ \mu\text{s}$ bzw. $4,4\ \mu\text{s}$. Die jede halbe Rotorperiode ($\nu_r = 12,5\ \text{kHz}$; $T_r = 1/\nu_r = 80\ \text{ms}$) eingestrahlt 180° -REDOR-Pulse dauerten für ^1H $7,75\ \mu\text{s}$ und für ^{29}Si $13,5\ \mu\text{s}$ und reduzieren das ^{27}Al -Signal größtmöglich. Ein ausreichendes S/N-Verhältnis konnte mit 1024 (^{27}Al - ^1H) bzw. 4096 (^{27}Al - ^{29}Si) Akkumulationen hergestellt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurden 11 verschiedene Spin-Echo-Zeiten ($2 \cdot \tau = N \cdot T_r = 0,16\ \text{ms}$; $0,32\ \text{ms}$; $0,48\ \text{ms}$; $0,80\ \text{ms}$; $1,28\ \text{ms}$; $2,40\ \text{ms}$; $4,00\ \text{ms}$; $5,60\ \text{ms}$; $8,00\ \text{ms}$; $12,00\ \text{ms}$; $16,00\ \text{ms}$) gewählt, mit denen die ^{27}Al - ^1H - und ^{27}Al - ^{29}Si REDOR MAS NMR-Messungen durchgeführt wurden. Exemplarisch sind die gemessenen Spektren (S_0 ; S) und die REDOR-Differenzspektren (ΔS) für die Spin-Echo-Zeit von $2,40\ \text{ms}$ in Abbildung 4.26 gezeigt. Das AlO_6 -Signal weist keinen ^{27}Al - ^{29}Si -REDOR-Effekt auf, erreicht dafür jedoch einen

^{27}Al - ^1H -REDOR-Effekt von 88%. Sehr ähnliche Resultate werden für die Schulter der AlO_4 -Resonanz bei 65 ppm erzielt. Das AlO_4 -Hauptsignal bei 58 ppm erreicht einen mittleren (39%) ^{27}Al - ^1H - und einen geringen (2,5%) ^{27}Al - ^{29}Si -REDOR-Effekt, wobei hierbei nur die Wechselwirkungen mit den ^{29}Si -Isotopen (natürliche Häufigkeit 4,7%) wiedergegeben werden und somit stellvertretend für die übrigen ^{28}Si -Isotope stehen.

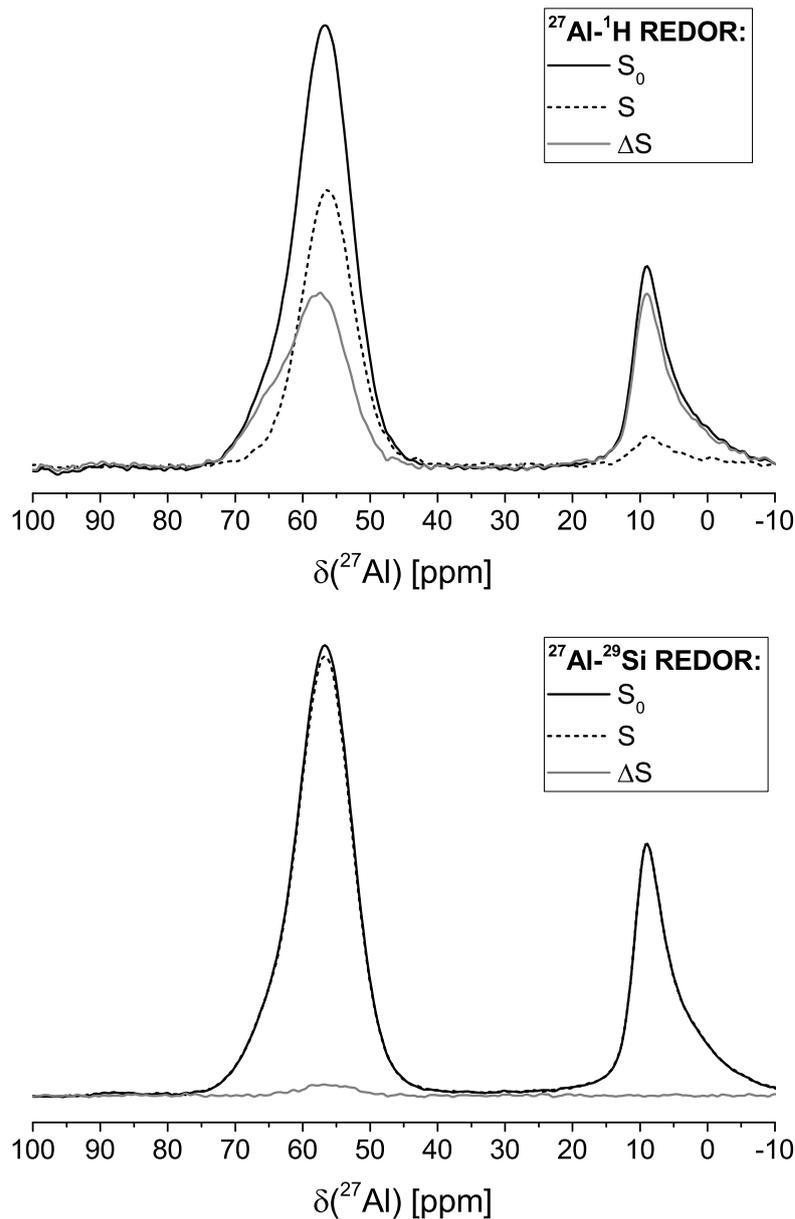


Abbildung 4.26: REDOR MAS NMR-Messungen an RHA_3,5_1d bei der Spin-Echozeit von 2,40 ms. (Oben): Das ^{27}Al - ^1H -Differenzsignal (ΔS) der AlO_6 -Resonanz bei 8 ppm hat nahezu die Signalintensität des Ausgangssignals (S_0) erreicht. Der REDOR-Effekt ($\Delta S/S_0$) des AlO_4 -Signals bei ca. 65 ppm ist größer als der der Hauptresonanz bei 58 ppm. (Unten): Der ^{27}Al - ^{29}Si -REDOR-Effekt ist aufgrund der natürlichen Häufigkeit des ^{29}Si -Isotops von 4,7% sehr gering, jedoch größer für das AlO_4 -Signal bei 58 ppm als für die beiden übrigen Signale.

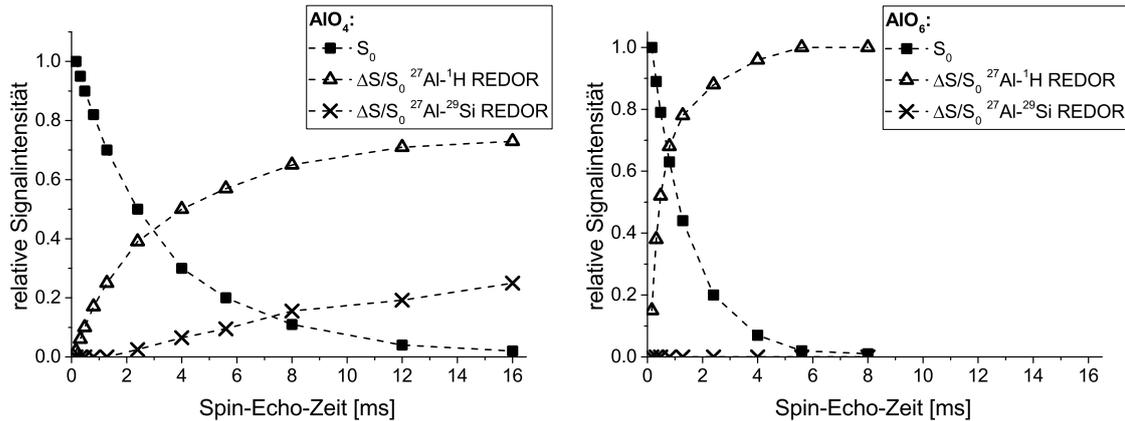


Abbildung 4.27: REDOR-Effekte ($\Delta S/S_0$) der ^{27}Al - ^1H - und ^{27}Al - ^{29}Si REDOR MAS NMR-Messungen für das AlO_4 -Signal bei 58 ppm (links) und das AlO_4 -Signal bei 8 ppm (rechts) bei verschiedenen langen Spin-Echo-Zeiten. Diese weisen auf einen höheren Wassergehalt der AlO_6 - gegenüber den AlO_4 -Signalen hin, wobei kein Silicium an sechsfach koordiniertem Aluminium nachgewiesen werden kann.

Die Analyse der REDOR-Effekte für alle Spin-Echo-Zeiten in Abbildung 4.27 verdeutlicht die Unterschiede zwischen den genannten Signalen. Schon der schnelle Abfall des AlO_6 -Ausgangssignals S_0 für steigende Spin-Echo-Zeiten weist auf kürzere Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 hin, die aus einem erhöhten Wassergehalt resultieren, welcher sich durch den schnellen Anstieg des ^{27}Al - ^1H -REDOR-Effektes ($\Delta S/S_0$) bestätigen. Dahingegen weist die AlO_4 -Resonanz bei 58 ppm einen weniger starken Anstieg des ^{27}Al - ^1H -REDOR-Effektes (Maximum von 73%) auf. Die ^{27}Al - ^{29}Si -REDOR-Effekte zeigen ein ebenso konträres Bild. Während zwischen den ^{27}Al - und ^{29}Si -Atomen für AlO_6 keine dipolare Kopplung nachgewiesen werden kann, ist sie für AlO_4 nachweisbar. Diese erreicht maximal 25% für lange Spin-Echo-Zeiten.

Mit diesen Erkenntnissen lassen sich die beiden Koordinationsarten des Aluminiums im Geopolymer lokalisieren. Während die tetraedrische Koordination (AlO_4) im aluminosilikatischen Netzwerk auftritt (hoher ^{27}Al - ^{29}Si -, geringerer ^{27}Al - ^1H -REDOR-Effekt), liegt die oktaedrische Koordination (AlO_6) nur als protonenreiche Aluminat-Phase vor (kein ^{27}Al - ^{29}Si -, sehr hoher ^{27}Al - ^1H -REDOR-Effekt). Dabei handelt es sich um amorphes Aluminiumhydroxid. Isobe et al. haben diese Form des Aluminiumhydroxid näher untersucht und fanden ebenso ein breites ^1H MAS NMR-Signal bei ca. 5 ppm [119].

Das AlO_4 -Signal bei 65 ppm spiegelt Aluminiumatome am Rand des Geopolymer-Netzwerkes wieder. Einerseits tritt ein ^{27}Al - ^{29}Si -REDOR Effekt mit einem ähnlichen Intensitätsverlauf wie für AlO_4 -Signal bei 58 ppm auf, andererseits existiert ein starker ^{27}Al - ^1H -REDOR-Effekt (ähnlich zum Verlauf des AlO_6 -Signals bei 8 ppm). Die starken Wechselwirkungen der ^{27}Al - mit ^1H -Atomen weisen auf eine protonenreiche Umgebung hin. Bei dieser handelt es sich um wasserreiche Poren oder um das Aluminiumhydroxid.

4.6.4 Nachweis von Wassermolekülen an Natrium-Kationen

Motivation

In Abschnitt 4.4.2 zur Phasenanalyse des Geopolymer-Zeolith-Komposits CR_3,5_1d konnte die ^1H MAS NMR-Resonanz „Linie α “ bei 2,6 ppm Wassermolekülen an Natrium-Kationen zugeordnet werden. Literatur zu Alumosilikaten schreibt Signalen im Bereich dieser chemischen Verschiebung häufig Protonen von terminalem Siliciumhydroxid (SiOH) oder von Aluminiumhydroxid (AlOH) in extra-framework Aluminium zu [17, 19].

Der Vergleich der ^1H - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Effekte und somit dipolaren Kopplungen von Protonen zu Aluminium der Linie α mit Linie β (4,3 ppm) soll ausschließen, dass es um Protonen von AlOH handelt. Dafür müsste diese geringer ausfallen, als für die Wassersignale in den Sodalith-Gruppen. Für Protonen von SiOH ist wiederum keine ^1H - ^{27}Al TRAPDOR-Wechselwirkung zu erwarten. So zeigen Beck et al. [107] für einen kommerziellen HZSM-5 Zeolith, dass zwei Brønsted-Signale bei 6,9 ppm und 4,3 ppm einen deutlichen ^1H - ^{27}Al TRAPDOR-Effekt vorweisen, ein SiOH-Signal bei 2,0 ppm jedoch nicht. Von diesen Ergebnissen ausgehend konnten Kalwai und Koller [112] ^1H - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Experimente für mehrere Spin-Echo-Zeiten aufnehmen. Sie untersuchten die äquivalenten Signale eines Zeolith MFI bei 6,1 ppm, 4,0 ppm und 1,8 ppm und fanden für die Brønsted-Signale TRAPDOR-Effekte $\Delta S/S_0$ um 0,6 nach einer Spin-Echo-Zeit von $N \cdot T_r = 1,2$ ms. Das SiOH-Signal hingegen konnte keinen oder nur einen kleinen Effekt ($< 0,05$) hervorbringen.

Für die ^1H - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Untersuchungen am Geopolymer-Zeolith-Komposit CR_3,5_1d wurden 20 Spin-Echo-Zeiten zwischen 0,08 ms und 12 ms ausgewählt. Dies entspricht $N=2$ bzw. $N=300$ Rotorperioden (T_r) bei einer MAS-Frequenz von $\nu_r=25$ kHz.

Ergebnisse und Diskussion

Werden die Ergebnisse von Kalwai und Koller mit den ^1H - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Untersuchungen des Geopolymer-Zeolith-Komposits CR_3,5_1d in Abbildung 4.28 verglichen, können die beiden Signale und die bisherigen Ergebnisse aus Abschnitt 4.4.2 verifiziert werden. So steigt Linie β (4,3 ppm) schnell an, erreicht schon für eine Spin-Echo-Zeit von 0,88 ms einen TRAPDOR-Effekt von 0,51 und ist bei 4,08 ms nahezu vollständig dephasiert (0,96). Die Linie α hingegen steigt für die gewählten Spin-Echo-Zeiten stetig an und erreicht nach 12 ms einen TRAPDOR-Effekt von 0,78.

Somit kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei Linie α (2,6 ppm) um Protonen terminaler SiOH-Gruppen bzw. von AlOH in extra-framework Aluminium handelt. Für terminale SiOH-Gruppen sind die gemessenen TRAPDOR-Effekte zu groß, Kalwai und

Koller beschreiben für diese keinen oder nur einen sehr geringen Effekt [112]. Für eine Aluminiumhydroxid-Verbindung – wie in extra-framework Aluminium – ist der gemessene Effekt jedoch zu klein. Vor allem im Vergleich zur Linie β (4,3 ppm), die einen viel stärkeren Anstieg des TRAPDOR-Effektes zeigt.

Es bleibt damit die Möglichkeit bestehen, dass das Signal bei 2,6 ppm von Wassermolekülen an Natrium-Kationen erzeugt wird, die sich in den Poren des Geopolymers bzw. des Zeoliths befinden. Die Kationen haben zwar keinen direkten Kontakt zu Aluminiumatomen, sind aber in deren Nähe zu finden und sorgen für den Ladungsausgleich der negativ geladenen AlO_4 -Tetraeder. Aus der daraus folgenden vielfältigen Verteilung von H–Al-Abständen resultiert der spezifische Anstieg des TRAPDOR-Effekts in Abbildung 4.28.

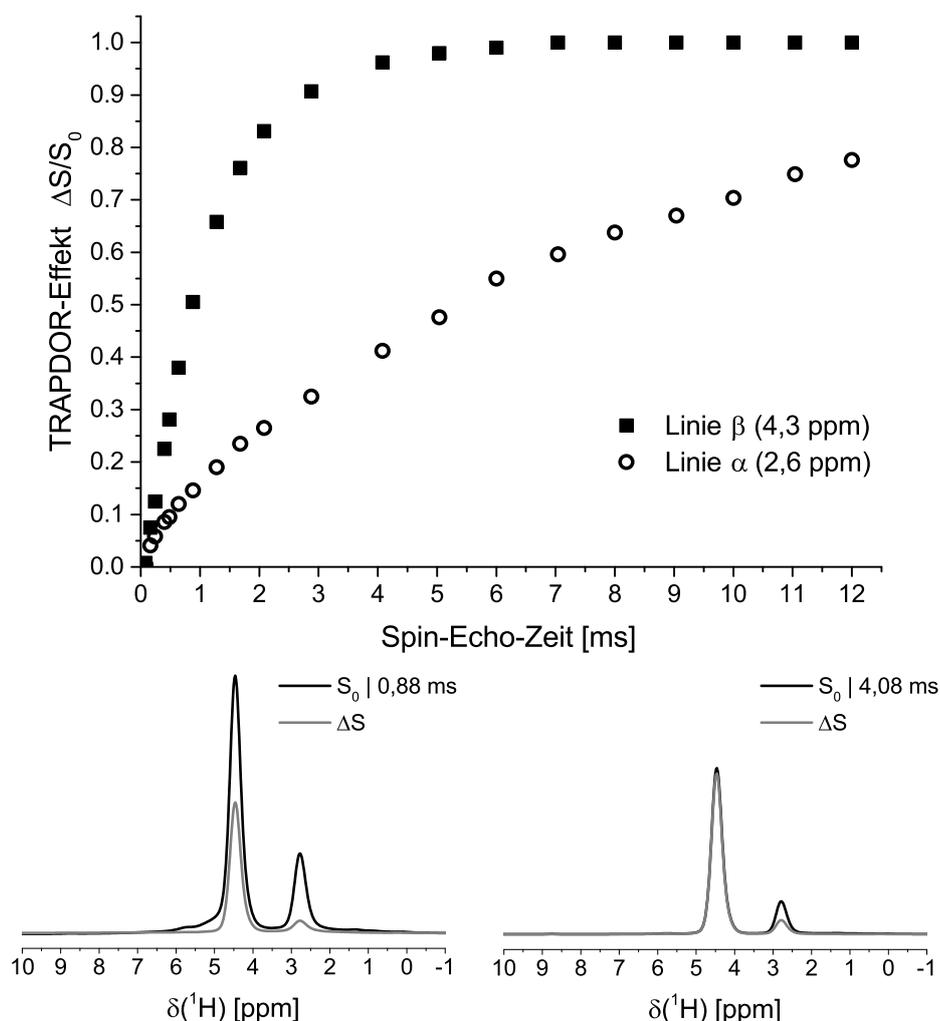


Abbildung 4.28: (Oben): Abhängigkeit des ^1H - ^{27}Al -TRAPDOR-Effektes ($\Delta S/S_0$) von der Spin-Echo-Zeit ($2 \cdot \tau = N \cdot T_r$) für die Linien α (2,6 ppm) und β (4,3 ppm). (Unten): ^1H rotor-synchronisierte Spin-Echo- und ^1H - ^{27}Al -TRAPDOR MAS NMR-Spektren nach 0,88 ms (links) und 4,08 ms (rechts).

4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel sind zu Anfang sieben verschiedene One-part Geopolymere ^1H MAS NMR-, ^{23}Na MAS NMR-, ^{27}Al MAS NMR- und ^{29}Si MAS NMR-Untersuchungen unterzogen worden. Es konnte damit – ebenso wie mit den Röntgendiffraktogrammen in Abschnitt 3.4.1 – gezeigt werden, dass für zwei der drei verwendeten Silikatquellen (Microsilica, Filtrerrückstand) Geopolymer-Zeolith-Komposite entstehen und für die Reisschalenasche ein vollständig amorphes Geopolymer.

Die Komposit-Materialien wurden daraufhin auf ihre Probenhomogenität untersucht. Damit konnte bewiesen werden, dass sich innerhalb der $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ großen Würfelproben homogene Probenzusammensetzungen gebildet haben. In der nächsten Untersuchungsreihe wurde der Einfluss von Trocknungs- und Lagerungsbedingungen analysiert. Hierbei zeigten sich nur marginale Unterschiede des in den Zeolith- und Geopolymerporen gespeicherten Wassers. Dieses Wasser konnte mit einer Vakuum- oder Exsikkator-Trocknung über Silicagel teilweise entfernt werden und rehydratisierte an der Luft in die Poren zurück. Beide Zustände sind anhand von kleinen Änderungen in den chemischen Verschiebungen von NMR-Resonanzen kontrolliert worden.

Von diesen Ergebnissen ausgehend und mit Hilfe von ^1H Spin-Echo-NMR-Experimenten konnten in den Zeolith- und Geopolymerporen zwei leicht verschiedene ^1H -Resonanzen von Wasser nachgewiesen werden. Diese Linien werden fortan als Linie γ bzw. Δ bezeichnet. Außerdem konnten den beiden Linien α und β Wasser an Natrium-Kationen bzw. in Sodalith-Käfigen zugeordnet werden. ^1H - ^1H Spin-Austausch-Experimente (EXSY) zeigen, dass die Protonen dieser vier Signale in weniger als 50 ms untereinander austauschen, wobei die Signale in einem reinen Zeolith Na-A isoliert voneinander auftreten. Im Geopolymer-Zeolith-Komposit jedoch über die gesamte spektrale Breite überlagert sind. Dies spricht für eine vielfältige Verteilung verschiedener Wasser- und Protonenspezies innerhalb des Geopolymer-Zeolith-Komposites.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss unterschiedlicher Herstellungsbedingungen auf die Reaktionsprodukte untersucht. Dabei konnten Spektren für vier verschiedene Erhärtungstemperaturen ($60\text{ }^\circ\text{C}$, $70\text{ }^\circ\text{C}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$) bei Temperierzeiträumen von einem bis sieben Tagen aufgenommen werden. Beide Parameter haben keinen bedeutenden Einfluss auf die Art der finalen Reaktionsprodukte, jedoch auf deren Massenanteil und die Reaktionsgeschwindigkeit. So wird der Endzustand bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ erst nach drei Tagen erreicht, während er sich bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ spätestens nach einem Tag einstellt.

Zusätzlich konnte der Reaktionsgrad von Geopolymer-Zeolith-Kompositen aus Microsilica mittels quantitativer ^{29}Si MAS NMR und aus einem chemischen Analyseverfahren bestimmt werden. Unabhängig von der Wahl des $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangsverhältnisses stellt sich in den Reaktionsprodukten das – nach der Löwenstein-Regel – kleinstmöglich-

che Si/Al-Verhältnis von 1 ein. Überschüssiges, nicht benötigtes Siliciumdioxid bleibt hydratisiert oder unregiert zurück, was in Q^3 - bzw. Q^4 -Signalen ablesbar und durch die NMR quantifizierbar ist.

Die Anwendung von NMR-Doppelresonanz-Experimenten ermöglichte vielseitige Einblicke in die One-part Geopolymere. Dafür wurden anfangs zwei Faujasith-ähnliche Zeolithe, Na-X und Na-Y, mittels ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR untersucht. Sie dienten als Modellsubstanzen, um den TRAPDOR-Effekt anhand bekannter Strukturen zu quantifizieren. Bei den Strukturen handelt es sich um $Q^4(m\text{Al})$ -Einheiten (mit $m = 0, 1, 2, 3, 4$), die in der Häufigkeit des globalen Si/Al-Verhältnisses des Zeoliths auftreten. Die Einheiten sind im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum so weit voneinander getrennt, dass die Signalanalyse präzise durchgeführt werden konnte. Es zeigte sich eine Korrelation zwischen der Stärke des TRAPDOR-Effektes und der Anzahl von Aluminiumatomen, die die ^{29}Si -Atome umgeben.

Anschließend sind die drei One-part Geopolymere MS_3,5_1d, CR_3,5_1d und RHA_3,5_1d untersucht worden. Für die beiden Geopolymer-Zeolith-Komposite, konnte nachgewiesen werden, dass der gesamte Aluminium-Anteil in $Q^4(4\text{Al})$ -Einheiten gebunden ist. Dabei entstand neben dem Festigkeit bildenden Geopolymer-Gel vor allem Zeolith Na-A und im Fall von MS_3,5_1d Hydrosodalith. Das für die Reaktion der drei Phasen nicht benötigte Siliciumdioxid bleibt hydratisiert (Q^3) bzw. unregiert (Q^4) zurück, wobei die Q^3 -Resonanz einen kleinen TRAPDOR-Effekt von ca. 5% anzeigt, der durch Aluminium in der zweiten oder ferneren Koordinationssphäre entstanden sein muss.

Das Aluminium im Reisschalenasche-Geopolymer ist dahingegen in einem größeren spektralen Bereich gebunden, was auf alle möglichen $Q^4(m\text{Al})$ -Einheiten schließen lässt. Im ^{27}Al MAS NMR-Spektrum werden diese durch eine AlO_4 -Resonanz bei 58 ppm, die vierfach gebundenes Aluminium im Alumosilikat-Netzwerk des Geopolymers anzeigt, repräsentiert. Der Vergleich der ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Ergebnisse mit quantitativen ^{29}Si MAS NMR-Untersuchungen weist auf mindestens eine zusätzliche reine Aluminat-Phase hin. Diese konnte durch ^{27}Al - ^{29}Si REDOR MAS NMR-Experimente identifiziert werden. Es handelt sich hierbei um amorphes Aluminiumhydroxid und findet sich im ^{27}Al MAS NMR-Spektrum als AlO_6 -Resonanz bei 8 ppm wieder. Hohe ^{27}Al - ^1H REDOR-Effekte bestätigen diese protonenreiche Phase. Eine zusätzliche AlO_4 -Resonanz bei 65 ppm weist sowohl eine dipolare Kopplung zu Silicium auf, als auch zu Wasserstoffatomen. Diese Aluminiumatome liegen somit am Rand des Geopolymer-Netzwerkes. Die Komposition von Geopolymer-Netzwerk und Aluminiumhydroxid, der hohe Reaktionsgrad der Silikatquelle von ca. 90% sowie das Si/Al-Verhältnis der Reaktionsprodukte von ca. 1,9 stehen in Einklang mit der höheren mechanischen Festigkeit des Materials gegenüber den Geopolymer-Zeolith-Kompositen.

Eine zusätzliche NMR-Doppelresonanz-Untersuchung wurde am CR-Geopolymer-Zeolith-Komposit durchgeführt. Die gewählte ^1H - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Methode sollte aufklären, ob es sich bei dem ^1H -Signal bei 2,6 ppm („Linie α “) um Protonen von terminalem Siliciumhydroxid (SiOH) oder von Aluminiumhydroxid (AlOH) in extra-framework Aluminium handeln könnte. Bei diesen wird aufgrund ihrer Protonen-Aluminium-Wechselwirkungen von einem sehr geringen (SiOH) bzw. sehr starken (AlOH) TRAPDOR-Effekt ausgegangen. Beide Möglichkeiten konnten durch Vergleiche mit Publikationen anderer Forschungsgruppen ausgeschlossen werden. Damit werden die Ergebnisse aus Abschnitt 4.4.2 unterstützt, nach denen es sich bei Linie α um Wassermoleküle an Natrium-Kationen und bei Linie β um Wasser in Sodalith-Einheiten handelt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten One-part Geopolymere aus drei verschiedenen Silikatquellen charakterisiert werden. Es handelte sich bei diesen um Microsilica, einen Filtrerrückstand aus der Chlorsilan-Herstellung und Reisschalenasche. Als Aluminium- und Alkaliquelle diente kommerzielles Natriumaluminat. Aus der Reisschalenasche entstand ein nahezu komplett amorphes Geopolymer und für die anderen beiden Silikatquellen Geopolymer-Zeolith-Komposite. Das gewählte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangsverhältnis hat dabei keinen qualitativen Einfluss auf das Auftreten von Zeolith Na-A oder Hydrosodalith, was im Widerspruch zu herkömmlichen Two-part Geopolymeren [1] steht. Bei diesen werden alumosilikatische Ausgangsmaterialien durch Alkalihydroxidlösungen oder – je nach Siliciumgehalt – durch Alkalisilikatlösungen aktiviert, wobei es vor allem bei niedrigen Si/Al-Verhältnissen zur Kristallisation von Zeolithphasen kommt [10, 11, 16].

Die in den One-part Geopolymeren entstandenen Kristallphasen und der amorphe Hintergrund sind mit der Röntgendiffraktometrie gut detektierbar, doch eine weitere Auflösung der amorphen Phasen ist damit nicht möglich. Daher wurde die NMR-Spektroskopie mit einer Vielzahl von Messverfahren eingesetzt, um den Reaktionsprozess der Materialien genauer zu analysieren. Schon die Reaktionsgradbestimmung mittels quantitativer ^{29}Si MAS NMR (vgl. Abs. 4.5) konnte wichtige Hinweise liefern. So ist das Si/Al-Verhältnis der Reaktionsprodukte in Geopolymer-Zeolith-Kompositen immer 1, wobei nicht benötigtes Silikat in unreaktierter oder hydratisierter Form zurückbleibt. Die Anwendung von ^{29}Si - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR-Experimenten in Kapitel 4.6 auf die drei One-part Geopolymere konnte nachweisen, wie das Aluminium in den Reaktionsprodukten gebunden ist. Die dabei erzielten Ergebnisse wurden mit vorhergehenden Untersuchungen an Faujasit-ähnlichen Zeolithen, Na-X und Na-Y, verifiziert. Diese dienten als Modellsubstanzen mit bekannten $\text{Q}^4(m\text{Al})$ -Strukturen, anhand derer das TRAPDOR-Verhalten studiert wurde. Für das Reisschalenasche-Geopolymer wurde damit die gesamte Bandbreite der $\text{Q}^4(m\text{Al})$ -Einheiten (mit $m = 0, 1, 2, 3, 4$) detektiert, während in den Geopolymer-Zeolith-Kompositen nur $\text{Q}^4(4\text{Al})$ sowie $\text{Q}^4(0\text{Al})$ und $\text{Q}^3(0\text{Al})$ gefunden wurde.

Der Grund für diese verschiedenen Reaktionsprodukte liegt in den morphologischen Eigenschaften der Silikatquellen. So zeigen die SEM-Bilder für die Reisschalenasche bruchstückartige Partikel mit einer verhältnismäßig großen Oberfläche von $(49,55 \pm 0,10) \text{ m}^2/\text{g}$, welche durch Gasadsorption-Messungen bestimmt wurde. Diese Partikel können leichter gelöst werden, so dass Silicium und Aluminium alle möglichen Bindungsformen eingehen. Anhand der gaußförmig verteilten Massen-

teile der $Q^4(mAl)$ -Einheiten, kann sogar davon ausgegangen werden, dass sie zufällig verteilt sind. Im Vergleich dazu sind die sphärischen Partikel des Microsilicas ($(20,11 \pm 0,04) \text{ m}^2/\text{g}$) oder des Filtrerrückstandes ($(32,25 \pm 0,06) \text{ m}^2/\text{g}$) schwerer löslich. Das Aluminium geht ausschließlich Bindungen ein, für die ein Si/Al-Verhältnis von 1 vorliegt, wobei zuerst das Geopolymer-Gel und daraus der Zeolith Na-A bzw. Hydrosodalith entsteht. Diese Reaktionszwischenstufen konnten durch die Herabsetzung der Erhärtungstemperatur von 80°C auf 60°C in Abschnitt 4.4.4 aufgezeigt werden, wobei die Zeolith-Bildung wohl energetisch günstiger als das Lösen weiterer Silikat-Partikel abläuft.

Der genannte Widerspruch zwischen One-part und Two-part Geopolymeren, wobei in ersteren die Zeolith-Bildung unabhängig vom Si/Al-Verhältnis verläuft und in letzteren für kleine Si/Al-Verhältnisse begünstigt wird, kann damit aufgelöst werden. Für One-part Probenansätze mit Microsilica oder dem Filtrerrückstand läuft die Geopolymerisation relativ langsam auf der verhältnismäßig kleinen Oberfläche der Silikatpartikel ab und weist lokal ein Si/Al-Verhältnis nahe 1 auf. Dieses nach der Löwensteinregel kleinstmögliche Si/Al-Verhältnis führt nach der Bildung des Geopolymer-Gels zur Kristallisation von Zeolith Na-A bzw. Hydrosodalith. Gehen die Silikatpartikel jedoch schnell genug in alumosilikatische Lösung über, ist nur noch das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangsverhältnis der entscheidende Faktor für die entstehenden Reaktionsprodukte, was für herkömmliche Two-Part Geopolymere hinreichend bekannt ist. Zudem tritt ein schneller Lösungsvorgang in Two-part Geopolymeren durch die flüssigen Alkalihydroxid- bzw. Alkalisilikatlösungen einfacher als in One-part Ansätzen auf, bei denen festes Natriumaluminat und Wasser zugegeben wird. Für die Herstellung komplett amorpher One-part Geopolymere werden daher leicht lösliche Silikatquellen benötigt. Die Reisschalenasche ist dabei ein sehr guter Ansatz, dessen verhältnismäßig große Oberfläche und die bruchstückartige Partikel genügend Fläche für die Geopolymerisation bieten.

Der Reaktionsprozess von Geopolymeren, die über die One-part Formulierung hergestellt worden sind, ist damit hinreichend genau verstanden worden. Je nach Anwendungsgebiet – Geopolymer-Zeolith-Komposite können potentiell als hitzebeständige Materialien eingesetzt werden, während amorphe Geopolymere höhere Festigkeiten erreichen – sollte die Suche nach passenden Silikatquellen weiter vorangetrieben werden. Aktuell laufen dazu verschiedene Forschungsvorhaben in der Abteilung 7.4 der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. Zur Untersuchung neu konzipierter Geopolymere kann durch die vorliegende Arbeit auf eine breite Basis an NMR-Experimenten zurückgegriffen werden. Auch wenn die Phasenanalyse abgeschlossen ist, bieten die Erkenntnisse zur Abhängigkeit von chemischer Verschiebung und Wassermenge in den Zeolith- bzw. Geopolymerporen oder die Reaktionsgradbestimmung viele Möglich-

keiten zur schnellen Einschätzung neuer Probenansätze. Vielversprechende Möglichkeiten bieten zusätzlich die ^{29}Si - ^{27}Al (und andere) Doppelresonanz-Untersuchungen, womit alumosilikatische Phasen direkt analysiert werden können. Mit der Anschaffung und Nutzung eines neuen Probenkopfes, dessen Schwingkreis speziell für die ^{29}Si - ^{27}Al Doppelresonanz konzipiert ist, werden sich deutlich schneller Ergebnisse erzielen lassen. Neuartige Messprogramme, wie REAPDOR und das in den letzten Jahren verstärkt aufgekommene HMQC-Experiment (*engl.* heteronuclear multiple quantum correlation [120]), könnten damit gewinnbringend eingesetzt und die Gründe für das Auftreten reiner Aluminat-Phasen im Reisschalenasche-Geopolymer weiter entschlüsselt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Davidovits. “Geopolymers: Inorganic polymeric new materials”. *Journal of Thermal Analysis* 37.8 (), 1633–1656. DOI: 10.1007/BF01912193.
- [2] V. D. Glukhovskiy. “Soil silicates”. phdthesis. Kiev: Gosstroyizdat USSR,
- [3] E. Gartner. “Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements”. *Cement and Concrete Research* 34.9 (), 1489–1498. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.01.021.
- [4] D. Allkämper **and** W. Feige. *Die Beckumer Berge*. Landschaftsführer des Westfälischen Heimatbundes 11. Münster, Westf: Aschendorff,
- [5] R. Grothues. *Das Beckumer Zementrevier: Aufstieg und Niedergang*.
- [6] W. Loewenstein. “The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates”. *American Mineralogist* 39 (), 92–96.
- [7] A. Hajimohammadi, J. L. Provis **and** J. S. J. van Deventer. “One-Part Geopolymer Mixes from Geothermal Silica and Sodium Aluminate”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.23 (), 9396–9405. DOI: 10.1021/ie8006825.
- [8] P. Duxson **and** J. L. Provis. “Designing Precursors for Geopolymer Cements”. *Journal of the American Ceramic Society* 91.12 (), 3864–3869. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x.
- [9] J. Rocha, J. Klinowski **and** J. M. Adams. “Synthesis of zeolite Na-A from metakaolinite revisited”. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87.18 (), 3091. DOI: 10.1039/ft9918703091.
- [10] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, F. Separovic **and** J. S. J. van Deventer. “²⁹Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels”. *Langmuir* 21.7 (), 3028–3036. DOI: 10.1021/1a047336x.
- [11] R. A. Fletcher, K. J. D. MacKenzie, C. L. Nicholson **and** S. Shimada. “The composition range of aluminosilicate geopolymers”. *Journal of the European Ceramic Society* 25.9 (), 1471–1477. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.001.
- [12] B. Zhang, K. J. D. MacKenzie **and** I. W. M. Brown. “Crystalline phase formation in metakaolinite geopolymers activated with NaOH and sodium silicate”. *Journal of Materials Science* 44.17 (), 4668–4676. DOI: 10.1007/s10853-009-3715-1.

- [13] V. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie **and** C. Thaumaturgo. “Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers”. *International Journal of Inorganic Materials* 2.4 (), 309–317. DOI: 10.1016/S1466-6049(00)00041-6.
- [14] K. J. D. MacKenzie **and** M. E. Smith. *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*. 1st ed. Pergamon materials series v. 6. Oxford ; New York: Pergamon,
- [15] A. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-Jiménez, I. Sobrados **and** J. Sanz. “Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products”. *Journal of the American Ceramic Society* 87.6 (), 1141–1145. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x.
- [16] M. R. Rowles, J. V. Hanna, K. J. Pike, M. E. Smith **and** B. H. O’Connor. “ ^{29}Si , ^{27}Al , ^1H and ^{23}Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers”. *Applied Magnetic Resonance* 32.4 (), 663–689. DOI: 10.1007/s00723-007-0043-y.
- [17] G. Engelhardt **and** D. Michel. *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. Chichester **and** New York: Wiley,
- [18] C. M. G. de Souza, S. Greiser, E. Garcia **and** C. Jäger. “Evaluation of pozzolanic reactivity of calcined kaolinite”. *International Journal of Research in Engineering and Technology* 03.25 (), 209–213. DOI: 10.15623/ijret.2014.0325033.
- [19] D. Freude, H. Ernst **and** I. Wolf. “Solid-state nuclear magnetic resonance studies of acid sites in zeolites”. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 3.5 (), 271–286. DOI: 10.1016/0926-2040(94)90003-5.
- [20] J. Brus, L. Kobera, M. Urbanová, D. Koloušek **and** J. Kotek. “Insights into the Structural Transformations of Aluminosilicate Inorganic Polymers: A Comprehensive Solid-State NMR Study”. *The Journal of Physical Chemistry C* 116.27 (), 14627–14637. DOI: 10.1021/jp300181q.
- [21] T. Gullion **and** J. Schaefer. “Rotational-echo double-resonance NMR”. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* 81.1 (), 196–200. DOI: 10.1016/0022-2364(89)90280-1.
- [22] E. van Eck, R. Janssen, W. Maas **and** W. Veeman. “A novel application of nuclear spin-echo double-resonance to aluminophosphates and aluminosilicates”. *Chemical Physics Letters* 174.5 (), 428–432. DOI: 10.1016/S0009-2614(90)87174-P.

- [23] C. P. Grey **and** A. J. Vega. “Determination of the Quadrupole Coupling Constant of the Invisible Aluminum Spins in Zeolite HY with $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR NMR”. *Journal of the American Chemical Society* 117.31 (), 8232–8242. DOI: 10.1021/ja00136a022.
- [24] M. H. Levitt. *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. Chichester; New York: John Wiley & Sons,
- [25] P. W. Atkins **and** A. Höpfner. *Physikalische Chemie*. 2. Aufl., 1. korr. Nachdr. Weinheim: VCH,
- [26] W. Veeman. “Carbon-13 chemical shift anisotropy”. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 16 (), 193–235. DOI: 10.1016/0079-6565(84)80006-0.
- [27] H. Eckert. “Solid state nuclear magnetic resonance: a versatile tool in solid state chemistry and material science”. *Bunsen-Magazin* 10.5 ().
- [28] D. D. Traficante. “Optimum tip angle and relaxation delay for quantitative analysis”. *Concepts in Magnetic Resonance* 4.2 (), 153–160. DOI: 10.1002/cm.1820040204.
- [29] H. Jancke. “NMR als primäre analytische Meßmethode”. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* 46.7-8 (), 720–722. DOI: 10.1002/nadc.19980460711.
- [30] M. C. McCarthy, F. Tamassia, D. E. Woon **and** P. Thaddeus. “A laboratory and theoretical study of silicon hydroxide SiOH”. *The Journal of Chemical Physics* 129.18 (), 184301. DOI: 10.1063/1.3002914.
- [31] M. Bak, J. T. Rasmussen **and** N. C. Nielsen. “SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy”. *Journal of Magnetic Resonance* 147.2 (), 296–330. DOI: 10.1006/jmre.2000.2179.
- [32] H. Eckert. “Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR”. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 24.3 (), 159–293. DOI: 10.1016/0079-6565(92)80001-V.
- [33] D. Freude. “Quadrupolar Nuclei in Solid-state Nuclear Magnetic Resonance”. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. **by editor** R. A. Meyers. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 12188–12224.
- [34] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Reprinted. The international series of monographs on physics 32. OCLC: 255618394. Oxford: Oxford Univ. Press,

- [35] E. R. Andrew, A. Bradbury **and** R. G. Eades. “Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed”. *Nature* 182.4650 (), 1659–1659. DOI: 10.1038/1821659a0.
- [36] I. J. Lowe. “Free Induction Decays of Rotating Solids”. *Physical Review Letters* 2.7 (), 285–287. DOI: 10.1103/PhysRevLett.2.285.
- [37] T. C. Farrar **and** E. D. Becker. *Pulse and Fourier transform NMR; introduction to theory and methods*. New York: Academic Press,
- [38] E. L. Hahn. “Spin Echoes”. *Physical Review* 80.4 (), 580–594. DOI: 10.1103/PhysRev.80.580.
- [39] S. R. Hartmann **and** E. L. Hahn. “Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame”. *Physical Review* 128.5 (), 2042–2053. DOI: 10.1103/PhysRev.128.2042.
- [40] A. Pines. “Proton-Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy. A Method for High Resolution NMR of Dilute Spins in Solids”. *The Journal of Chemical Physics* 56.4 (), 1776. DOI: 10.1063/1.1677439.
- [41] A. Pines. “Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids”. *The Journal of Chemical Physics* 59.2 (), 569. DOI: 10.1063/1.1680061.
- [42] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshmi **and** R. G. Griffin. “Heteronuclear decoupling in rotating solids”. *The Journal of Chemical Physics* 103.16 (), 6951. DOI: 10.1063/1.470372.
- [43] T. Gullion **and** J. Schaefer. “Detection of Weak Heteronuclear Dipolar Coupling by Rotational-Echo Double-Resonance Nuclear Magnetic Resonance”. *Advances in Magnetic Resonances: The Waugh Symposium* 13 (), 57–83.
- [44] T. Gullion. “Introduction to rotational-echo, double-resonance NMR”. *Concepts in Magnetic Resonance* 10.5 (), 277–289. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0534(1998)10:5<277::AID-CMR1>3.0.CO;2-U.
- [45] M. Bertmer **and** H. Eckert. “Dephasing of spin echoes by multiple heteronuclear dipolar interactions in rotational echo double resonance NMR experiments”. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 15.3 (), 139–152. DOI: 10.1016/S0926-2040(99)00050-8.
- [46] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. 3. verb. Aufl. Berlin: De Gruyter,
- [47] S. Greiser, P. Sturm, G. J. G. Gluth, M. Hunger **and** C. Jäger. “Differentiation of the solid-state NMR signals of gel, zeolite phases and water species in geopolymer-zeolite composites”. *Ceramics International* 43.2 (), 2202–2208. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.004.

- [48] S. Greiser, M. Hunger **and** C. Jäger. “ $^{29}\text{Si}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR MAS NMR to distinguish $\text{Q}^n(\text{mAl})$ sites in aluminosilicates. Test case: Faujasite-type zeolites”. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 79 (), 6–10. DOI: 10.1016/j.ssnmr.2016.10.004.
- [49] W. L. Bragg. “The Structure of Silicates.” *Nature* 125.3152 (), 510–511. DOI: 10.1038/125510a0.
- [50] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt **and** A. R. Grimmer. “Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR”. *Journal of the American Chemical Society* 102.15 (), 4889–4893. DOI: 10.1021/ja00535a008.
- [51] G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak **and** M. Mägi. “ ^{29}Si -NMR-Untersuchungen zur Verteilung der Silicium- und Aluminiumatome im Aluminosilicatgitter von Zeolithen mit Faujasit-Struktur”. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 482.11 (), 49–64. DOI: 10.1002/zaac.19814821106.
- [52] C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski **and** G. C. Gobbi. “Magic-Angle-Spinning NMR (MAS-NMR) Spectroscopy and the Structure of Zeolites”. *Angewandte Chemie International Edition in English* 22.4 (), 259–275. DOI: 10.1002/anie.198302593.
- [53] M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt **and** A. R. Grimmer. “Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates”. *The Journal of Physical Chemistry* 88.8 (), 1518–1522. DOI: 10.1021/j150652a015.
- [54] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, M. Tarmak **and** G. Engelhardt. “Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy”. *Journal of the American Chemical Society* 103.17 (), 4992–4996. DOI: 10.1021/ja00407a002.
- [55] M. T. Melchior, D. E. W. Vaughan, R. H. Jarman **and** A. J. Jacobson. “The characterization of Si–Al ordering in A-type zeolite (ZK4) by ^{29}Si NMR”. *Nature* 298.5873 (), 455–456. DOI: 10.1038/298455a0.
- [56] A. K. Cheetham, C. A. Fyfe, J. V. Smith **and** J. M. Thomas. “On the space group of zeolite-A”. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 15 (), 823. DOI: 10.1039/c39820000823.
- [57] S. Ramdas **and** J. Klinowski. “A simple correlation between isotropic ^{29}Si -NMR chemical shifts and T–O–T angles in zeolite frameworks”. *Nature* 308.5959 (), 521–523. DOI: 10.1038/308521a0.

- [58] D. Müller, W. Gessner, A. Samoson, E. Lippmaa **and** G. Scheler. “Solid-state aluminium-27 nuclear magnetic resonance chemical shift and quadrupole coupling data for condensed AlO_4 tetrahedra”. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 6 (), 1277–1281. DOI: 10.1039/DT9860001277.
- [59] R. K. Harris, A. Samadi-Maybodi **and** W. Smith. “The incorporation of aluminum into silicate ions in alkaline aqueous solutions, studied by aluminum-27 n.m.r.” *Zeolites* 19.2-3 (), 147–155. DOI: 10.1016/S0144-2449(97)00060-2.
- [60] E. Lippmaa, A. Samoson **and** M. Mägi. “High-resolution ^{27}Al NMR of aluminosilicates”. *Journal of the American Chemical Society* 108.8 (), 1730–1735. DOI: 10.1021/ja00268a002.
- [61] P. V. Krivenko. “Alkaline Cements”. *Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concrete*. Kiev, Ukraine: VIPOL, 11–129.
- [62] H. Rahier, B. Van Mele, M. Biesemans, J. Wastiels **and** X. Wu. “Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part I Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound”. *Journal of Materials Science* 31.1 (), 71–79. DOI: 10.1007/BF00355128.
- [63] T. Silverstrim, H. Rostami, J. Larralde **and** A. Samadi. “Fly ash cementitious material and method of making a product”. patent WO 96125369. CA Patent 2,243,977.
- [64] L. L. Hench. *Sol-gel silica: properties, processing, and technology transfer*. Westwood, N.J., U.S.A: Noyes Publications,
- [65] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey **and** J. S. J. van Deventer. “The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’”. *Cement and Concrete Research* 37.12 (), 1590–1597. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.08.018.
- [66] J. L. Provis, G. C. Lukey **and** J. S. J. van Deventer. “Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results”. *Chemistry of Materials* 17.12 (), 3075–3085. DOI: 10.1021/cm050230i.
- [67] C. Leiva, L. Vilches, X. Querol, J. Vale **and** C. Fernandez-Pereira. “Use of zeolitised fly ashes in fire resistant plates”. *2007 World of Coal Ash (WOCA)*. Covington, USA,
- [68] J. Bell, M. Gordon **and** W. Kriven. “Use of Geopolymeric Cements as a Refractory Adhesive for Metal and Ceramic Joins”. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. **by editor**D. Zhu **and** K. Plucknett. **volume** 26. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 407–413.

- [69] P. V. Krivenko **and** G. Y. Kovalchuk. “Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix”. *Journal of Materials Science* 42.9 (), 2944–2952. DOI: 10.1007/s10853-006-0528-3.
- [70] P. V. Krivenko, Y. Pushkareva, M. V. Sukhanovich **and** S. G. Guziy. “Fireproof Coatings on the Basis of Alkaline Aluminum Silicate Systems”. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. by editor H.-T. Lin, K. Koumoto, W. M. Kriven, E. Garcia, I. E. Reimanis **and** D. P. Norton. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 129–142.
- [71] J. Temuujin, A. Minjigmaa, W. Rickard, M. Lee, I. Williams **and** A. van Riessen. “Fly ash based geopolymer thin coatings on metal substrates and its thermal evaluation”. *Journal of Hazardous Materials* 180.1-3 (), 748–752. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.121.
- [72] C. Kuenzel, L. Grover, L. Vandeperre, A. Boccaccini **and** C. Cheeseman. “Production of nepheline/quartz ceramics from geopolymer mortars”. *Journal of the European Ceramic Society* 33.2 (), 251–258. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.022.
- [73] A. Radulović, V. Dondur, P. Vulić, Z. Miladinović, G. Ćirić Marjanović **and** R. Dimitrijević. “Routes of synthesis of nepheline-type polymorphs: An influence of Na-LTA bulk composition on its thermal transformations”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74.9 (), 1212–1220. DOI: 10.1016/j.jpics.2013.03.019.
- [74] P. Sturm, G. J. G. Gluth, S. Simon, H. J. H. Brouwers **and** H.-C. Kühne. “The effect of heat treatment on the mechanical and structural properties of one-part geopolymer-zeolite composites”. *Thermochimica Acta* 635 (), 41–58. DOI: 10.1016/j.tca.2016.04.015.
- [75] J. L. Provis **and** J. S. J. van Deventer. *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. New York: Springer,
- [76] J. Gourley. “Geopolymers in Australia”. *Journal of the Australian Ceramic Society* 50.1 (), 102–110.
- [77] D. Feng, J. L. Provis **and** J. S. J. van Deventer. “Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers”. *Journal of the American Ceramic Society* 95.2 (), 565–572. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04925.x.
- [78] X. Ke, S. A. Bernal, N. Ye, J. L. Provis **and** J. Yang. “One-Part Geopolymers Based on Thermally Treated Red Mud/NaOH Blends”. *Journal of the American Ceramic Society* 98.1 (), 5–11. DOI: 10.1111/jace.13231.

- [79] P. Sturm, S. Greiser, G. J. G. Gluth, C. Jäger **and** H. J. H. Brouwers. “Degree of reaction and phase content of silica-based one-part geopolymers investigated using chemical and NMR spectroscopic methods”. *Journal of Materials Science* 50.20 (), 6768–6778. DOI: 10.1007/s10853-015-9232-5.
- [80] B. Nematollahi, J. Sanjayan **and** F. U. A. Shaikh. “Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate”. *Ceramics International* 41.4 (), 5696–5704. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.12.154.
- [81] P. Sturm, G. J. G. Gluth, H. J. H. Brouwers **and** H.-C. Kühne. “Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash”. *Construction and Building Materials* 124 (), 961–966. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.017.
- [82] G. J. G. Gluth, C. Lehmann, K. Rübner **and** H.-C. Kühne. “Geopolymerization of a silica residue from waste treatment of chlorosilane production”. *Materials and Structures* 46.8 (), 1291–1298. DOI: 10.1617/s11527-012-9972-5.
- [83] M. Frías, E. Villar-Cociña **and** E. Valencia-Morales. “Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters”. *Waste Management* 27.4 (), 533–538. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.02.017.
- [84] V. Castaldelli, J. Akasaki, J. Melges, M. Tashima, L. Soriano, M. Borrachero, J. Monzó **and** J. Payá. “Use of Slag/Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) Blends in the Production of Alkali-Activated Materials”. *Materials* 6.8 (), 3108–3127. DOI: 10.3390/ma6083108.
- [85] H. K. Tchakouté, C. H. Rüscher, M. Hinsch, J. N. Y. Djobo, E. Kamseu **and** C. Leonelli. “Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement”. *Chemie der Erde - Geochemistry* (). DOI: 10.1016/j.chemer.2017.04.003.
- [86] S. Brunauer, P. H. Emmett **and** E. Teller. “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”. *Journal of the American Chemical Society* 60.2 (), 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- [87] E. P. Barrett, L. G. Joyner **and** P. P. Halenda. “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms”. *Journal of the American Chemical Society* 73.1 (), 373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126.

- [88] W. D. Rickard, J. Temuujin **and** A. van Riessen. “Thermal analysis of geopolymer pastes synthesised from five fly ashes of variable composition”. *Journal of Non-Crystalline Solids* 358.15 (), 1830–1839. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.032.
- [89] G. Engelhardt, M. Nofz, K. Forkel, F. G. Wishmann, M. Mägi, A. Samoson **and** E. Lippmaa. “Structural studies of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance”. *Physics and Chemistry of Glasses* 26.5 (), 157–165.
- [90] J. B. Murdoch, J. F. Stebbins **and** I. S. E. Carmichael. “High-resolution ^{29}Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations”. *American Mineralogist* 70 (), 332–343.
- [91] R. Oestrike, W.-h. Yang, R. Kirkpatrick, R. L. Hervig, A. Navrotsky **and** B. Montez. “High-resolution ^{23}Na , ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy of framework aluminosilicate glasses”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51.8 (), 2199–2209. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90269-9.
- [92] J. Schneider, V. Mastelaro, H. Panepucci **and** E. Zanotto. “ ^{29}Si MAS NMR studies of Q^n structural units in metasilicate glasses and their nucleating ability”. *Journal of Non-Crystalline Solids* 273.1-3 (), 8–18. DOI: 10.1016/S0022-3093(00)00139-3.
- [93] J. F. Stebbins **and** X. Xue. “NMR Spectroscopy of Inorganic Earth Materials”. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 78.1 (), 605–653. DOI: 10.2138/rmg.2014.78.15.
- [94] H. Oka, K. Kamioka, Y. Tokunaga **and** T. Okada. “Solid-state defects in calcined CaA zeolite”. *Zeolites* 19.5-6 (), 455–457. DOI: 10.1016/S0144-2449(97)00120-6.
- [95] P. Sipos, G. Hefter **and** P. M. May. “ ^{27}Al NMR and Raman spectroscopic studies of alkaline aluminate solutions with extremely high caustic content – Does the octahedral species $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ exist in solution?” *Talanta* 70.4 (), 761–765. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.02.008.
- [96] G. Engelhardt, J. Felsche **and** P. Sieger. “The hydrosodalite system $\text{Na}_{6+x}[\text{SiAlO}_4]_6(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$: formation, phase composition, and de- and rehydration studied by ^1H , ^{27}Al , and ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy in tandem with thermal analysis, x-ray diffraction, and IR spectroscopy”. *Journal of the American Chemical Society* 114.4 (), 1173–1182. DOI: 10.1021/ja00030a008.

- [97] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez **and** P. F. G. Banfill. “Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology”. *Rheologica Acta* 48.4 (), 447–455. DOI: 10.1007/s00397-008-0345-5.
- [98] P. Sturm, G. J. G. Gluth, M. Lindemann, S. Greiser, C. Jäger **and** H. J. H. Brouwers. “Structural Investigations on one-part geopolymers after different drying regimes”. *Proceedings of the 34th Cement & Concrete Science Conference*. Sheffield, England, Paper Number 128.
- [99] P. V. Krivenko, V. V. Grabovchak **and** O. Y. Kovalchuk. “The water transport of Na-inos in fly ash based alkali-activated cements stones”. *Non-Traditional Cement & Concrete V: Proceedings of the International Conference*. Brno, Czech Republic, 127–130.
- [100] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven **and** J. S. J. van Deventer. “Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269.1-3 (), 47–58. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
- [101] B. E. Glad **and** W. M. Kriven. “Optimization of Gas Adsorption Porosimetry for Geopolymer Analysis”. *Journal of the American Ceramic Society* 96.11 (), 3643–3649. DOI: 10.1111/jace.12578.
- [102] K. Sato, K. Fujimoto, K. Kawamura, W. Dai **and** M. Hunger. “Rheological Mechanism of Long-Term Self-Assembly in Saponite Nanoparticles”. *The Journal of Physical Chemistry C* 116.43 (), 22954–22959. DOI: 10.1021/jp307358d.
- [103] K. Sato, K. Numata, W. Dai **and** M. Hunger. “Long-term self-assembly of inorganic layered materials influenced by the local states of the interlayer cations”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.22 (), 10959. DOI: 10.1039/c4cp00990h.
- [104] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann **and** R. R. Ernst. “Investigation of exchange processes by twodimensional NMR spectroscopy”. *The Journal of Chemical Physics* 71.11 (), 4546–4553. DOI: 10.1063/1.438208.
- [105] A. Fernández-Jiménez, A. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. Alonso **and** M. Aranda. “Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction”. *Fuel* 85.14-15 (), 1960–1969. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.04.006.

- [106] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan **and** G. Hoatson. “Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra: Modelling 1D and 2D solid-state NMR spectra”. *Magnetic Resonance in Chemistry* 40.1 (), 70–76. DOI: 10.1002/mrc.984.
- [107] L. W. Beck, J. L. White **and** J. F. Haw. “ $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ Double-Resonance Experiments in Solids: An Unexpected Observation in the ^1H MAS Spectrum of Zeolite HZSM-5,” *Journal of the American Chemical Society* 116.21 (), 9657–9661. DOI: 10.1021/ja00100a034.
- [108] Q. Zeng, H. Nekvasil **and** C. P. Grey. “Proton Environments in Hydrous Aluminosilicate Glasses: A ^1H MAS, $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$, and $^1\text{H}\{^{23}\text{Na}\}$ TRAPDOR NMR Study”. *The Journal of Physical Chemistry B* 103.35 (), 7406–7415. DOI: 10.1021/jp9907261.
- [109] D. H. Brouwer, J.-M. Chézeau **and** C. A. Fyfe. “Solid state NMR investigation of the structure of $\text{AlPO}_4\text{-14A}$ ”. *Microporous and Mesoporous Materials* 88.1-3 (), 163–169. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.08.035.
- [110] P. J. Sideris, U. G. Nielsen, Z. Gan **and** C. P. Grey. “Mg/Al Ordering in Layered Double Hydroxides Revealed by Multinuclear NMR Spectroscopy”. *Science* 321.5885 (), 113–117. DOI: 10.1126/science.1157581.
- [111] M. Dyballa, U. Obenaus, S. Lang, B. Gehring, Y. Traa, H. Koller **and** M. Hunger. “Brønsted sites and structural stabilization effect of acidic low-silica zeolite A prepared by partial ammonium exchange”. *Microporous and Mesoporous Materials* 212 (), 110–116. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.03.030.
- [112] M. Kalwei **and** H. Koller. “Quantitative comparison of REAPDOR and TRAPDOR experiments by numerical simulations and determination of H–Al distances in zeolites”. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 21.3-4 (), 145–157. DOI: 10.1006/ssnmr.2002.0055.
- [113] L. Chopin, S. Vega **and** T. Gullion. “A MAS NMR method for measuring ^{13}C – ^{17}O distances”. *Journal of the American Chemical Society* 120.18 (), 4406–4409. DOI: 10.1021/ja9732183.
- [114] C. A. Fyfe, K. C. Wong-Moon, Y. Huang, H. Grondey **and** K. T. Mueller. “Dipolar-Based ^{27}Al – ^{29}Si Solid-State NMR Connectivity Experiments in Zeolite Molecular Sieve Frameworks”. *The Journal of Physical Chemistry* 99.21 (), 8707–8716. DOI: 10.1021/j100021a041.

- [115] Q. Luo, J. Yang, W. Hu, M. Zhang, Y. Yue, C. Ye **and** F. Deng. “Unambiguously distinguishing Si[3Si,1Al] and Si[3Si,1OH] structural units in zeolite by $^1\text{H}/^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ triple resonance solid state NMR spectroscopy”. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 28.1 (), 9–12. DOI: 10.1016/j.ssnmr.2005.02.004.
- [116] H. Oka, Y. Tokunaga, T. Okada, H. Ohki **and** T. Okuda. “Determination of the distortion of local structure in zeolite NaA, NaX and NaLSX by ^{27}Al satellite transition spectroscopy (SATRAS)”. *Microporous and Mesoporous Materials* 33.1-3 (), 257–263. DOI: 10.1016/S1387-1811(99)00145-6.
- [117] A. Fernández-Jiménez, A. Delatorre, A. Palomo, G. Lopezolmo, M. Alonso **and** M. Aranda. “Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity”. *Fuel* 85.5-6 (), 625–634. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.08.014.
- [118] S. Greiser, G. J. G. Gluth, P. Sturm, H. J. H. Brouwers **and** C. Jäger. “ ^{27}Al - ^1H and ^{27}Al - ^{29}Si double resonance NMR of one-part geopolymers”. *Non-Traditional Cement & Concrete V: Proceedings of the International Conference*. Brno, Czech Republic, 91–94.
- [119] T. Isobe, T. Watanabe, J. d’Espinoise de la Caillerie, A. Legrand **and** D. Massiot. “Solid-state ^1H and ^{27}Al NMR studies of amorphous aluminum hydroxides”. *Journal of Colloid and Interface Science* 261.2 (), 320–324. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00144-9.
- [120] D. Massiot, F. Fayon, B. Alonso, J. Trebosc **and** J.-P. Amoureux. “Chemical bonding differences evidenced from J-coupling in solid state NMR experiments involving quadrupolar nuclei”. *Journal of Magnetic Resonance* 164.1 (), 160–164. DOI: 10.1016/S1090-7807(03)00134-4.

A Übersicht der weltweiten Zementproduktion

	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
China	80,0	142,2	208,0	445,6	583,2	1040,0	1200,0	1350,0	1390,0	1629,0	1880,0	2100,0	2210,0	2420,0	2480,0	2350,0
Indien	17,7	31,8	47,3	70,0	95,0	145,0	155,0	170,0	177,0	205,0	210,0	240,0	270,0	280,0	260,0	270,0
USA	68,2	70,7	72,3	78,3	89,5	101,0	99,7	96,5	87,6	64,9	67,2	68,6	74,9	77,4	83,2	83,4
Italien	41,9	37,3	40,9	35,0	36,0	46,4	43,2	47,5	43,0	36,3	36,3	33,1	33,0	22,0	22,0	23,0
Japan	87,4	72,6	87,0	90,5	81,3	69,6	69,9	67,7	62,8	54,8	51,5	51,3	51,3	57,4	53,8	55,0
Spanien	29,6	24,2	28,7	25,0	30,0	50,3	54,0	54,5	42,1	k.A.	23,5	22,2	15,8	k.A.	k.A.	k.A.
Südkorea	15,6	20,5	34,0	55,1	51,3	51,4	55,0	57,0	53,9	50,1	47,2	48,3	48,0	47,3	63,2	63,0
Brasilien	k.A.	19,0	25,8	25,5	39,2	36,7	39,5	46,4	51,9	51,7	59,1	64,1	68,8	70,0	72,0	72,0
Türkei	12,9	17,7	25,4	33,2	35,8	42,8	47,5	49,5	51,4	54,0	62,7	63,4	63,9	71,3	75,0	77,0
Deutschland	33,1	22,9	27,7	40,0	38,0	30,6	33,4	33,4	33,6	30,4	29,9	33,5	32,4	31,3	32,0	32,0
Andere	503,2	501,3	550,9	523,1	520,7	696,2	752,8	797,5	846,7	833,8	842,6	875,5	931,9	1003,3	1038,8	1074,6
Welt	889,6	960,2	1148,0	1421,3	1600,0	2310,0	2550,0	2770,0	2840,0	3060,0	3310,0	3600,0	3800,0	4080,0	4180,0	4100,0

Tabelle A.1: Übersicht der weltweiten Produktion von herkömmlichem Zement in Millionen Tonnen.
Quelle: U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/>

B Temperaturabhängigkeit der Erhärtung II

Im Abschnitt 4.4.4 sind die Phasenbestände von MS-Geopolymer-Zeolith-Kompositen in Abhängigkeit zur Erhärtungstemperatur untersucht worden. Dort sind die ^1H MAS NMR- und ^{29}Si MAS NMR-Spektren für die kleinste gewählte Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt worden. In diesem Anhang werden alle aufgezeichneten MAS NMR-Spektren für die $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangsverhältnisse 2 und 6 und für Erhärtungstemperaturen von $60\text{ }^\circ\text{C}$, $70\text{ }^\circ\text{C}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$ und $90\text{ }^\circ\text{C}$ dokumentiert. Die Hauptaussagen der Untersuchung bleiben bestehen. Die Erhärtungsgeschwindigkeit verlangsamt sich für niedrige Temperaturen und für Erhärtungszeiträume von einem oder zwei Tagen sind Zwischenschritte der Reaktion sichtbar. Erst für Temperaturen $T \geq 80\text{ }^\circ\text{C}$ erreichen die One-part Geopolymere schon nach spätestens einem Tag ihren stabilen Endzustand.

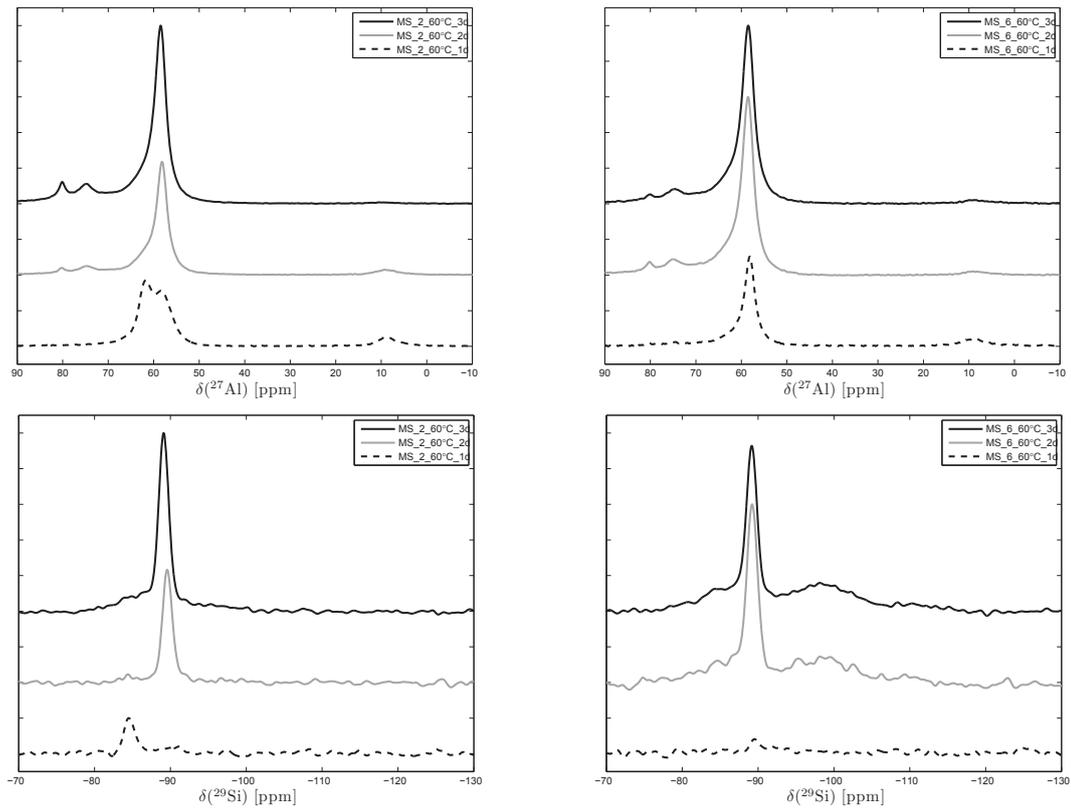


Abbildung B.1: ^{27}Al MAS NMR- (oben) und ^{29}Si CPMAS NMR-Spektren (unten) von MS-Geopolymer-Zeolith-Kompositen mit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$ (links) und $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ (rechts) nach Erhärtungsdauern von 1 Tag, 2 Tagen oder 3 Tagen bei einer Erhärtungstemperatur von 60°C . Die dazugehörigen ^1H MAS NMR- und ^{29}Si MAS NMR-Spektren finden sich in Abschnitt 4.4.4. Die nicht erzeugten ^{29}Si CPMAS NMR-Signale für MS_2_1d und MS_6_1d weisen auf ausschließlich ungebundenes Wasser hin. Dieses Resultat wird im ^1H MAS NMR-Spektrum durch starke Signale bei ca. 5 ppm unterstützt.

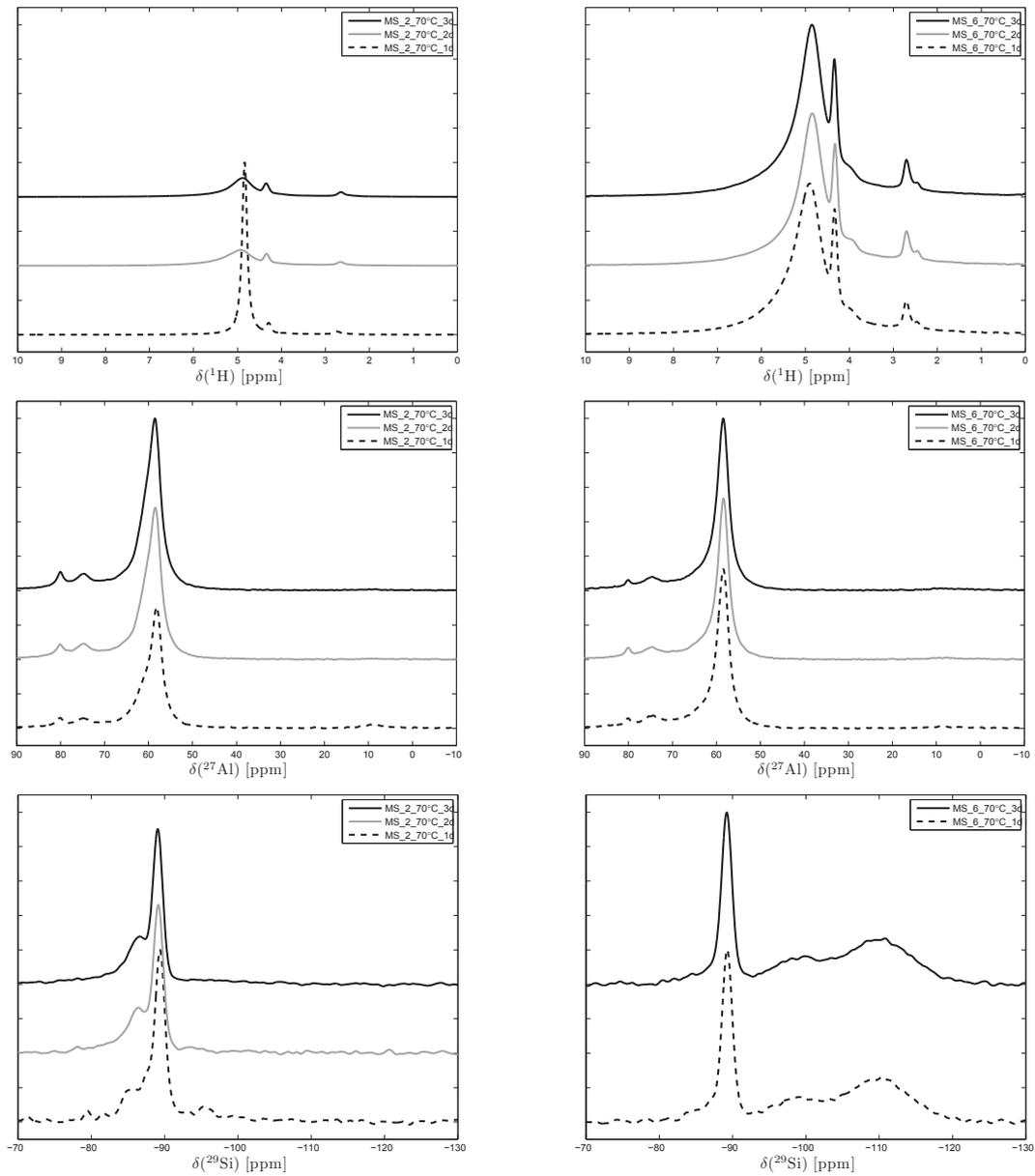


Abbildung B.2: ^1H MAS NMR- (oben), ^{27}Al MAS NMR- (Mitte) und ^{29}Si MAS NMR-Spektren (unten) von MS-Geopolymer-Zeolith-Kompositen mit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$ (links) und $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ (rechts) nach Erhärtungsdauern von 1 Tag, 2 Tagen oder 3 Tagen bei einer Erhärtungstemperatur von 70°C .

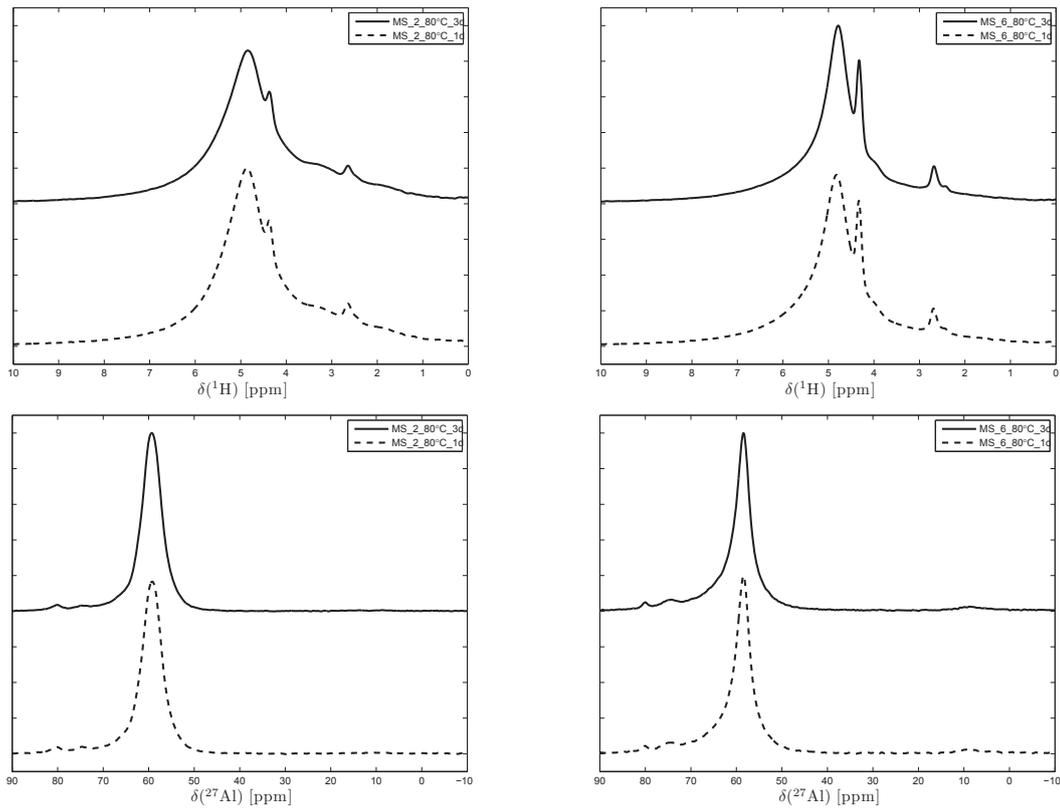


Abbildung B.3: ^1H MAS NMR- (oben) und ^{27}Al MAS NMR-Spektren (unten) von MS-Geopolymer-Zeolith-Kompositen mit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$ (links) und $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ (rechts) nach Erhärtungsdauern von 1 Tag oder 3 Tagen bei einer Erhärtungstemperatur von 80°C .

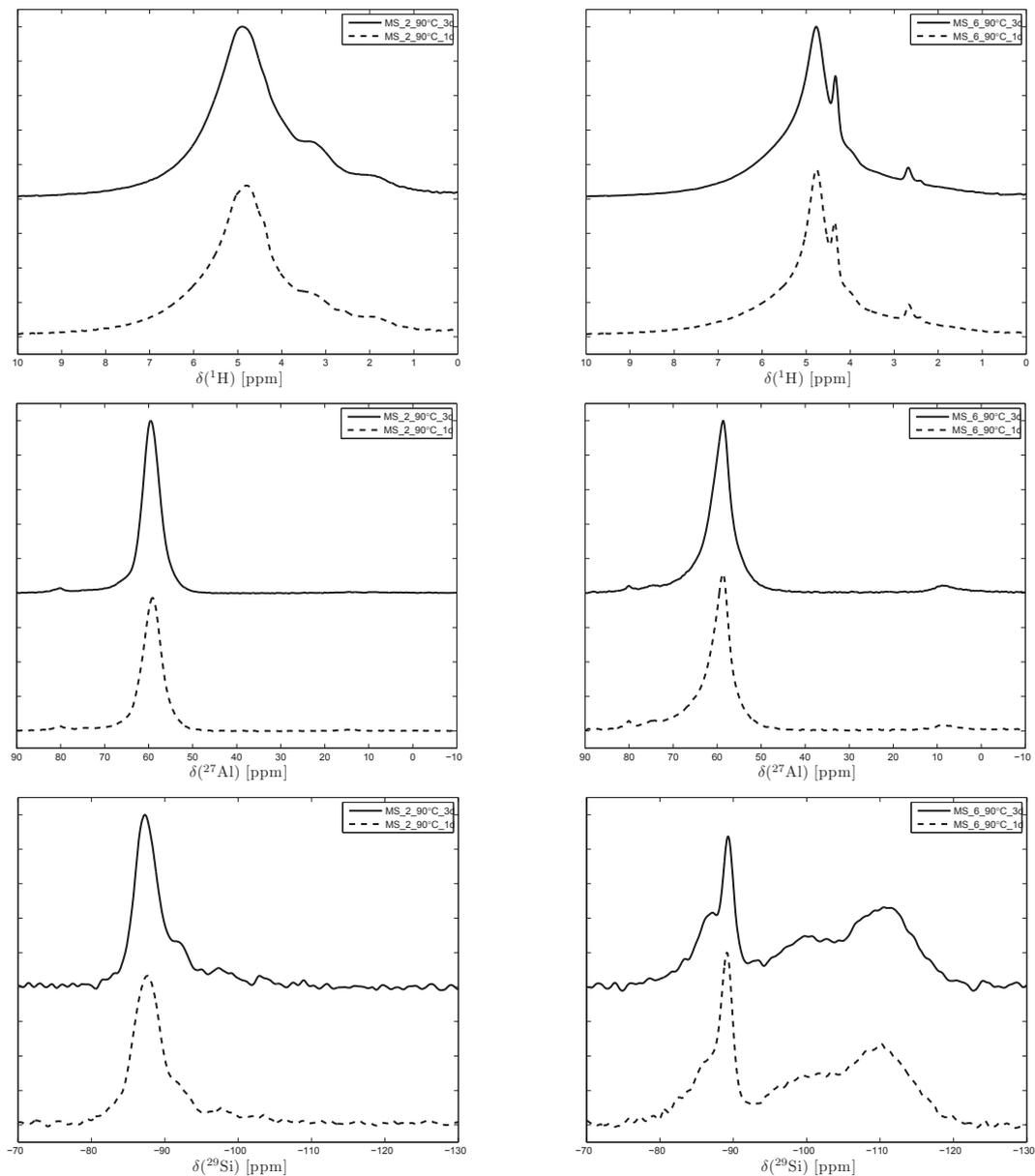


Abbildung B.4: ^1H MAS NMR- (oben), ^{27}Al MAS NMR- (Mitte) und ^{29}Si MAS NMR-Spektren (unten) von MS-Geopolymer-Zeolith-Kompositen mit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$ (links) und $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ (rechts) nach Erhärtungsdauern von 1 Tag oder 3 Tagen bei einer Erhärtungstemperatur von 90°C .

Danksagung

Die folgenden Personen haben großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Christian Jäger und Prof. Dr. Erhard Kemnitz für ihre methodische und wissenschaftliche Unterstützung während der gesamten Bearbeitungszeit der Dissertation. Patrick Sturm danke ich für die Vielzahl an Synthesen von One-part Geopolymeren und deren Festigkeits- und XRD-Untersuchungen. Für sein umsichtiges Projektmanagement und die vielen hilfreichen Ratschläge zu den diskutierten Manuskripten gilt mein Dank Dr. Gregor Gluth sowie Prof. Dr. Michael Hunger für die überlassenen Zeolith-Proben und die bereichernde Zusammenarbeit an den gemeinsamen Artikeln.

Gerne denke ich an die schöne und lehrreiche Zeit im Haus 8.17 der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung mit Dr. Felix Hemmann, Dr. Dietmar Pfeifer und Wolfgang Altenburg. Für die großzügige Unterstützung während der Endphase meiner Zeit in Berlin Adlershof danke ich Dr. Franziska Emmerling. Bei Dr. Claudia de Souza, Dr. Aleksandra Sut, Dr. Franziska Fischer und Hannes Kulla bedanke ich mich für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die veröffentlichten Artikel. Carsten Prinz und Annett Zimathies danke ich für die Oberflächen und Dichtemessungen und Christiane Weimann für die SEM-Aufnahmen.

Für sehr interessante Einblicke in das Innere von NMR-Spektrometern danke ich Gregor Schmidt, der den Umzug der NMR-Labore von Haus 8.17 nach Haus 8.05 leitete. Für das umfassende Lektorat dieser Arbeit bedanke ich mich bei Anne Vogelgesang.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Leipzig, den 6. März 2018

Sebastian Greiser