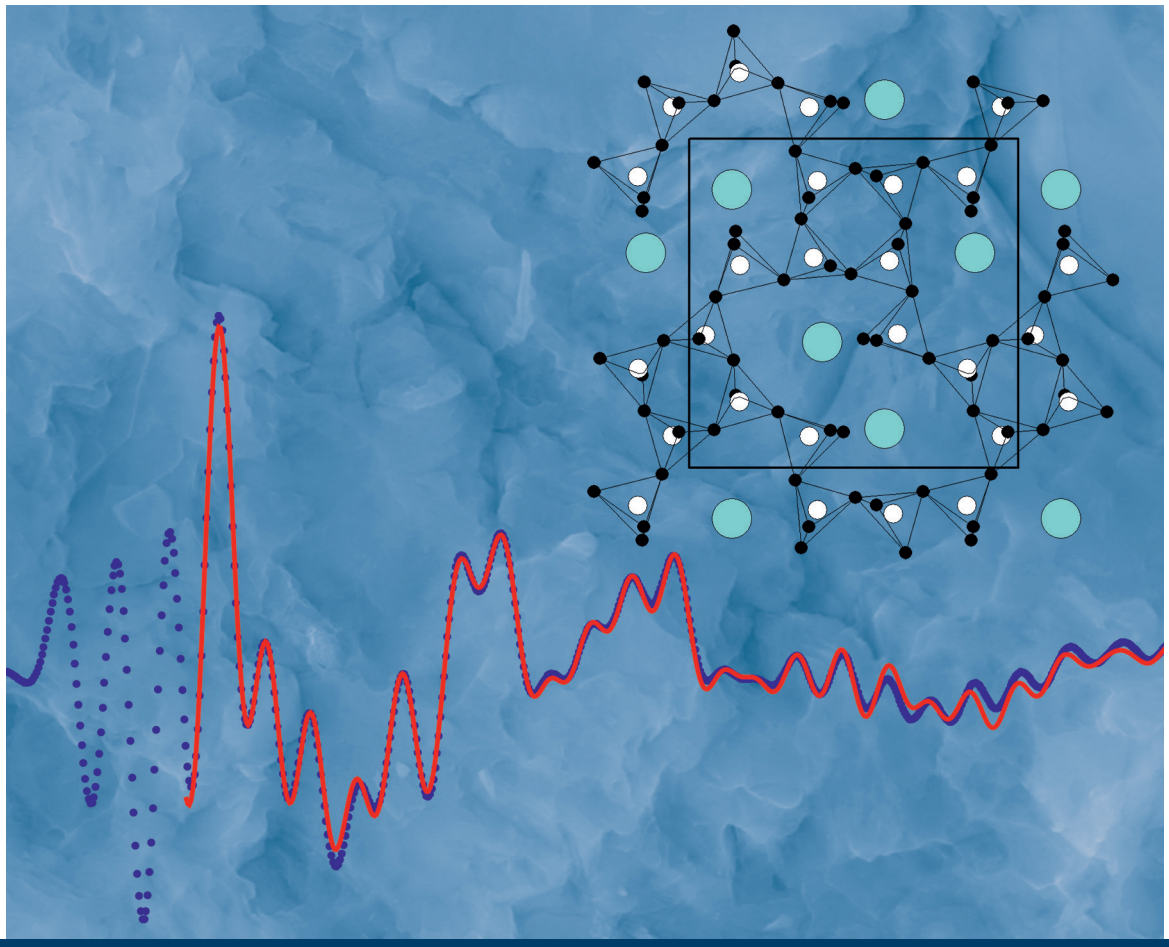


Synthese und Charakterisierung von Geopolymeren für die Entsorgung der Spaltprodukte ^{137}Cs und ^{90}Sr

Simone Katharina Weigelt

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 544
ISBN 978-3-95806-559-8

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH
Forschungszentrum

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 544

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Energy and Climate Research
Nuclear Waste Management and Reactor Safety (IEK-6)

Synthese und Charakterisierung von Geopolymeren für die Entsorgung der Spaltprodukte ^{137}Cs und ^{90}Sr

Simone Katharina Weigelt

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 544

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-559-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb:	Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag 52425 Jülich Tel.: +49 2461 61-5368 Fax: +49 2461 61-6103 zb-publikation@fz-juelich.de www.fz-juelich.de/zb
Umschlaggestaltung:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Druck:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Copyright:	Forschungszentrum Jülich 2021

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 544

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2020)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-559-8

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER) unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

This is an Open Access publication distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Seit den 1990er Jahren werden Geopolymere als potenzieller Ersatz für klassische Zementwerkstoffe für bestimmte Fragestellungen in der nuklearen Entsorgung untersucht. Durch sie sollen Limitierungen, die sich beispielsweise aus der strukturrelevanten Rolle von Wasser in klassischen Zementen sowie dessen Radiolyserisiko ergeben, überwunden werden, da Wasser in der Geopolymer-Struktur nach derzeitigem Kenntnisstand keinen integralen Bestandteil darstellt. Außerdem erwiesen sich bisherige Untersuchungen der Auslaugbeständigkeit verschiedener Geopolymere hinsichtlich Cs und Sr als vielversprechend.

Um gleichbleibend gute Eigenschaften der Geopolymere im Fall ihres Einsatzes als nukleare Entsorgungsmatrix gewährleisten zu können und eventuelle Einflussfaktoren (z. B. chemische Zusammensetzung, Temperatur, Zeit) zu ermitteln, sind umfassende Kenntnisse der Geopolymer-Struktur erforderlich. Aufgrund der vorwiegenden Amorphie alumosilikatischer Geopolymere gelingt eine Strukturaufklärung allerdings nur innerhalb gewisser Grenzen, sodass die Geopolymer-Struktur bislang nur unvollständig bekannt ist. Aus diesem Grund lag der Fokus dieser Arbeit auf der strukturellen Charakterisierung verschiedener metakaolinbasierter und damit alumosilikatischer Geopolymere mit Hilfe von mikroskopischen, röntgendiffraktometrischen und diversen spektroskopischen Methoden. Insbesondere die Integration von Cs^{+}- und Sr^{2+}-Ionen nicht radioaktiver Isotope als Surrogate der Spaltprodukte ^{137}Cs und ^{90}Sr sowie die strukturellen Unterschiede zwischen diese und andere Kationen enthaltenden Geopolymeren wurden untersucht. Ebenso wurde ermittelt, welchen Einfluss Variationen der Edukte und Syntheseparameter auf das Reaktionsprodukt haben. Primäres Ziel war ein tiefergehendes Verständnis der Geopolymer-Struktur von den molekularen Grundbausteinen über deren Verknüpfung bis hin zur Mikrostruktur. Darüber hinaus sollten neue Erkenntnisse hinsichtlich der Kationenintegration sowie der Rolle von Wasser und Hydroxyl-Gruppen in Geopolymeren gewonnen werden. Zusätzlich wurden strukturelle Unterschiede zwischen verschiedenen Metakaolinen herausgearbeitet.

Gemäß den hier vorgestellten Untersuchungsergebnissen erscheint die Geopolymer-Struktur komplexer und vielfältiger als häufig angenommen. Zum Beispiel wurden verschiedene Mikrostrukturen beobachtet, die einerseits von der Eduktwahl (Metakaolin und Silikat-Quelle) und andererseits auch davon abhängen, ob die Oberfläche oder das Innere (Bruchflächen) einer Geopolymer-Probe betrachtet wurde. Im Hinblick auf die Nahordnung wiesen zudem eine Reihe von Geopolymeren neben dem typischerweise zu beobachtenden Al in vierfacher Koordination durch O (kurz: Al(IV)) auch Al(V) und Al(VI) auf. Obwohl diese Koordinationen üblicherweise auf eine unvollständige Geopolymerisationsreaktion und damit auf Reste des Edukts Metakaolin zurückgeführt werden, bestätigen andere Untersuchungsergebnisse diese Annahme hier nicht. Beispielsweise waren Raman- oder IR-Signale von AlO_6-Oktaedern wie sie in den Spektren von Kaolinit zu finden sind, bei den hier untersuchten Geopolymeren generell nicht zu beobachten. Unabhängig davon ließen sich in den Raman-Spektren der Geopolymere ohne

störende Anatas-Beimengungen aus dem Metakaolin Unterschiede feststellen, deren strukturelle Ursprünge allerdings noch nicht zufriedenstellend geklärt werden konnten.

Neben ersten Raman-Spektren metakaolinbasierter Geopolymere im Allgemeinen liefert die vorliegende Arbeit erstmals PDF-Analysen, Raman-, IR- und MAS-NMR-Spektren von Geopolymeren mit vier verschiedenen Alkalimetallen und zwei Erdalkalimetallen bei ansonsten konstantem System im direkten Vergleich. Untersucht wurden Proben vergleichbarer Stöchiometrie und gleichen Alters, die mit gleichen Edukten (ausgenommen die Alkali- bzw. Erdalkali-Quelle) sowie unter identischen Synthesebedingungen hergestellt wurden. Ebenso waren Messbedingungen sowie die Vorgehensweise bei der Auswertung der Daten konstant. Die Mehrzahl der bei Raumtemperatur ausgehärteten Geopolymere zeigten dabei eine amorphe Struktur, deren Ordnung auf weniger als 10 Å und damit auf den Bereich der Nahordnung begrenzt war. Im Gegensatz dazu wiesen die Sr enthaltenden Geopolymere kristallines $SrCO_3$ als Nebenphase auf.

Infolge thermischer Behandlung wurde in den meisten Fällen eine Kristallisation des Materials zu Pollucit und Leucit sowie (in geringeren Mengen) einem Feldspatoid festgestellt. Da die Bildung von Pollucit bereits bei Temperaturen $< 100\,°C$ beobachtet wurde, eignen sich metakaolinbasierte Cs-Geopolymere offenbar auch als Niedrigtemperatur-Vorstufe für eine keramische Cs-Abfallform (Pollucit-Keramik).

Die offensichtliche strukturelle Verwandtschaft zwischen den amorphen Geopolymeren sowie den Kristallstrukturen von Pollucit und Leucit wurde ausgenutzt, indem die Paarverteilungsfunktionen der bei Raumtemperatur ausgehärteten, amorphen Geopolymere ausgehend vom Strukturmodell tetragonalen Leucits gefittet wurden. Anschließende Analysen der partiellen Paarverteilungsfunktionen wiesen auf verengte Kanäle im Alumosilikat-Gerüst sowie verkürzte Cs–O-Abstände im Vergleich zum Mittelwert typischer anderer anorganischer Cs-Verbindungen hin. Dadurch lassen sich womöglich auch die in der Regel niedrigen Auslaugraten von Cs aus Geopolymeren erklären. Hinweise auf eine Hydratisierung der Alkali-Kationen in Geopolymeren gab es nur für Na. Trotzdem schienen alle bei Raumtemperatur ausgehärteten Geopolymere gewisse Mengen an Wasser und Hydroxyl-Gruppen zu enthalten.

Obwohl durch die vorliegende Arbeit zahlreiche neue Erkenntnisse hinsichtlich der Struktur von Geopolymeren gewonnen wurden, kann die Eignung dieser Materialklasse als Abfallform in der nuklearen Entsorgung nicht abschließend beurteilt werden. Insbesondere mikrostrukturell, aber auch spektroskopisch wurden zum Teil merkliche Unterschiede zwischen einzelnen oder auch Gruppen von Geopolymeren festgestellt. Dabei lieferten Variationen in der Eduktwahl (Metakaolin, Silikat-Quelle und Kation) zum Teil vergleichbare, zum Teil aber auch sehr unterschiedliche Ergebnisse. Inwiefern die offensichtliche Variabilität der Geopolymer-Struktur einen Einfluss auf in der nuklearen Entsorgung wichtige Eigenschaften wie beispielsweise die Auslaugbeständigkeit hinsichtlich der Radionuklide ^{137}Cs und ^{90}Sr hat und wie negative Einflussfaktoren minimiert werden können, ist in zukünftigen Untersuchungen zu klären. In diesem Zusammenhang ist außerdem zu überprüfen, welche Möglichkeiten sich aus der Verwendung von Cs-Geopolymeren als Pollucit-Vorstufe ergeben.

Abstract

Since the 1990s, geopolymers have been investigated as potential substitutes for classical cement materials for certain issues in nuclear waste management. They are intended to overcome limitations arising, for example, from the structurally relevant role of water in classic cements and its radiolysis risk, since water is not an integral component of the geopolymer structure according to the current state of knowledge. In addition, previous investigations of the leaching resistance of various geopolymers with regard to Cs and Sr proved promising.

In order to guarantee consistently good properties of the geopolymers in the case of their use as nuclear disposal matrix and to determine possible influencing factors (e. g. chemical composition, temperature, time), comprehensive knowledge of the geopolymer structure is required. However, due to the predominant amorphous nature of aluminosilicate geopolymers, structure elucidation is only possible within certain limits, so that the geopolymer structure is only incompletely known. For this reason, the focus of this work was the structural characterization of various metakaolin-based and thus aluminosilicate geopolymers using microscopic, X-ray diffractometric and various spectroscopic methods. In particular, the integration of Cs^{+} and Sr^{2+} ions of non-radioactive isotopes as surrogates of the fission products ^{137}Cs and ^{90}Sr as well as the structural differences between these and other cations containing geopolymers were investigated. It was also determined how variations of the reactants and synthesis parameters influence the reaction product. The main aim was a deeper understanding of the geopolymer structure ranging from the molecular building blocks and their interconnections to the microstructure. Another issue was to gain new insights into cation integration and the role of water and hydroxyl groups in geopolymers. In addition, structural differences between various metakaolins were identified.

According to the investigation results presented here, the geopolymer structure appears more complex and diverse than often assumed. For example, different microstructures have been observed, which on the one hand depend on the choice of starting materials (metakaolin and silicate source) and on the other hand on whether the outer surface or the inside (fracture surfaces) of a geopolymer sample was observed. With regard to the short-range order, several geopolymers not only showed Al in fourfold coordination by O (short: Al(IV)) but also Al(V) and Al(VI). Although these species are usually attributed to an incomplete geopolymerization reaction and thus to residues of the starting material metakaolin, other investigation results do not confirm this assumption here. For example, Raman or IR signals of AlO_6 octahedra that are found in the spectra of kaolinite were generally not observed for the geopolymers examined here. Irrespective of this, the Raman spectra of those geopolymers without interfering anatase admixtures from the metakaolin revealed differences whose structural origins, however, could not be satisfactorily clarified yet.

In addition to first Raman spectra of metakaolin-based geopolymers in general, the present work provides for the first time a direct PDF, Raman, IR and MAS NMR comparison of

geopolymers with four different alkali metals and two alkaline earth metals within an in other respects constant system. Samples of comparable stoichiometry and age were examined, which were prepared with the same educts (except for the alkaline and alkaline earth source) and under identical synthesis conditions. Measurement conditions and the procedure for evaluating the data were also constant. The majority of geopolymers cured at room temperature showed an amorphous structure, the order of which was limited to less than 10 Å and thus to the region of short-range order. In contrast, the geopolymers containing Sr revealed crystalline $SrCO_3$ as a secondary phase.

Thermal treatments in most cases caused a crystallization of the material to pollucite and leucite as well as a feldspathoid (in smaller quantities). Since the formation of pollucite is already observed at temperatures $< 100\,°C$, metakaolin-based Cs geopolymers are apparently also suitable as low-temperature precursors for a ceramic nuclear waste form for Cs (a pollucite ceramic).

The obvious structural relationship between the amorphous geopolymers and the crystal structures of pollucite and leucite was utilized by fitting the pair distribution functions of the amorphous geopolymers cured at room temperature based on the crystal structure model for tetragonal leucite. Subsequent analyses of the partial pair distribution functions indicated narrowed channels in the aluminosilicate framework and shortened Cs–O distances compared to the mean value of typical other inorganic Cs-compounds. This may also explain the generally low leaching rates of Cs from geopolymers. Evidence of hydration of the alkali cations in geopolymers was only found for Na. Nevertheless, all geopolymers cured at room temperature seemed to contain certain amounts of water and hydroxyl groups.

Although numerous new insights into the structure of geopolymers have been gained through the present work, the suitability of geopolymers as nuclear waste form cannot be assessed conclusively. Especially microstructural, but also spectroscopic differences between single or groups of geopolymers were found. Variations in the choice of starting materials (metakaolin, silicate source and cation) led to partly comparable, partly also very different results. To what extent the obvious variability of the geopolymer structure has an influence on properties important in nuclear waste management, such as the leaching resistance with regard to the radionuclides ^{137}Cs and ^{90}Sr, and how adverse influences can be minimized, has to be clarified in future investigations. In this context, also possibilities arising from the use of Cs geopolymers as pollucite precursors should be examined.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Wissenschaftlicher Hintergrund **5**

2.1. Definition der Geopolymere 5
2.2. Geopolymer-Synthese 6
2.2.1. Ausgangsmaterialien 6
2.2.2. Allgemeine Rezeptur 7
2.2.3. Reaktionsmechanismus der Geopolymerisation 8
2.3. Struktur und Eigenschaften alumosilikatischer Geopolymere 9
2.3.1. Makroskopische physikalische und chemische Eigenschaften 9
2.3.2. Mikrostruktur 10
2.3.3. Atomare Ordnung in Geopolymeren 11
2.4. Geopolymere in der nuklearen Entsorgung 20
2.5. Theoretische Grundlagen ausgewählter Methoden zur Materialcharakterisierung 22
2.5.1. Thermische Analysen 22
2.5.2. Rasterelektronenmikroskopie 23
2.5.3. Röntgendiffraktometrie 24
2.5.4. Schwingungsspektroskopische Methoden 28
2.5.5. Kernspinresonanzspektroskopie 29

3. Ziele der Arbeit **33**

4. Material und Methoden **35**

4.1. Chemikalien und Synthese 35
4.1.1. Verwendete Edukte 35
4.1.2. Rezepturen und thermische Behandlungen 36
4.2. Angewendete Analysemethoden 38
4.2.1. TG-DSC-Messungen 38
4.2.2. SEM und EDX 38
4.2.3. Röntgenfluoreszenzanalyse 39
4.2.4. XRD mittels CuKα-Strahlung 39
4.2.5. *Total-Scattering*-Experimente und PDF-Analysen 39
4.2.6. Photolumineszenz-Spektroskopie 42
4.2.7. Raman-Spektroskopie 43
4.2.8. IR-Spektroskopie 43
4.2.9. Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie 44

5. Ergebnisse und Diskussion **47**
5.1. Charakterisierung der Metakaoline . . . 47
5.1.1. Makroskopische und mikroskopische Eigenschaften . . . 47
Chemische Zusammensetzung . . . 47
Mikrostruktur . . . 49
5.1.2. Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung . . . 51
Röntgendiffraktogramme . . . 51
Paarverteilungsfunktionen . . . 53
5.1.3. Spektroskopische Untersuchungen der Nahordnung . . . 57
Raman-Spektren . . . 57
MAS-NMR-Spektren . . . 63
5.2. Charakterisierung der Geopolymere . . . 69
5.2.1. Makroskopische und mikroskopische Eigenschaften . . . 69
TG-DSC . . . 70
Mikrostruktur . . . 72
5.2.2. Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung . . . 77
Röntgendiffraktogramme . . . 77
Paarverteilungsfunktionen . . . 80
5.2.3. Spektroskopische Untersuchungen der Nahordnung . . . 91
Photolumineszenz . . . 91
Raman-Spektren . . . 93
IR-Spektren . . . 99
MAS-NMR-Spektren . . . 105

6. Zusammenfassung und Ausblick **119**

Anhang **125**
A. Spaltprodukte ^{137}Cs und ^{90}Sr . . . 125
B. Verwendete Chemikalien . . . 127
C. Kristallstrukturen der Analcim-Gruppe . . . 128
D. IR-Spektrum des Kaolins J.T.Baker . . . 130
E. IR-Spektren-Fits . . . 131
F. Vergleich der Synchrotron-Beamlines . . . 134
G. PDF-Fits und Übersicht vergleichbarer Literatur-Daten . . . 137
H. Quadrupol-Eigenschaften des ^{27}Al-Kerns . . . 148
I. ^{27}Al-MAS-NMR-Spektren-Fits . . . 150

Abkürzungen **163**

Literatur **165**

1. Einleitung

Die zivile Nutzung von Kernenergie zur Stromerzeugung einerseits und die nukleare Entsorgung (*nuclear waste management*) andererseits sind zwei extrem heftig und zum Teil sehr kontrovers diskutierte Themen unserer Zeit. Der Grund hierfür liegt in den potenziell weitreichenden Konsequenzen, die Fehler im Umgang mit radioaktiven Stoffen haben können. Eine Freisetzung und Ausbreitung radioaktiver Stoffe – beispielsweise durch einen schweren Störfall in einem Kernkraftwerk oder durch Migration von Radionukliden aus einem Endlager – würde die Umwelt der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlung aussetzen. Da radioaktive Stoffe ihr Gefahrenpotenzial über teils sehr lange Zeiträume beibehalten, haben Entscheidungen, die heute im Zusammenhang mit der Nutzung von Kernenergie zur Stromerzeugung oder hinsichtlich der nuklearen Entsorgung getroffen werden, auch einen Einfluss auf zukünftige Generationen.

Nach der Reaktorkatastrophe in Fukushima Daiichi (Japan) beschloss die deutsche Bundesregierung die Abschaltung aller deutschen Kernkraftwerke bis Ende 2022 [1]. Andere Länder hingegen, insbesondere im asiatischen Raum, intensivieren die Nutzung der Kernenergie und bauen neue Reaktoren, um den ständig steigenden Energiebedarf zu decken und gleichzeitig CO_2-Emissionen bei der Stromerzeugung zu reduzieren [2, 3]. Zurück bleiben radioaktive Abfälle, deren dauerhafte sichere Entsorgung noch immer eine Herausforderung darstellt [4].

Radioaktive Abfälle entstehen jedoch nicht nur in Kernkraftwerken und dem dazugehörenden Brennstoffkreislauf (*nuclear fuel cycle*), sondern in geringeren Mengen auch in der Forschung, Industrie sowie in der Medizin [5, 6]. Des Weiteren resultieren radioaktive Abfälle aus der Herstellung oder der Demontage von Kernwaffen [4]. Zu diesen Abfällen, die sich aus der direkten Nutzung von Radioaktivität und Kernspaltung ergeben, kommen Beiprodukte und Rückstände aus Anwendungen, die natürlich vorkommende radioaktive Stoffe enthalten oder zu deren Konzentrierung führen: *Naturally Occurring Radioactive Materials* (NORM) und *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials* (TENORM) [5]. Diese entstehen beispielsweise bei der Erdöl-/Erdgasgewinnung, der Kohleförderung und -verbrennung, dem Abbau von Mineralen und Erzen sowie bei der Phosphatdüngerproduktion [2].

Die Formen und Eigenschaften radioaktiver Abfälle sind daher vielfältig. Hierzu zählen unter anderem verbrauchte Brennelemente (*spent fuel*, SF) aus Leistungs- und Forschungsreaktoren, verglaste hochradioaktive Abfälle aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen, ausgediente kontaminierte und/oder aktivierte Anlagenkomponenten, Betriebsabfälle wie Ionentauscher, Filter, Schutzkleidung und Reinigungsmittel, Laborabfälle, ausgediente Strahlungsquellen sowie Bauschutt und andere Materialien aus dem Rückbau kerntechnischer Anlagen [5, 7].

Der weltweite Bestand radioaktiver Abfälle ist nicht zuletzt wegen teils unterschiedlicher Klassifikationssysteme schwierig abzuschätzen, sodass die entsprechenden Darstellungen der *International Atomic Energy Agency* (IAEA) lediglich einen orientierenden Charakter haben [4]. Allein in Deutschland wird bis zum Jahr 2080 ein Aufkommen von etwas mehr als $300\,000\,\mathrm{m}^3$ schwach- und mittelradioaktiver Abfälle (Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung)

erwartet, sowie ca. 27 000 m^3 hochradioaktiver Abfälle (Wärme entwickelnde Abfälle wie z. B. SF und verglaste Abfälle) [7]. Letztere enthalten trotz ihres relativ geringen Volumenanteils mehr als 99 % der Gesamtaktivität und obwohl ihre Aktivität innerhalb von 10 Jahren auf etwa 1 ‰ des Startwerts sinkt, bleibt ihr Anteil an der Gesamtaktivität aller endzulagernden Abfälle erhalten [5, 8].

Von verschiedenen Ideen zur Entsorgung der radioaktiven Abfälle blieb nach Abwägung möglicher Risiken nur der langfristige Einschluss der radio- oder chemotoxischen Stoffe in Entsorgungseinrichtungen auf oder unter der Erdoberfläche [5, 9]. Abhängig vom Aktivitätsinventar der Abfälle und den Halbwertszeiten der darin enthaltenen Radionuklide können solche Entsorgungseinrichtungen überwachte und regelmäßig gewartete Lagerhallen auf der Erdoberfläche, oberflächennahe Endlager (z. B. in Form von Betonkammern), bergwerksähnliche Endlager in geringer bis zu einigen hundert Metern Tiefe oder bis zu mehrere tausend Meter tiefe Bohrlöcher umfassen [5]. Obwohl prinzipiell Konsens darüber besteht, radioaktive Abfälle umso tiefer endzulagern, je höher ihre Aktivität ist [9], gibt es auch Diskussionen, ob eine langfristige oberirdische Lagerung unter ständiger Überwachung dem Verbringen in schwer zugängliche Tiefen nicht vorzuziehen ist [5]. Dementsprechend gibt es unterschiedliche nationale Entsorgungskonzepte.

In Deutschland wurde die Entsorgung aller Abfälle, die nicht im Sinne des Strahlenschutzes freigegeben werden können, in tiefen geologischen Formationen beschlossen [1, 5, 7]. Der zentrale Gedanke dahinter ist die Schaffung eines wartungs- und nachsorgefreien Systems (passive Sicherheit) [5, 9]. Dieses System besteht aus einem Zusammenspiel technischer, geotechnischer und geologischer Komponenten (*multibarrier system*) wie dem Abfallbehälter, Verfüllungen, Strecken- und Schachtverschlüssen sowie dem Wirtsgestein [5]. Letzteres hat vor allem die Aufgabe des Einschlusses sowie der Ver- bzw. Behinderung der Schadstoffmigration. Als potenzielle Wirtsgesteine kommen Kristallingestein (z. B. Granit), Steinsalz oder Tongesteine infrage [7, 10]. Sie weisen unterschiedliche Vor- und Nachteile auf, sodass allgemein eine Favorisierung auch von den national unterschiedlichen geologischen Voraussetzungen abhängig gemacht wird [5]. In Deutschland werden bei der Suche nach einem Endlagerstandort für hochradioaktive Abfälle zunächst alle möglichen Wirtsgesteine in Betracht gezogen [10].

Bevor allerdings radioaktive Abfälle der Endlagerung zugeführt werden, müssen sie ihren Eigenschaften entsprechend zunächst geeignet konditioniert werden. Unter Konditionierung versteht man die Vorbereitung der radioaktiven Abfälle für die Handhabung, den Transport sowie die Zwischen- und Endlagerung. Sie verfolgt zum einen das Ziel der Verfestigung und Immobilisierung der Radionuklide und zum anderen die Zusammenfassung der Abfälle zu Gebinden [6, 11].

Immobilisierung kann sowohl den strukturellen Einbau der Radionuklide in einen Feststoff als auch den bloßen Einschluss ohne chemische Interaktion zwischen dem nuklearen Abfall und der Matrix bedeuten [11]. Daher existiert für die Immobilisierung von radioaktiven Abfallströmen grundsätzlich eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren wie beispielsweise die Verglasung oder Zementierung, der Einschluss in metallische Matrizes oder in verschiedene (einphasige) keramische Abfallformen sowie das *Synroc*-Konzept (eine Art synthetischer Stein bzw. mehrphasige

Keramik) [12, 13].

Insbesondere für hochradioaktive Abfälle (*high level waste*, HLW) wie beispielsweise Spaltproduktkonzentrate oder auch Feedklärschlamm aus der Wiederaufbereitung, aber zum Teil auch für mittelradioaktive Abfälle (*intermediate level waste*, ILW) ist die Verglasung unter Verwendung verschiedener Borosilikat- und Aluminophosphatgläser technisch ausgereift und etabliert [11]. Diese Gläser sind chemisch sehr variabel und können eine Vielzahl verschiedener Elemente aufnehmen. Flüssige radioaktive Abfälle, Schlacken und Schlämme werden vor der Verglasung in der Regel getrocknet und/oder kalziniert, zum Teil aber auch direkt zur Glasschmelze zugeführt; feste radioaktive Abfälle werden als Pulver oder Granulat zugegeben [5, 11].

Schwach- (*low level waste*, LLW) bis mittelradioaktive Abfälle (ILW) werden häufig in Zementen (z. B. Portlandzement, *Ordinary Portland Cement*, OPC) und ähnlichen Abfallformen wie Geopolymeren, Hydrokeramiken oder Bitumen eingeschlossen. Geopolymere wurden bisher hauptsächlich in der Bauindustrie als Zementersatz eingesetzt, in Tschechien und der Slowakei aber auch bereits für die Immobilisierung von ILW und LLW verwendet. Für den gleichen Zweck sowie als Adsorbermaterial wird auch in Fukushima der Einsatz von Geopolymeren zurzeit getestet und weiter erforscht (vgl. Kapitel 2.4).

Zwei Radionuklide, denen besonderes Interesse in Bezug auf ihre Immobilisierung in Geopolymeren entgegengebracht wird, sind ^{137}Cs und ^{90}Sr (siehe auch Anhang A) [14, 15]. Beide entstehen bei der Kernspaltung von beispielsweise ^{235}U und besitzen mit je etwa 6 % eine relativ hohe Ausbeute [2]. Entsprechende Kernreaktionen sind gegeben durch:

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow ^{236}_{92}\mathrm{U} \rightarrow ^{137}_{55}\mathrm{Cs} + ^{96}_{37}\mathrm{Rb} + 3\,^{1}_{0}\mathrm{n} \tag{1.1}$$

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow ^{236}_{92}\mathrm{U} \rightarrow ^{143}_{54}\mathrm{Xe} + ^{90}_{38}\mathrm{Sr} + 3\,^{1}_{0}\mathrm{n} \tag{1.2}$$

Infolge ihres Ursprungs sind beide Radioisotope sowohl in verbrauchtem Kernbrennstoff als auch im Kühlwasser der Reaktoren und Abklingbecken zu finden [16–18]. Zudem wurden durch die Reaktorkatastrophe in Fukushima Daiichi große Mengen Wasser und die Böden der Umgebung kontaminiert [19, 20].

Da ^{137}Cs und ^{90}Sr in verbrauchtem Kernbrennstoff sowie in flüssigem HLW aus der Wiederaufarbeitung (aufgrund ihrer Konzentration und ihrer Halbwertzeit von nur rund 30 Jahren) einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtaktivität und Wärmeleistung liefern, gibt es Überlegungen Cs und Sr bei der Wiederaufarbeitung als Teil eines weiterentwickelten Brennstoffkreislaufs abzutrennen und separat zu konditionieren [12, 17, 21, 22]. Mit Hilfe verschiedener Techniken wie Fällung und Sorption können diese flüssigen Abfallströme behandelt und die enthaltenen Radionuklide in Feststoffen gebunden werden. Als Alternativen sind auch Verdampfung und Umkehrosmose oder die direkte Einbindung in eine geeignete Matrix möglich [13].

Die Behandlung flüssiger radioaktiver Abfälle niedriger und mittlerer Aktivität erfolgt meist mittels selektiver Ionentauscher über Sorptionsprozesse. Hierzu werden sowohl spezielle organische Harze und Polymere als auch anorganische Materialien wie beispielsweise Zeolithe oder Hexacyanoferrate eingesetzt [17, 18]. Anschließend werden die beladenen Ionentauscher, die meist als Granulat vorliegen, verfestigt, wobei organische Anteile in der Regel zunächst ausgebrannt werden.

Unabhängig davon, in welcher Form – z. B. als konzentrierte Lösungen, Verdampferkonzentrate, Schlacke, Schlämme oder beladene Ionentauscher – ^{137}Cs- und/oder ^{90}Sr-haltige Abfallströme in ein Geopolymer eingebracht würden, stellt sich die Frage, ob und wie Cs^{+}- und Sr^{2+}-Ionen Teil der molekularen Struktur der Geopolymere oder ob sie lediglich umschlossen werden. Dieser zentralen Frage wurde in der vorliegenden Arbeit nachgegangen. Hierzu wurde ein möglichst einfaches Modellsystem aus der Gruppe der alumosilikatischen Geopolymere synthetisiert und auf verschiedenen Längenskalen strukturell untersucht.

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

2.1. Definition der Geopolymere

Unter dem Begriff *Geopolymere* wird eine relativ junge Gruppe von überwiegend anorganischen Werkstoffen zusammengefasst, die vielfältige technologische Einsatzmöglichkeiten, zumeist als Alternative zu klassischen zementgebundenen Werkstoffen haben. In den zwei wohl umfassendsten Werken über Geopolymere, die bislang veröffentlicht wurden, sind Geopolymere folgendermaßen definiert:

> „mineral polymers resulting from geochemistry or geosynthesis“ [23 (S. 6)]

> „class of solid materials synthesised by the reaction of an aluminosilicate powder with an alkaline solution“ & „The defining characteristic of a geopolymer is that the binding phase comprises of a three-dimensional tetrahedral gel framework that is relatively resistant to dissolution in water“ [24 (S. 1 + 4)]

Zudem wird in der wohl aktuellsten Definition von Davidovits neben dem Herstellungsprozess vor allem der polymere Charakter dieser Materialklasse betont, indem Geopolymere folgendermaßen charakterisiert werden:

> „Geopolymers are ceramic-like inorganic polymers produced at low temperature, generally below 100 °C. They consist of chains or networks of mineral molecules linked with covalent bonds. The raw materials are mainly minerals of geological origin, hence the name ‘geopolymer’.“ [25]

Zu den anorganischen Molekülen, aus denen sich das Geopolymer-Netzwerk zusammensetzt, das heißt zu den sich wiederholenden Baueinheiten (Monomere), gehören SiO_4-, AlO_4-, PO_4- und FeO_4-Gruppen, wobei die Sauerstoffatome das Zentralatom tetraedrisch koordinieren. Die Verknüpfung der Tetraeder erfolgt wiederum über ihre Ecken durch geteilte Sauerstoffatome [23, 26]. Zusätzlich zu den genannten Gruppen ist auch eine Kombination von SiO_4- und organischen Gruppen möglich, wobei dann bis zu drei Sauerstoffatome durch organische Gruppen ersetzt werden können [23].

Auf Basis unterschiedlicher Kombinationsmöglichkeiten der genannten molekularen Bausteine entwarf Davidovits eine Nomenklatur zur Unterscheidung einzelner Geopolymertypen [23, 25, 26]. Entsprechend dieser Nomenklatur werden beispielsweise Geopolymere aus SiO_4- und AlO_4-Gruppen als Polysialate (*poly(sialate)* mit *sialate* = *silicon-oxo-aluminate*) bezeichnet, wobei sich eine weitergehende Unterscheidung, die auch das Verhältnis zwischen Si und Al widerspiegelt (*poly(sialate-siloxo)*, *poly(sialate-disiloxo) etc.*), nicht hat durchsetzen können [23].

Da Vertreter der Polysialate die ersten anorganischen Polymere waren, die unter dem Begriff

Geopolymer bekannt wurden[1], und da alumosilikatische Geopolymere noch immer die am weitesten verbreiteten Geopolymere darstellen, wird der Begriff häufig auf diese Materialien beschränkt verwendet. Dies wird auch in der oben wiedergegebenen Definition von Provis und van Deventer deutlich [24].

Andererseits sind Geopolymere laut Provis und van Deventer in der Literatur auch unter einer Vielzahl anderer Namen zu finden, wie beispielsweise *mineral polymers*, *inorganic polymers*, *inorganic polymer glasses*, *alkali-bonded ceramics*, *alkali ash material*, *soil cements* oder *hydroceramics* [28]. Gleichzeitig wird der Begriff *Geopolymer* allerdings zum Teil auch für Materialien verwendet, deren geopolymerer Charakter umstritten ist. So würden beispielsweise alkali-aktivierte Materialien (*alkali-activated materials*, AAM) laut Davidovits fälschlicherweise oft mit Geopolymeren gleichgesetzt, obwohl es sich dabei nicht um Polymere und somit auch nicht um Geopolymere handele [29].

2.2. Geopolymer-Synthese

2.2.1. Ausgangsmaterialien

Ausgehend von der Definition bilden zumeist mineralische Rohstoffe die Basis der Geopolymer-Synthese. Darunter finden wiederum – vor allem in wissenschaftlichen Studien – Kaolin bzw. dessen Hauptbestandteil Kaolinit sowie seine thermisch behandelte, dehydroxylierte Form, die als Metakaolinit (oder oft auch kurz Metakaolin) bekannt ist, am häufigsten Verwendung. Dies führt zu der weiten Verbreitung und scheinbaren Bevorzugung alumosilikatischer Geopolymere. Der Einsatz von synthetischem Metakaolin (ohne die für natürliche Metakaoline typischen Verunreinigungen) wurde ebenfalls bereits erprobt (vgl. [30–32]). Hinsichtlich Kosteneinsparungen und mehr Nachhaltigkeit wird – insbesondere für den Einsatz in der Bauindustrie – zunehmend auf synthetische Rohstoffe wie Flugasche und Hochofenschlacke, welche Beiprodukte aus der Industrie sind, zurückgegriffen.

Ein wesentlicher Vorteil von Kaolinit oder Metakaolin gegenüber Flugasche und Hochofenschlacke bei Verwendung in der Geopolymer-Synthese ist die definierte Stöchiometrie und höhere chemische Reinheit, da Flugasche und Hochofenschlacke in der chemischen Zusammensetzung sowie der Phasenzusammensetzung je nach Herkunft und Charge relativ stark variieren können. Ebenso zeigen Partikelform und -größe eine hohe Variabilität.

Kaolinit besitzt die Summenformel $Al_4\,[(OH)_8 \mid Si_4O_{10}]$ und eine trikline (seltener monokline) Kristallstruktur (siehe Abbildung 2.1) [33, 34]. Diese setzt sich aus verzerrten SiO_4-Tetraedern und AlO_6-Oktaedern zusammen, die jeweils pseudohexagonal, in alternierenden Schichten angeordnet sind. Durch Stapelfehler lassen sich unterschiedliche Ordnungsgrade (*ordered/ disordered*) beobachten.

[1] „The amorphous to semi-crystalline three dimensional silico-aluminate structures were christened ‘geopolymers’ of the Poly(sialate) type (–Si–O–Al–O–) or of the Poly(sialate-siloxo) type (–Si–O–Al–O–Si–O–). Geopolymers are synthetic mineral products with such properties as hard surfaces (4–7 on the Mohs Scale), thermal stability, and high surface smoothness and precise mouldability. Such products are useful for tooling, for moulding art objets, ceramics, and the like, and as building materials.“ [27]

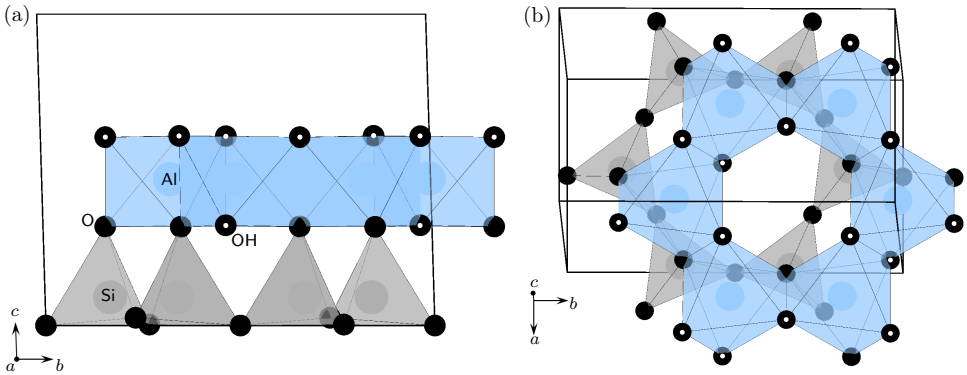


Abbildung 2.1: Kaolinit-Strukturmodell nach Bish und Von Dreele (COD Nr. 96-900-9231, [33]) in Blickrichtung von (a) a sowie (b) senkrecht zur von a und b aufgespannten Ebene.

Eine thermische Behandlung von Kaolinit (typischerweise mehrere Stunden bei 500 °C bis 900 °C [35]) führt zur Verdampfung des enthaltenen Wassers und infolge der Dehydroxylierung zu Änderungen in der Koordination des Aluminiums durch Sauerstoff [25]. Das Ergebnis sind 4- und 5fache Koordinationen, die chemisch instabil sind und zusammen mit der aus ihnen resultierenden Unordnung innerhalb der zuvor kristallinen Struktur eine höhere Reaktivität des entstandenen Metakaolinits bewirken. Dennoch bleiben meist einige OH-Gruppen und ein gewisser Anteil 6fach koordinierten Aluminiums innerhalb der Struktur erhalten.

Die zweite Komponente bei der Geopolymer-Synthese bildet das oft als *Aktivator* bezeichnete alkalische oder saure Medium, das die Geopolymerisation einleitet. Bei den im Fokus dieser Arbeit stehenden alumosilikatischen Geopolymeren auf Basis von Kaolinit oder Metakaolin, erfolgt die Synthese in der Regel mittels stark basischer Natrium- oder Kaliumhydroxid-Lösungen oder auch entsprechenden Silikat-Lösungen (Wasserglas). Andere Alkali- oder Erdalkalihydroxide bzw. -silikate werden seltener verwendet. Beim Einsatz von Lösungen der Hydroxide wird der Rezeptur meist noch amorphes SiO_2 zugesetzt, um das Si/Al-Verhältnis zu erhöhen, somit die Einhaltung der Löwenstein-Regel zu erleichtern und die Polymerisation zu fördern. Dabei weist amorphes SiO_2 im Gegensatz zu seinen kristallinen Formen wie beispielsweise Quarz eine höhere Reaktivität auf und nimmt daher in größerem Umfang an der Geopolymerisationsreaktion teil.

2.2.2. Allgemeine Rezeptur

Alumosilikatische Geopolymere vom Polysialat-Typ lassen sich durch die chemische Formel

$$M_{n/z}[-(SiO_2)_y - AlO_2]_n, w\,H_2O \tag{2.1}$$

beschreiben, wobei M für ein z-fach positiv geladenes Kation, n für den Polymerisationsgrad, y für das molare Si/Al-Verhältnis und w für die molare Wassermenge im System stehen [23]. Während das Verhältnis $Si/Al/H_2O$ durch die Parameter y und w variabel ist, werden die in der Geopolymer-Synthese verwendeten Stoffmengen von Kation und Aluminium in der Regel

stöchiometrisch aufeinander abgestimmt oder lediglich ein geringer Überschuss an Alkali- oder Erdalkali-Kationen hinzugegeben. Dadurch sollen mit $M(\mathrm{OH})_z$-Lösung gefüllte Poren und nicht tetraedrisch koordiniertes Al im Syntheseprodukt vermieden werden.

Im Einklang mit der Löwenstein-Regel, wonach in Alumosilikaten im Allgemeinen keine Al–O–Al-Brücken, das heißt keine direkt miteinander verbundenen $\mathrm{AlO_4}$-Tetraeder, auftreten, muss das Verhältnis von Silizium zu Aluminium bei Geopolymeren mindestens 1:1 (das heißt $y \geq 1$) sein [36]. Diese Bedingung ist in den Ausgangsmaterialien Kaolin bzw. Metakaolin bereits erfüllt. Durch Zugabe von amorphem $\mathrm{SiO_2}$ oder aber bei Verwendung einer alkalischen Silikat-Lösung in der Geopolymer-Synthese wird das Si/Al-Verhältnis üblicherweise auf Werte zwischen 1 und 5 gebracht. Sehr verbreitet und vorteilhaft hinsichtlich der Geopolymer-Eigenschaften (wie z. B. Festigkeit und Temperaturbeständigkeit) ist die Wahl von $\mathrm{Si/Al} = 2$ [15, 23, 37–40].

Abhängig von der spezifischen Oberfläche der verwendeten Ausgangsmaterialien und der Menge verbliebener Hydroxyl-Gruppen und adsorbierten Wassers in diesen, sowie in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Alkali-/Erdalkalihydroxide und -silikate variiert der Wasserbedarf zur Herstellung einer hochviskosen Geopolymer-Paste. Prinzipiell ist allerdings eine möglichst geringe Wasserzugabe erstrebenswert, da ein Überschuss die Bildung eines festen Monoliths verhindern kann [40]. Eine unzureichende Wasserzugabe schränkt dagegen die Beweglichkeit der Ionen und Moleküle ein und kann so wiederum zu einem vorzeitigen Erliegen der Reaktion und einer unvollständigen Polymerisation führen. Die Zugabe von Zuschlagstoffen, wie z. B. mineralischen Granulaten oder auch Fasern aus Carbon, SiC oder Glas, kann genutzt werden um betonähnliche Werkstoffe oder Komposite mit erhöhter Festigkeit, besserer Temperaturbeständigkeit und/oder -leitfähigkeit herzustellen.

2.2.3. Reaktionsmechanismus der Geopolymerisation

Geopolymerisation bezeichnet die chemische Reaktion, die zur Entstehung geopolymerer Materialien führt. Prinzipiell kann diese sowohl im basischen als auch im sauren Milieu stattfinden [23, 41]. Die Reaktion von Alkalihydroxid-Lösungen mit Alumosilikaten ergibt beispielsweise Geopolymere vom Polysialat-Typ. Phosphathaltige Geopolymere (Polyphosphate, Polyphosphosilikate, -aluminate und -sialate) entstehen aus der Reaktion mit phosphorsauren Medien [23]. Reagieren Huminsäuren mit bestimmten Mineralen führt dies zu Polysilikonen [23].

Der Reaktionsmechanismus der Geopolymerisation für kaolinit- und metakaolinbasierte Geopolymere wurde detailliert von Davidovits untersucht und beschrieben (siehe [23]). Dabei umfasst die Reaktion zum einen den nukleophilen Angriff der $\mathrm{OH^-}$-Ionen an die partiell positiv geladenen Al- und Si-Atome der Kaolinit- bzw. Metakaolin-Struktur und führt so zum Bruch der Si–O–Si–O- und Al–O–Al–O-Ketten. Zum anderen erfolgt anschließend die Polymerisation der gebildeten Monomere/Oligomere zu einem dreidimensionalem Gerüst. Beide Prozesse finden hierbei allerdings weitgehend gleichzeitig statt, so dass ein Großteil der $\mathrm{OH^-}$-Gruppen mehrfach an der Kettenspaltung teilnimmt.

Bedingt durch ihre Struktur lösen sich Kaolinit und Metakaolin schichtweise auf und setzen dabei adsorbiertes Wasser frei, welches die Viskosität der Paste merklich herabsetzen kann. Daher ist eine sparsame Zugabe von Wasser in der Geopolymer-Synthese wichtig.

2.3. Struktur und Eigenschaften alumosilikatischer Geopolymere

2.3.1. Makroskopische physikalische und chemische Eigenschaften

Geopolymere sind anorganische Werkstoffe mit keramikähnlichen Eigenschaften (hart, spröde, hitzebeständig), gehen jedoch im Gegensatz zu Keramiken aus einer Polymerisationsreaktion hervor und erfordern bei der Herstellung keine thermische Behandlung bei Temperaturen nahe der Schmelztemperatur (Sintern) [27]. Härte und mechanische Festigkeit können in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, der Art sowie den Eigenschaften der verwendeten Edukte (Kristallinität, spezifische Oberfläche *etc.*) sowie den Prozessparametern (z. B. Temperatur und Feuchtigkeit beim Aushärten) über einen weiten Bereich variieren (siehe Tabelle 2.1).

Neben den mechanischen Eigenschaften wurde vielfach auch das thermische Verhalten verschiedener Geopolymere, das heißt ihre Reaktion auf eine Temperaturerhöhung, mittels unterschiedlicher Methoden wie z. B. Thermogravimetrie (TG) oder dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Bei Erwärmung des Materials auf etwa 100 °C verdampft zunächst das in den Poren adsorbierte Wasser [23, 49]. Daran anschließend erfolgt im Bereich zwischen 100 °C und 300 °C der Verlust chemisch gebundenen Wassers aus der Netzwerkstruktur bevor oberhalb von 300 °C auch OH-Gruppen entweichen [23, 49]. Bei Temperaturen > 500 °C können schließlich Kristallisationseffekte auftreten, bevor ein Erweichen und Schmelzen des Materials erfolgt [23, 49].

Die Entfernung von Wasser aus der Geopolymer-Matrix geht folgerichtig mit einem Masseverlust einher, der – abhängig von der bei der Synthese eingesetzten Wassermenge sowie von einer potenziellen thermischen Behandlung zur Trocknung des Geopolymers vor der thermogravimetrischen Analyse – Werte bis zu 15 % (bei Aufheizung des Materials auf bis zu 1300 °C) annehmen kann [50–52]. Gleichzeitig ist eine Schrumpfung des Materials möglich, die wiederum bei nur 0,2 % bis 2,0 % oder aber bei bis zu 20 % liegen kann [53–55]. Durch geeignete Wahl der Edukte und Prozessparameter sowie über Zuschlagstoffe lassen sich beide Effekte (Masseverlust und Schrumpfung) minimieren [23]. Ebenso lässt sich die Hitzebeständigkeit, das heißt eine weitgehende Beibehaltung der Eigenschaften trotz Hitzeeinwirkung, den Erfordernissen entsprechend über einen weiten Bereich anpassen. Dies wurde insbesondere hinsichtlich der Verwendung alumosilikatischer Geopolymere als Konstruktionswerkstoff (z. B. als Zementersatz in der Bauindustrie) erforscht [56]. Bisherige Studien zur strukturellen Entwicklung von Geopo-

Tabelle 2.1: Druckfestigkeitswerte diverser metakaolinbasierter Geopolymere.

Untersuchtes Geopolymer (GP)	Druckfestigkeit in MPa
K-GP (1 h bei 55 °C/65 °C/80 °C + 28 d bei Raumtemperatur, RT) [42]	7 bis 12
(Na, K)-GP SIAL® [43]	24 bis 48
K-GP (Si/Al = 1,54 bis 1,85; K/H_2O = 0,17; 28 d bei RT) [44]	40 bis 55
Na-GP (Si/Al = 1,0 bis 3,0; Na/Al = 0,5 bis 2,0; 24 h bei 75 °C + 7 d bei RT) [45]	0,4 bis 64
Na-GP (Si/Al/Na/H_2O = 2/1/1/6,5; 3 d bis 360 d bei 23 °C) [46]	63 bis 78
(Na, K)-GP (Si/Al = 1,15 bis 2,15; (Na_xK_{1-x})/Al = 1; (Na_xK_{1-x})/H_2O = 5,5) [47]	9 bis 87
(K, Ca)-GP (Si/Al = 2; 28 d bei RT) [48]	70 bis 100

lymeren bei erhöhten Temperaturen zeigten durchaus unterschiedliche Effekte. Während Kriven *et al.* sowie Blackford *et al.* keine nennenswerten Veränderungen feststellten, beobachteten Bell *et al.* Kristallisation sowie eine Vergröberung der Mikrostruktur [15, 57, 58].

Neben den physikalischen Eigenschaften wurden auch die chemische Beständigkeit sowie mögliche Reaktionen von Geopolymeren in Kontakt mit anderen Materialien wie Metallen untersucht. Dabei wurden generell eine gute Beständigkeit gegen Säuren und Basen sowie niedrige Auflösungs- und Auslaugraten – sowohl hinsichtlich der das Netzwerk bildenden Elemente Al und Si als auch hinsichtlich der Kationen – festgestellt [23, 59, 60]. Niedrige Auflösungs- und Auslaugraten sind insbesondere in Bezug auf eine Anwendung von Geopolymeren als nukleare Entsorgungsmatrix für beispielsweise ^{137}Cs und ^{90}Sr wichtig und wurden daher in verschiedenen Studien untersucht. Einen entsprechenden Überblick liefert ein aktueller Review der *Japan Atomic Energy Agency* (JAEA), wonach die Ergebnisse bisheriger Studien positiv zu bewerten und nennenswerte Probleme lediglich in Kombination von Geopolymeren mit Nitraten zu erwarten sind [60].

2.3.2. Mikrostruktur

Mikrostrukturell erscheinen Geopolymere mit bis zu 40 % offenem Porenvolumen hochporös, wobei die Porengröße vom Nanometer- bis zum Millimeterbereich reicht [42, 57, 58, 60–64]. Große Poren lassen sich allerdings in der Regel vermeiden, indem Luftblasen mittels Vibration aus der noch nicht erstarrten Geopolymer-Masse ausgetrieben werden [62].

Elektronenmikroskopisch stellen sich alumosilikatische Geopolymere als Nanomaterialien dar, welche aus sphärischen Partikeln mit einer Größe zwischen 5 nm und 30 nm zusammengesetzt sind (siehe Abbildung 2.2) [25, 57, 58, 62, 63]. Blackford *et al.* beobachteten wiederum mittels

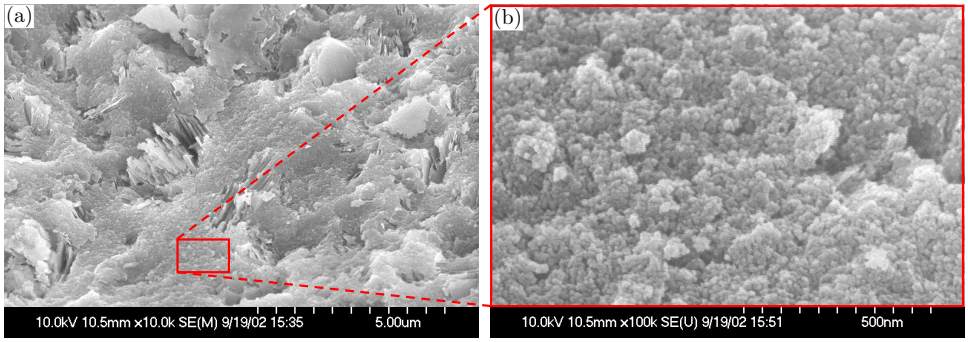


Abbildung 2.2: SEM-Aufnahmen eines metakaolinbasierten Na-Geopolymers von Kriven *et al.* [57]. Die Mikrostruktur zeigt (a) sowohl Bereiche erfolgter Reaktion als auch Bereiche mit unvollständig umgesetztem Metakaolin und (b) setzt sich in den reagierten Bereichen aus Polysialat-Kügelchen mit einem Durchmesser von etwa 20 nm zusammen.

Republished with permission of John Wiley & Sons - Books, from Advances in Ceramic Matrix Composites IX, N. P. Bansal, J. P. Singh, W. M. Kriven & H. Schneider, Ceramic Transactions 153, 2003; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc. Copyright © 2003, The American Ceramic Society.

TEM 50 nm große Agglomerate aus 5 nm bis 10 nm großen Partikeln [15]. Dabei erwiesen sich letztere als amorph und können somit als Makromoleküle endlicher Größe interpretiert werden, die den polymeren Charakter von Geopolymeren – im Unterschied zu einem Gel oder Glas – widerspiegeln.

2.3.3. Atomare Ordnung in Geopolymeren

Erkenntnisse durch Röntgendiffraktometrie

Alumosilikatischen Geopolymeren fehlt in der Regel eine periodische Atomanordnung, sodass sie keine ausgeprägte und über wenige Ångström hinausgehende Fernordnung besitzen sowie zumeist röntgenamorph sind [23]. Röntgendiffraktogramme von Geopolymeren, die mit laborüblicher Röntgenstrahlung aufgenommen werden, zeigen daher das für amorphe, glasartige Strukturen typische stark verbreiterte Beugungssignal (*halo*) bei kleinen 2θ-Werten anstelle der Bragg-Reflexe wie sie bei kristallinen Materialien beobachtet werden. In Abbildung 2.3 sind exemplarisch die Diffraktogramme von amorphem SiO_2 (Kieselgel) und einem metakaolinbasierten Geopolymer einander gegenübergestellt. Die Flanke zu Beginn der Diffraktogramme wird durch Luft-/Rayleigh-Streuung verursacht, deren Ausprägung gerätespezifisch ist. Das eigentliche Beugungsmaximum tritt im Fall des amorphen SiO_2 etwa bei $2\theta = 22°$ auf, während es bei metakaolinbasierten Geopolymeren wie hier zu etwas höheren 2θ-Werten verschoben ist und üblicherweise im Bereich zwischen 27° und 29° liegt (siehe auch [23]). Die eher schwachen Bragg-Reflexe im Diffraktogramm des Geopolymers sind auf kristalline Phasenanteile im Metakaolin zurückzuführen und den Mineralen α-Quarz, Anatas und Muskovit zuzuordnen.

Während sich bei der klassischen Röntgendiffraktometrie die Nahordnung eines Materials aus der anhand der Fernordnung abgeleiteten Kristallstruktur ergibt, liefern Paarverteilungsfunktionen (*pair distribution function*, PDF) auch dann Informationen zur Nahordnung, wenn keine Fernordnung im Material vorliegt. Exemplarisch wurden für einzelne metakaolinbasierte Geopolymere bereits Paarverteilungsfunktionen mittels Synchrotronröntgenbeugung [50, 65, 66, 68–71] oder Neutronenbeugung [72, 73] bestimmt (Abbildung 2.4 und Tabelle G.9, S. 147). Dabei wurden Na-, K- und Cs-Geopolymere sowie Geopolymere gemischter Kationenbesetzung mit Na und Cs untersucht. Ausgangsstoffe, Zusammensetzung und Herstellungsbedingungen der Geopolymere variierten allerdings zum Teil erheblich, sodass es fast unmöglich ist, die Ursache für Unterschiede zwischen den Datensätzen zu bestimmen. Ebenso ist aufgrund unterschiedlicher Messbedingungen und potenziell variierender Parameter bei der Datenprozessierung unklar, welche Unterschiede in den Messdaten der verschiedenen Geopolymere material- bzw. messbedingt sind. Insbesondere die Auflösung der Daten hängt beispielsweise von der Wellenlänge der Synchrotronröntgenstrahlung, der Pixelgröße des Detektors, dem Abstand zwischen Detektor und Probe sowie von Fehlerkorrekturtermen bei der Datenprozessierung ab (siehe Kapitel 4.2.5 und Anhang F, S. 134). Daher fehlen bislang umfassende, systematische Untersuchungen von Geopolymeren, bei deren Herstellung nur einzelne Parameter (z. B. der verwendete Metakaolin oder das Kation) variiert wurden, unter möglichst konstanten Messbedingungen. Nur so lässt sich der Einfluss einzelner Syntheseparameter auf die Nahordnung im Geopolymer gezielt

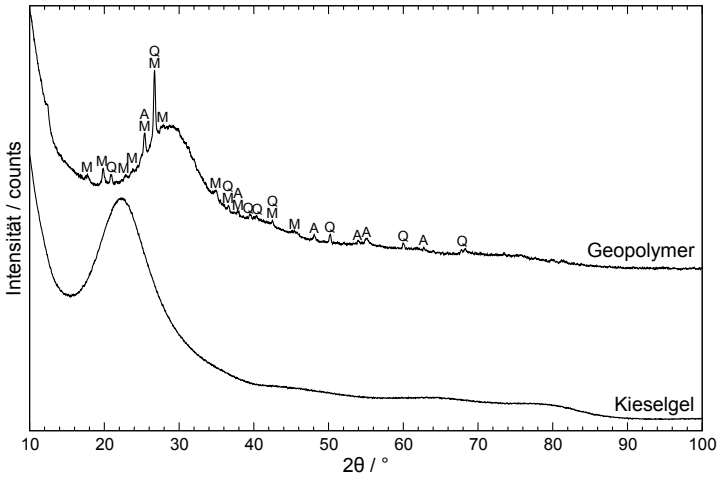


Abbildung 2.3: Röntgendiffraktogramme (CuKα-Strahlung, λ = 1,541 87 Å) von amorphem SiO_2 (Kieselgel, Korngröße: 63 µm bis 100 µm) und einem metakaolinbasierten Geopolymer (Argical + Geosil). Die Peaks im Geopolymer-Diffraktogramm sind den Mineralen A = Anatas, Q = α-Quarz und M = Muskovit zuzuordnen.

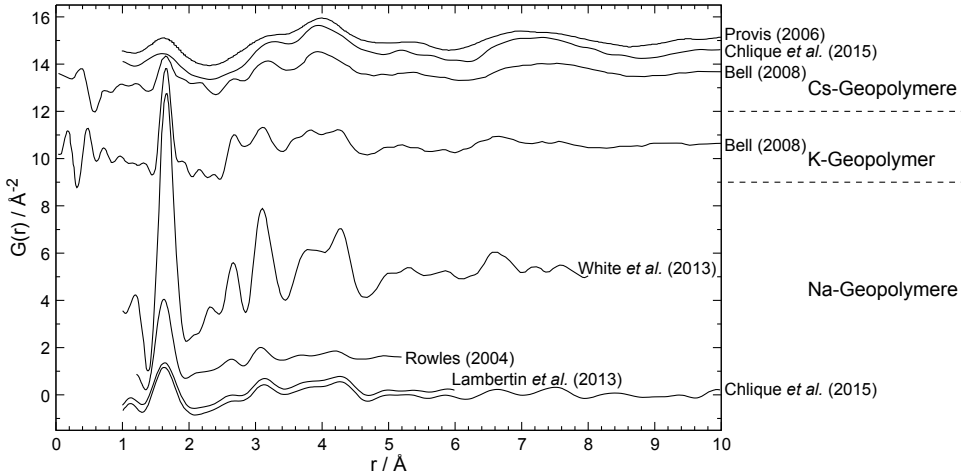


Abbildung 2.4: Paarverteilungsfunktionen verschiedener metakaolinbasierter Geopolymere. Zwecks Übersichtlichkeit sind die Daten mit unterschiedlichem Versatz auf der y-Achse dargestellt.

Obige Daten sind folgenden Abbildungen und Publikationen entnommen (von oben nach unten): fig. 4.3 (a) [65] (mit Faktor 10 multipliziert), fig. 5 [66], fig. 4.5 (b) Unheated Cs-PSS [67], fig. 4.11 (b) Unheated K-PSS [67], fig. 4 (a) 128 day [68], fig. 7.15 (b) [69], fig. 5 [70], fig. 5 [66].

Tabelle 2.2: Paarkorrelationen einiger Atompaare in metakaolinbasierten Geopolymeren (Werte in Klammern wurden aus Abbildungen entnommen). Einigen Atompaaren sind, unterschiedlichen Koordinationssphären entsprechend, mehrere Abstände zugeordnet.

	interatomare Abstände in Å					
	T–O	*M*–O	O–O	*T*–*T*	*M*–*T*	*M*–*M*
Na-GP Rowles (2004) [69]	Si–O 1,6 Al–O 1,75 *T*–O 4,2	2,2	2,6	3,05 3,3	3,7 und 3,9	
Na-GP White *et al.* (2013) [68]	(1,65) 3,75 4,30	(2,4)	2,66	3,11 4,42	3,36	
Na-GP Lambertin *et al.* (2013) [70]	1,6 4,2	(2,4-2,8)	2,64	(3,1) (5,1)	3,1	
Na-GP Chlique *et al.* (2015) [66]	1,6	3,8-4,2	(2,6)	(3,2)	3,8-4,2	
K-GP Bell (2008) und Bell *et al.* (2008) [67, 71]	1,66 (4,0)	(3,1)	(2,7)	(3,1)	(4,0)	
Cs-GP Provis (2006) [65]	(1,64) (3,9)	(3,5) (5,4)	(2,7)	(3,1) (5,2) (5,9)	(4,0-4,5)	(4,8) (7)
Cs-GP Bell (2008) und Bell *et al.* (2008) [50, 67]	1,66 Si–O 1,60 Al–O 1,75	3,6 (9,6)	(2,7)	3,2	4,1 (9,6)	4,75 (7.5)
Cs-GP Chlique *et al.* (2015) [66]	1,6	3,8-4,2	(2,6)	(3,2)	3,8-4,2	(7,0-7,6)

untersuchen.

Durch Gegenüberstellung der Paarverteilungsfunktionen von Geopolymeren und denen verschiedener Minerale vergleichbarer Stöchiometrie wie z. B. Pollucit $CsAlSi_2O_6$, Leucit $KAlSi_2O_6$ oder Nephelin $(Na, K)AlSiO_4$ konnten einige interatomare Abstände zugeordnet werden (siehe Tabelle 2.2). So korreliert beispielsweise der Peak zwischen 1,6 Å und 1,7 Å mit gemischten Si–O- und Al–O-Abständen (kurz T–O). Weitere Abstände sind O–O mit 2,6 Å bis 2,7 Å, T–T (T = Si, Al) mit 3,1 Å und ein weiterer T–O-Abstand um 4 Å. Die Abstände zwischen den Alkali-Kationen (Na^+, K^+ und Cs^+) und O oder T variieren je nach Alkali-Kation.

Erkenntnisse durch schwingungsspektroskopische Methoden

Alumosilikatische Geopolymere sind – wie auch Zeolithe oder Alumosilikatgläser – aus eckenverknüpften SiO_4- und AlO_4-Tetraedern aufgebaut. Die Schwingungsspektren weisen daher zum einen die internen Schwingungen innerhalb der Tetraeder und zum anderen die externen Schwingungen ihrer Verknüpfungen auf [74, 75]. Die internen Tetraederschwingungen sind hierbei weniger struktursensitiv als die externen Vibrationen.

Abbildung 2.5 zeigt die möglichen Schwingungsmoden eines allgemeinen tetraedrischen Moleküls. Ein solches Molekül besitzt prinzipiell $1A_1 + 1E + 2F_2$ Grundschwingungen, wobei die Schwingungen der Symmetrierassen E und F zweifach bzw. dreifach entartet sind [76]. Dadurch ergeben sich insgesamt 9 Eigenschwingungen, von denen alle Raman-aktiv, aber nur die F-Moden IR-aktiv sind [76].

Die Schwingungen innerhalb der Tetraeder sowie die Schwingungen der Tetraeder zueinander bilden die Gerüstschwingungen. Hinzu kommen im Fall der Geopolymere die Schwingungen der ladungsausgleichenden Kationen im bzw. zum Gerüst sowie Schwingungen von Wasser und Hydroxyl-Gruppen [75]. Generell werden die Schwingungen durch Bindungslängen und -winkel sowie durch die Massen der schwingenden Atome beeinflusst. Eine geringe Wellenzahl weist im Allgemeinen auf größere Bindungslängen, geringere Bindungswinkel und somit geringere molekulare Kraftkonstanten hin [74].

Die IR- und Raman-Spektren von Geopolymeren zeigen im Allgemeinen sehr breite Signale. Dies ist zum einen in der Vielzahl möglicher Moden begründet, die sich gegenseitig überlagern, und zum anderen in der amorphen Struktur, die eine Verbreiterung der Banden zur Folge hat. Prinzipiell sind aufgrund gleicher zugrundeliegender Atomgruppen und ähnlicher Verknüpfungen

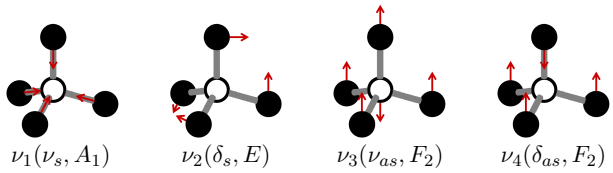


Abbildung 2.5: Eigenschwingungen eines tetraedrischen Moleküls XY_4 der Punktgruppe T_d bzw. $\bar{4}\,3\,m$: symmetrische Streckschwingung $\nu_1(\nu_s, A_1)$, symmetrische Biegeschwingung $\nu_2(\delta_s, E)$, asymmetrische Streckschwingung $\nu_3(\nu_{as}, F_2)$ und asymmetrische Biegeschwingung $\nu_4(\delta_{as}, F_2)$ [76–78].

die zu erwartenden Moden von alumosilikatischen Geopolymeren mit denen von Zeolithen und Alumosilikatgläsern[2] vergleichbar, sodass die Zuordnung der Signale analog erfolgen kann.

IR- bzw. Raman-Banden bei niedrigen Wellenzahlen zwischen etwa $50\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $250\,\mathrm{cm}^{-1}$ sind in der Regel den Streckschwingungen der ladungsausgleichenden Kationen relativ zum Alumosilikat-Gerüst zuzuordnen [75, 81]. Je schwerer das Kation, desto geringer ist die beobachtete Wellenzahl. Bei etwas höheren Werten sind im Fall zeolithischer Strukturen Porenöffnungs- (*pore opening*) und Doppelringschwingungen (*double ring vibrations*) zu finden [75]. Sie sind im Bereich $300\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $420\,\mathrm{cm}^{-1}$ bzw. $500\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $650\,\mathrm{cm}^{-1}$ lokalisiert und gehören zu den strukturempfindlichen externen Vibrationen der Tetraederverknüpfungen [75]. Weitere externe Schwingungsmoden sind symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen im Bereich $750\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $870\,\mathrm{cm}^{-1}$ bzw. $1050\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1150\,\mathrm{cm}^{-1}$ [75]. Schwingungen innerhalb der tetraedrischen TO_4-Gruppen umfassen O–T–O-Biegeschwingungen ($420\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $500\,\mathrm{cm}^{-1}$) sowie symmetrische ($650\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $720\,\mathrm{cm}^{-1}$) und asymmetrische Streckschwingungen ($920\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1250\,\mathrm{cm}^{-1}$) [75]. In der Struktur enthaltene Wasser-Moleküle und Hydroxyl-Gruppen liefern Signale um $1650\,\mathrm{cm}^{-1}$ (H–O–H-Biegeschwingung) und $3500\,\mathrm{cm}^{-1}$ (O–H-Streckschwingung), wobei letzteres üblicherweise sehr breit ist [75, 82, 83].

Generell wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen an alumosilikatischen Geopolymeren bislang in den meisten Fällen mittels IR-Spektroskopie (z. B. [23, 43, 61, 74, 84–88]) und nur in wenigen Fällen mittels Raman-Spektroskopie (z. B. [86, 89–92]) durchgeführt. Die wenigen Raman-Spektren stammen wiederum zumeist von flugasche- oder schlackebasierten Geopolymeren [89–91], während metakaolinbasierte Geopolymere offenbar lediglich von Rüscher *et al.* oder Gasca-Tirado *et al.* untersucht wurden [86, 92]. Hierbei wird das in letztgenannter Publikation gezeigte Raman-Spektrum allerdings von den Schwingungsmoden des Minerals Anatas sowie von ausgeprägter Fluoreszenz dominiert. Systematische Untersuchungen welchen Einfluss beispielsweise unterschiedliche Kationen auf die Nahordnung in metakaolinbasierten Geopolymeren haben oder auch wie sich die Spektren der amorphen Geopolymere von denen kristalliner Analoga unterscheiden, fehlen bisher.

Im Allgemeinen zeigen Geopolymere – wie Zeolithe und Alumosilikatgläser – die stärksten Signale im Bereich der Biegeschwingungen (um $450\,\mathrm{cm}^{-1}$) sowie der asymmetrischen Streckschwingungen (um $1050\,\mathrm{cm}^{-1}$). In Raman-Spektren wird die maximale Intensität im niedrigeren Wellenzahlbereich festgestellt, während in IR-Spektren die maximale Absorption (das heißt minimale Transmission) im höheren Wellenzahlbereich zu beobachten ist. Abbildung 2.6 zeigt beispielhaft das IR-Spektrum von SIAL®, einem Geopolymer, das bereits in der nuklearen Entsorgung Anwendung findet [43]. Erkenntnisse darüber, wie die strukturellen Grundbausteine der Geopolymere miteinander verknüpft sind oder wie die Alkali-Kationen in die Geopolymer-Struktur integriert werden, lassen sich aufgrund fehlender systematischer Untersuchungen bisher jedoch nicht ableiten.

[2] Die Raman-Spektren von Alumosilikatgläsern stellen sich in der Regel als Einhüllende der Spektren ihrer kristallinen, zeolithischen Analoga dar [79, 80].

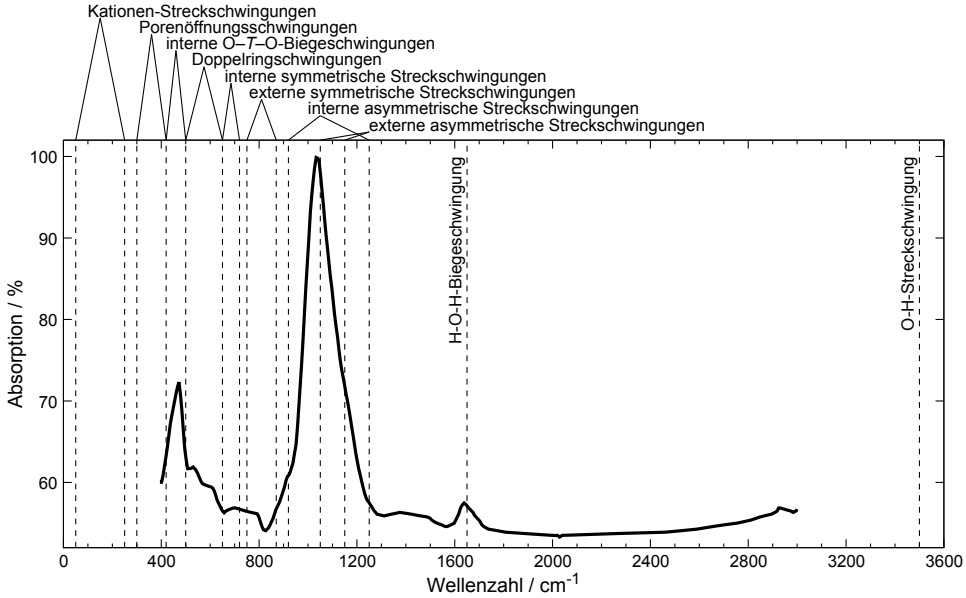


Abbildung 2.6: FTIR-Spektrum des unter dem Markennamen SIAL® vertriebenen Geopolymers sowie die Wellenzahlbereiche verschiedener Schwingungstypen [43].

Erkenntnisse durch Kernspinresonanzspektroskopie

Zur strukturellen Charakterisierung von (alumosilikatischen) Geopolymeren wird vielfach die Kernspinresonanzspektroskopie (kurz: NMR-Spektroskopie, siehe Kapitel 2.5.5) verwendet, da sich mit ihrer Hilfe auch bei amorphen Materialien verschiedene molekulare Umgebungen eines Atomkerns relativ gut unterscheiden lassen. Zudem kann die Nahordnung eines bestimmten Elements bzw. Atomkerns getrennt von der Nahordnung der übrigen Elemente betrachtet werden, ohne dass sich die Informationen überlagern. Im Umkehrschluss erfordert die vollständige Charakterisierung eines Materials allerdings separate Messungen für jedes einzelne enthaltene Element.

Anhand der Signallagen in ^{27}Al- und ^{29}Si-NMR-Spektren lassen sich die Koordination dieser beiden Kernarten durch Sauerstoff sowie in einigen Fällen auch die Zahl und gegebenenfalls Art der übernächsten Nachbarn (zweite Koordinationssphäre) bestimmen (siehe Abbildung 2.7 und 2.8). Auf diese Weise lässt sich das alumosilikatische Geopolymer-Gerüst mittels NMR-Spektroskopie recht umfassend charakterisieren.

Demnach dominiert in alumosilikatischen Geopolymeren die 4fache Koordination von Al durch O mit einer meist vollständigen Verknüpfung, das heißt mit in der Regel vier SiO_4-Gruppen in der direkten Nachbarschaft (kurz: q^4(4Si)-Spezies) [23, 27]. Untergeordnet auftretende AlO_5- und AlO_6-Gruppen werden dagegen auf Reste des Ausgangsmaterials Metakaolin und eine unvollständige Geopolymerisationsreaktion zurückgeführt.

Da in Alumosilikaten Verknüpfungen zwischen mehreren AlO_4-Tetraedern, das heißt $q^n(m\mathrm{Si})$-

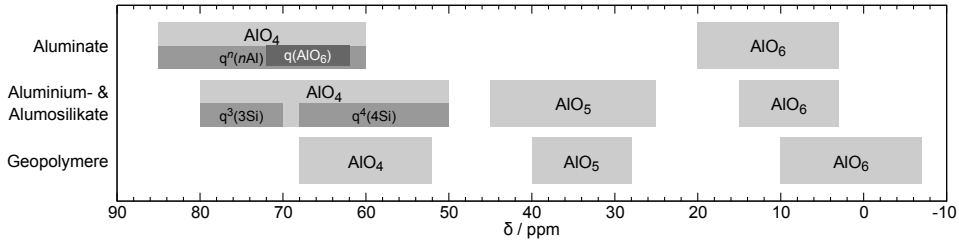


Abbildung 2.7: Bereiche chemischer Verschiebung (bezogen auf $[Al(H_2O)_6]^{3+}{}_{(aq)}$) von 4-, 5- oder 6fach durch O koordiniertem Al. Die Wertebereiche von n-fach verknüpften AlO_4-Gruppen mit n Al- bzw. Si-Atomen in der zweiten Koordinationssphäre sind durch $q^n(n\mathrm{Al})$ bzw. $q^n(n\mathrm{Si})$ gekennzeichnet, wobei q die 4fache Koordination des Al (*quadro*) beschreibt. Die Bezeichnung $q(AlO_6)$ steht wiederum für Verknüpfungen zwischen AlO_4-Tetraedern und AlO_6-Oktaedern.

Bei Alumosilikaten ist das Al genau wie Si tetraedrisch durch O koordiniert, während es bei Aluminiumsilikaten oktaedrisch koordiniert vorliegt [34]. Häufig werden beide Begriffe allerdings synonym und auch für Strukturen mit verschiedenen AlO_x-Gruppen (wie z. B. Metakaolin) verwendet.
Im Gegensatz zu den Werten chemischer Verschiebung der Aluminate [93–95], Aluminium- und Alumosilikate [93, 95–98], sind die aufgetragenen Werte der Geopolymere [15, 27, 52, 61, 99–101] nicht hinsichtlich der Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung korrigiert. Dies kann mit ein Grund dafür sein, dass die Wertebereiche der Geopolymere tendenziell bei etwas niedrigeren Werten chemischer Verschiebung liegen als bei den Aluminium- und Alumosilikaten allgemein.

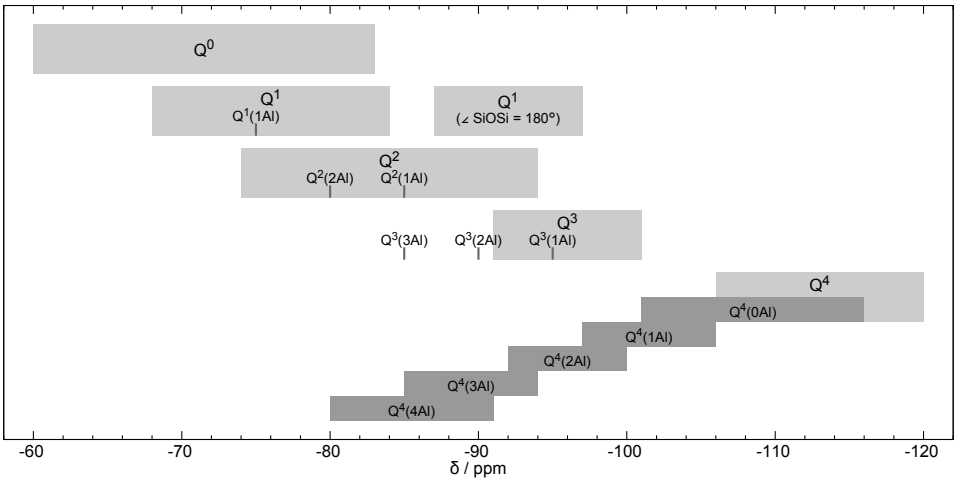


Abbildung 2.8: Bereiche chemischer Verschiebung (bezogen auf TMS) von n-fach verknüpften SiO_4-Gruppen mit m Al- und $(n-m)$ Si-Atomen in der zweiten Koordinationssphäre. Die Wertebereiche der Silikate [102–104] sind mit Q^n gekennzeichnet, gelten aber in etwa auch für die Alumosilikate, deren Bereiche mit $Q^n(m\mathrm{Al})$ gekennzeichnet sind [102, 105, 106].

Spezies mit $m < n$, entsprechend der Löwenstein-Regel [36] vermieden werden, sind diese auch in den entsprechenden Geopolymeren nicht zu erwarten. Inwiefern allerdings Verknüpfungen zwischen unterschiedlichen AlO_x-Polyedern ($x = 4, 5, 6$) existieren, ist unklar. Ebenso wenig lassen sich anhand von ^{27}Al-MAS-NMR-Spektren Informationen hinsichtlich Anzahl und Art der Verknüpfungen von AlO_5- und AlO_6-Gruppen ermitteln. Des Weiteren ist bisher nicht bekannt, welchen Einfluss Alkali-Kationen jenseits der ersten Koordinationssphäre der ^{27}Al-Kerne auf die Signallagen haben.

Si wird in alumosilikatischen Geopolymeren – wie in allen Alumosilikaten – stets 4fach durch O koordiniert [23, 105]. Allerdings können die Anzahl benachbarter Tetraeder-Gruppen sowie die Art des Zentralatoms innerhalb dieser Gruppen variieren, denn anders als beim Al ist die Verknüpfung zweier Tetraeder mit gleichem Zentralatom bei Si erlaubt. Somit sind prinzipiell 15 verschiedene molekulare Umgebungen der ^{29}Si-Kerne in Alumosilikaten möglich [102, 105].

Entsprechende Geopolymere weisen in ^{29}Si-MAS-NMR-Spektren im Allgemeinen sehr breite Signale zwischen etwa −80 ppm und −120 ppm auf, die sich in der Regel aus offensichtlich mehreren Signalbeiträgen verschiedener Si-Spezies zusammensetzen [15, 27, 37, 44, 52, 61, 100, 101, 107, 108]. Eine eindeutige Bestimmung von Anzahl und Art der verschiedenen Signalbeiträge ist wegen ihrer starken Überlappung sowie der sich ebenfalls stark überlagernden Wertebereiche charakteristischer Signallagen von unterschiedlichen Si-Spezies nicht möglich. Da allerdings das Maximum des Summensignals in der Regel zwischen −90 ppm und −95 ppm liegt, sind wahrscheinlich insbesondere $Q^4(2/3/4Al)$- und $Q^3(0/1/2Al)$-Spezies in den Geopolymeren vertreten.

Im Vergleich dazu zeigt Kaolinit in ^{29}Si-MAS-NMR-Spektren ein einzelnes Signal bei −91,5 ppm, welches den für die Kristallstruktur typischen $Q^3(0Al)$-Gruppen entspricht [98, 109–113]. Die Halbwertsbreite (FWHM) dieses Signals liegt dabei bei nur 2,5 ppm bis etwa 4 ppm [98, 109, 113]. Metakaolin zeigt dagegen Signale bei etwa −97 ppm, entsprechend $Q^3(0/1Al)$- und/oder $Q^4(1/2Al)$-Spezies, bis hin zu −110 ppm, entsprechend $Q^4(0Al)$ [61, 98, 107–109, 111–115]. Dabei umfasst die Breite des Summensignals oft mehrere 10 ppm.

Um die Lokalisation der Kationen, welche in alumosilikatischen Geopolymeren die negativen Ladungen der AlO_4-Gruppen ausgleichen, zu untersuchen, wurden vielfach auf die betreffenden Elemente abgestimmte MAS-NMR-Messungen durchgeführt. Dabei wurden für ^{23}Na chemische Verschiebungen zwischen etwa 5 ppm und −8 ppm hydratisierten Na^+-Ionen zugeordnet, die sich sowohl in Porenwasser als auch in Kavitäten innerhalb des alumosilikatischen Geopolymer-Gerüsts befinden können [15, 52, 61, 100, 101, 116]. Na^+-Ionen ohne Hydrathülle werden dagegen als Ursache für ein Signal bei −19 ppm angenommen, nachdem das dazugehörige Geopolymer auf 1100 °C bis 1300 °C erhitzt wurde [55]. Signale mit ähnlichen Werten chemischer Verschiebung, nämlich bei etwa −25 ppm bzw. −26 ppm, zeigten Geopolymere mit sowohl Na^+ als auch Cs^+ als ladungsausgleichende Kationen [15, 101]. Sie wurden Na^+ im Geopolymer-Netzwerk zugeordnet, wobei das Kation hier vermutlich ebenfalls nicht von einer Hydrathülle umgeben ist [15, 101]. Dazu passend ist auch bei Analcim eine Verschiebung des ^{23}Na-NMR-Signals von −5 ppm bei Raumtemperatur hin zu −25 ppm bis −30 ppm nach Erhitzen des Materials auf etwa 340 °C bis 430 °C zu beobachten [117].

^{39}K-MAS-NMR-Messungen an alumosilikatischen Geopolymeren wurden beispielsweise von Barbosa *et al.* sowie Duxson *et al.* durchgeführt [52, 99]. Da die Autoren mit einer 1-molaren KCl-Lösung bzw. festem KBr sehr unterschiedliche Substanzen zur Referenzierung der chemischen Verschiebung verwendeten, lassen sich die ermittelten Signallagen allerdings nicht direkt miteinander vergleichen.[3] Aus einer Änderung der Signallage infolge thermischer Behandlungen schlossen Barbosa *et al.*, dass die K^+-Ionen in den nicht-erhitzten Geopolymeren hydratisiert vorliegen [52]. Im Vergleich dazu fanden Duxson *et al.* im ^{39}K-MAS-NMR-Spektrum eines K-Geopolymers zwei separate Signale gleichzeitig und ordneten sie einerseits $K^+{}_{(aq)}$ in Porenwasser und andererseits K^+-Ionen innerhalb des Alumosilikat-Gerüsts vom Geopolymer zu [99].

Die bei verschiedenen Geopolymeren mit Cs und mindestens einem weiteren Kation beobachteten Signale in ^{133}Cs-NMR-Spektren wurden bisher auf recht unterschiedliche Weise interpretiert. So repräsentiere laut Blackford *et al.* ein Signal bei (0 ± 5) ppm mit ausgeprägten Seitenbanden Cs^+ im Geopolymer-Netzwerk, während ein Signal bei (25 ± 5) ppm mit nur schwachen Seitenbanden vollständig- oder teilweise-hydratisierten Cs^+-Ionen in den Geopolymer-Poren zuzuordnen sei [15]. Auf der anderen Seite führten Perera *et al.* ein Signal bei etwa 26 ppm aufgrund seiner Breite auf Cs^+-Ionen im Geopolymer-Netzwerk zurück [101]. Pollucit $CsAlSi_2O_6$ und das Alumosilikat $CsAlSiO_4$ zeigten wiederum in einer Studie von Ashbrook *et al.* Signale bei (-9 ± 16) ppm und (98 ± 8) ppm mit einem zusätzlichen Signal bei etwa 34 ppm [119]. Dies zeigt, dass die Zuordnung unterschiedlicher Signallagen zu verschiedenen ^{133}Cs-Spezies durchaus noch kontrovers diskutiert wird.

Strukturmodelle

Die molekulare Struktur alumosilikatischer Geopolymere ist in der Regel amorph bis semikristallin und ähnelt der von Feldspatgläsern und Zeolithen [38]. Abbildung 2.9 zeigt zwei Strukturmodelle wie sie von Davidovits und Barbosa *et al.* vorgestellt wurden [48, 61, 120]. In diesen Modellen bilden eckenverknüpfte SiO_4- und AlO_4-Tetraeder zunächst Ringstrukturen, deren weitere Verknüpfung wiederum ein dreidimensionales Gerüst bzw. Netzwerk ergibt. Bemerkenswert ist, dass beide Modelle eine Bevorzugung von 4er- und 6er-Ringen suggerieren. Auf der anderen Seite unterscheiden sich die Modelle darin, dass im Modell von Barbosa *et al.* die Kationen (hier Na^+) von Wasser-Molekülen umgeben sind und unvollständig verknüpfte Tetraeder mit Hydroxyl-Gruppen existieren. Während also das Modell von Davidovits den dehydratisierten Zustand eines vollständig reagierten Geopolymers darstellt, ziehen Barbosa *et al.* ein Modell mit einer größeren Unordnung und der Fähigkeit hydratisierte Na^+-Ionen aufzunehmen vor [48, 61, 120]. Beide Modelle erscheinen hinsichtlich bisheriger Untersuchungen an Geopolymeren absolut plausibel und spiegeln lediglich unterschiedliche Ausprägungen einer durchaus variablen Geopolymer-Struktur wider.

Die partielle Substitution des vierwertigen Siliziums im Silikat-Gerüst durch dreiwertiges Aluminium führt zu einer negativen Ladung an jeder Aluminat-Gruppe. Diese wird durch

[3] Entsprechend Sahm und Schwenk weist festes KBr gegenüber einer 1-molaren KCl-Lösung wiederum eine chemische Verschiebung von etwa $((57{,}6 \pm 3{,}0)\,\text{ppm} - (1{,}2 \pm 0{,}2)\,\text{ppm})$ auf [118].

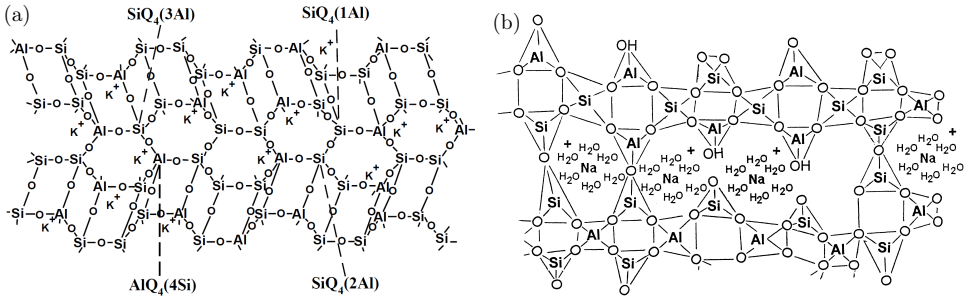


Abbildung 2.9: Strukturmodelle alumosilikatischer Geopolymere nach (a) Davidovits [48, 120] bzw. (b) Barbosa *et al.* [61].

(a) Reprinted from references [48, 120] with permission of J. Davidovits and the Geopolymer Institute, Copyright © 1994. (b) Reprinted from International Journal of Inorganic Materials 2 [4], V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie & C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, Pages 309–317, Copyright © 2000, with permission from Elsevier.

Kationen wie beispielsweise denen der Alkali- und Erdalkalimetalle kompensiert, sodass die Kationen ein elementarer Bestandteil der Struktur sind. Die Ausdehnung der Hohlräume innerhalb des Netzwerks sowie mögliche Verbindungen dieser Hohlräume sind von entscheidender Bedeutung für das Rückhaltevermögen der Geopolymere in Bezug auf die ladungsausgleichenden Kationen. Ausgedehnte Hohlraumstrukturen wie lange, durchgängige Kanäle könnten den Ionenaustausch ermöglichen und damit im Fall einer nuklearen Abfallform zu einer Freisetzung von Radionukliden führen.

2.4. Geopolymere in der nuklearen Entsorgung

Die Einsatzmöglichkeiten von Geopolymeren in der nuklearen Entsorgung werden seit den 1990er Jahren untersucht [23]. Hierbei wurden Geopolymere insbesondere als Alternative zu klassischen, Portlandzement-basierten Materialien für die Einbindung und Immobilisierung von flüssigen radioaktiven Abfällen, Schlämmen oder Verdampferkonzentraten sowie zur Verfestigung von beladenen Ionentauschern betrachtet [13, 14, 16, 37, 121–123]. Zudem wurde der direkte Einsatz von Geopolymeren als Ionentauscher, z. B. zur Abtrennung von Cs und Sr aus kontaminierten Wässern geprüft [124]. Der Schwerpunkt aller Untersuchungen lag dabei auf dem Einsatz alumosilikatischer Geopolymere.

Die IAEA veröffentlichte 2013 einen umfassenden Bericht zum Verhalten von Zementmaterialien in der Langzeitlagerung und Entsorgung radioaktiver Abfälle [123]. Darin wurden auch Geopolymere als potenzieller Ersatz für Portlandzement betrachtet, um Limitierungen in Bezug auf dessen Eigenschaften wie beispielsweise das Radiolyserisiko enthaltenen Wassers zu überwinden [13, 123]. Die Ergebnisse wurden als vielversprechend bewertet und ein umfassenderer Einsatz von Geopolymeren zur Konditionierung für möglich befunden.

Eine der ersten Studien zur Immobilisierung von ILW mit Hilfe von Geopolymeren wurde von Khalil und Merz im *Institut für Chemische Technologie* des Forschungszentrums Jülich

durchgeführt [121, 122]. Dabei wurden Geopolymer-Proben auf Basis von Korundstäuben (Beiprodukt aus der Aluminium-Industrie) synthetisiert, die mit 10 Ma.-% bis 15 Ma.-% getrocknetem, simuliertem ILW (eine Lösung verschiedener Nitratsalze) beladen waren. Anschließend wurden die Festigkeit dieser Proben sowie die Freisetzung von Cs, Sr und anderer Elemente in Auslaugexperimenten bestimmt. Im Vergleich zu Portlandzement erzielten die Geopolymer-Proben bessere Ergebnisse, jedoch waren die Auslaugraten im Vergleich zu einer Referenzprobe aus einem Al-reichen Zement, der mit einer Wasserglas-Lösung hergestellt wurde, höher. Die Bestrahlung mit γ-Quanten hatte keinen Einfluss auf die Auslaugraten der Geopolymere.

Spätere Studien durch Perera *et al.* an simulierten Abfallformen mit 1 Ma.-% oder 5 Ma.-% Cs oder Sr zeigten, dass metakaolinbasierte Geopolymere im Vergleich zu Geopolymeren auf Basis von Flugasche sehr viel niedrigere Auslaugraten aufweisen und daher für die Immobilisierung von Cs und Sr besser geeignet sind [14, 37].

Neben dem Ansatz die radioaktiven Abfälle direkt als Salze, Rückstand eingedampfter Lösungen oder Schlämme in die Geopolymermatrix einzubringen, gibt es noch zwei weitere Möglichkeiten Geopolymere zur Immobilisierung von Cs und Sr zu nutzen. Eine dieser Möglichkeiten ist die Einbettung von Ionentauschern (Zeolithe, Hexacyanoferrate, Harze *etc.*) und Fällungsprodukten in eine Geopolymermatrix.

Kuenzel *et al.* untersuchten beispielsweise die Einbindung von mit Cs und Sr kontaminiertem Klinoptilolith – ein natürlicher Zeolith, der wegen seiner hohen Ionenaustauchkapazität verbreitet als Adsorber eingesetzt wird – in metakaolinbasierte Na- und K-Geopolymere [16]. Hierbei wurde die Bildung einer Übergangszone zwischen Zeolith und Geopolymermatrix mit sich angleichender Zusammensetzung beobachtet. Die in Folge der Zeolith-Auflösung freigesetzten Cs^+- und Sr^+-Ionen wurden jedoch in der Geopolymermatrix sowohl durch strukturellen Einbau als auch durch Bildung schwerlöslicher Salze ($Sr(OH)_2$ und $SrCO_3$) immobilisiert.

Eine zurzeit neu diskutierte Möglichkeit Geopolymere für die Cs- und Sr-Immobilisierung zu verwenden, ist die Nutzung eines Geopolymers selbst als Ionentauscher. Eine solche Anwendung wurde in Zusammenarbeit zwischen dem *Research Institute for Sustainable and Environmetnal Technology* (RISET) der *Waseda University* sowie der AZMEC Inc. untersucht. Sie entwickelten ein Geopolymer namens *Catenaccio PA* als Adsorbermaterial zur Behandlung von kontaminiertem Wasser sowie für die Anwendung in Zwischenlagern. Ziel war ein kostengünstiges Material mit hoher Aufnahmefähigkeit für Cs und Sr (*cation exchange capacity*, CEC). Traditionelle Adsorber sind extrem kostenintensiv, während natürliche Zeolithe eine geringe Adsorptionsleistung zeigen und besonders in alkalischen Umgebungen instabil werden. Diese Schwächen zeigt das neu entwickelte Material nicht [124].

Ein Beispiel dafür, dass Geopolymere bereits erfolgreich in der nuklearen Entsorgung eingesetzt werden, ist das Produkt SIAL® von *Amec Foster Wheeler* (AFW) [13, 43, 60, 123, 125–129]. SIAL® ist ein metakaolinbasiertes Geopolymer, welches mit einer Natrium-/Kaliumsilikat-Lösung hergestellt wird [123]. Seit etwa 20 Jahren wird es bereits zur Verfestigung radioaktiver Abfälle in verschiedenen Kernkraftwerken der Slowakei sowie in der Tschechischen Republik getestet und eingesetzt [125, 127]. Dabei wurden bereits rund 1500 t schwach- und mittelradioaktive Abfälle bestehend aus Schlämmen, Ionentauscherharzen und kristallinen Sedimenten

(Borate), Adsorbermaterialien und organische Flüssigkeiten verfestigt, um deren Handhabung, Transport und Lagerung sicherer und einfacher zu machen [43, 123, 127–129]. Im Vergleich zu Zementen bietet SIAL® eine gesteigerte Druckfestigkeit, sowie eine hohe Auslaugbeständigkeit für ^{137}Cs [43, 123, 125, 126]. Zudem bieten höhere mögliche Beladungen im Vergleich zu Zementen Zeit- und Kostenersparnisse. 2010 wurde der Einsatz der SIAL®-Technologie beim tschechischen Kernkraftwerk Dukovany von der *World Association of Nuclear Operators* (WANO) und vom *Operational Safety Review Team* (OSART) als Beispiel für beste Praxis bewertet [125, 127].

Seit Anfang 2016 ist die SIAL®-Technologie zudem Teil eines Forschungs- und Entwicklungsprogramm am Kernkraftwerk Fukushima Daiichi [125, 127, 129]. Im Auftrag der JAEA prüfen *Amec Foster Wheeler* und *Fuji Electric Company Ltd.*, ob verschiedene Abfallströme (Schlämme mit Bariumsulfat, Ferrocyanid Nickel, Eisenhydroxid und Karbonat) aus dem Kernkraftwerk mittels dieser Technologie verfestigt werden können [125, 129].

Ein ähnliches Ziel verfolgten Meguro und Sato, die die Verfestigung sekundärer radioaktiver Abfälle aus Fukushima untersuchten [130]. Als Beispiel dieser Abfälle werden Schlämme mit Ferrocyanid-Ausfällungen und Karbonaten sowie Zeolithe und Titanat-Absorber genannt. Obwohl die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, werden die Ergebnisse mit guten mechanischen Festigkeiten und guten Immobilisierungseigenschaften der Geopolymere hinsichtlich Cs und Sr als vielversprechend gewertet.

Zusammengefasst konnten Geopolymere bisher in vielerlei Hinsicht phänomenologisch überzeugen. Allerdings fehlt noch immer Detailwissen hinsichtlich der Funktionsweise der Radionuklid-Integration. Daneben stellt sich die Frage inwiefern sich Geopolymere mit gleichbleibenden Eigenschaften herstellen lassen, wenn verschiedene Edukte verwendet, Stöchiometrie oder Reaktionsbedingungen leicht variiert werden.

2.5. Theoretische Grundlagen ausgewählter Methoden zur Materialcharakterisierung

2.5.1. Thermische Analysen

Thermische Analysen liefern wertvolle Informationen über potenzielle Phasenumwandlungen, Zersetzungen oder Reaktionen eines Materials mit der umgebenden Atmosphäre als Folge erhöhter Temperaturen. Daher wurden zu diesem Zweck diverse Untersuchungsmethoden entwickelt. Thermische Analyse ist nach DIN 51005 der „Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist.“ [131] Dazu gehören z. B. die Thermogravimetrie (*thermogravimetry*, TG), die dynamische Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) sowie die Dilatometrie.

In der vorliegenden Arbeit wurden TG sowie DSC in einer simultanen thermischen Analyse (STA) genutzt. Die gekoppelte Betrachtung der Masse sowie des Wärmestroms beim Aufheizen

bzw. Abkühlen eines Materials unterstützt den Erkenntnisgewinn, da mehrere Informationen zum Probenverhalten gleichzeitig vorliegen und unter identischen Versuchsbedingungen (Atmosphäre, Strömungsrate eines gegebenenfalls genutzten Gases, Dampfdruck über der Probe, Heizrate, thermischer Kontakt, Strahlungseinflüsse *etc.*) gewonnen wurden.

Der Messaufbau der gekoppelten TG-DSC umfasst einerseits eine Präzisionswaage, mit der sowohl die Masse eines Tiegels mit einer vorab bestimmten Menge Probenmaterial als auch die Masse eines meist leeren Referenztiegels überwacht werden. Andererseits registrieren Thermoelemente am Boden der Tiegel potenziell unterschiedliche Wärmeströme aus der Probe bzw. der Referenz in Form einer Spannungsdifferenz, die wiederum proportional zur Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz ist. Bei endothermen Reaktionen wie Verdampfungs- oder Schmelzprozessen, wird Energie von der Probe ohne Änderung ihrer Temperatur aufgenommen, sodass die Temperatur der Probe unterhalb der der Referenz liegt. Bei exothermen Reaktionen wie einer Kristallisation wird Energie freigesetzt und die Temperatur der Probe steigt schneller als die der Referenz. Phasenumwandlungen oder Reaktionen mit dem Atmosphärengas können prinzipiell beides, das heißt exotherm oder endotherm, sein. Die Wärmestromdifferenz in Relation zur Probenmasse ergibt das DSC-Signal.

2.5.2. Rasterelektronenmikroskopie

In der Rasterelektronenmikroskopie (*scanning electron microscopy*, SEM bzw. im Deutschen auch REM) wird ein fokussierter Elektronenstrahl zeilenweise über die Probe geführt. Die daraus resultierenden Wechselwirkungen umfassen Rückstreuelektronen (*backscattered electrons*, BSE), Sekundärelektronen (*secondary electrons*, SE) und die charakteristische Röntgenstrahlung der in dem untersuchten Material enthaltenen Elemente. Durch parallele Analyse der verschiedenen Signale ergibt sich ein umfassendes Bild der Mikrostruktur, das sowohl topologische als auch die Elementverteilung betreffende Informationen enthält.

Rückstreuelektronen sind Elektronen des Primärstrahls, die durch vorwiegend elastische Streuung an den Atomkernen zurückgeworfen werden [132]. Sie besitzen die gleiche Energie wie die Elektronen des Primärstrahls und stammen aus einem Großteil des Probenvolumens, in das der Primärstrahl eindringt [132–134]. Schwere Elemente verursachen eine stärkere Rückstreuung als leichte Elemente, sodass die Intensität des BSE-Signals und damit die Helligkeit eines Pixels mit steigender Ordnungszahl zunimmt [132, 133]. Das BSE-Signal liefert auf diese Weise einen Materialkontrast, der Rückschlüsse auf die Elementverteilung im Material zulässt [132, 133]. Neben der Ordnungszahl beeinflussen allerdings auch andere Faktoren die Helligkeit der Bildpunkte. In erster Linie zählen dazu die Topographie (Flächenneigung), Abschattung, Kanteneffekte sowie Aufladungen [132–134]. Zusätzlich bestimmt die Energie des Primärstrahls maßgeblich das Ergebnis, da das birnenförmige Volumen, in das der Primärstrahl eindringt, mit zunehmender Energie wächst und dadurch auch die Zahl der Rückstreuelektronen steigt [132].

Durch inelastische Streuung des Primärstrahls an den in der Probe enthaltenen Atomen werden sogenannte Sekundärelektronen sowie Röntgenstrahlung frei [132–134]. Bei den Sekundärelektronen handelt es sich um Elektronen des Probenmaterials, die infolge der fast vollständigen Abbremsung der Elektronen des Primärstrahls emittiert werden [133]. Sie besitzen

eine deutlich geringere Energie als die Rückstreuelektronen und können die Probe daher nur aus einem oberflächennahen Bereich verlassen [132–134]. Auf diese Weise bilden sie die Topographie der Probe mit einer besonders hohen Auflösung ab [132, 133]. Die Intensität des SE-Signals ist abhängig von der Primärstrahlenergie, der Ordnungszahl des das Elektron emittierenden Atoms und dem Winkel zwischen Primärstrahl und Probenoberfläche [134]. Rückstreuelektronen tragen zum SE-Signal nur bei, wenn sie sich von allein in Richtung des SE-Detektors bewegen, da sie sich aufgrund ihrer hohen Energie nicht ablenken lassen [132].

Die dritte Signalart, die in der Rasterelektronenmikroskopie genutzt wird, ist die charakteristische Röntgenstrahlung. Diese entsteht, wenn ein Primärelektron in einem Atom der Probe ein kernnahes Elektron aus seiner Position schlägt und die entstehende Lücke von einem energiereicheren Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt wird [132, 134]. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen wird in Form eines Röntgenquants (Photon) frei und ist elementspezifisch [132, 134]. Analysen der emittierten Photonen können entweder an einzelnen Punkten, über den gesamten ausgewählten Bildbereich gemittelt oder anhand eines Rasters vieler Punktmessungen über die Fläche (sogenanntes *mapping*) erfolgen und so die Elementverteilung abbilden [132, 133]. Je nachdem, ob die Energie oder die Wellenlänge der Röntgenquanten bestimmt wird, spricht man von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) oder wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (*wavelength dispersive X-ray spectroscopy*, WDX) [132–134].

2.5.3. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (*X-ray diffraction*, XRD) an fester Materie ist heutzutage eine gängige Methode zur Analyse und Charakterisierung verschiedenster Materialien. Besitzt die untersuchte Probe eine Fernordnung bzw. ist sie kristallin, erlaubt die Röntgendiffraktometrie die Identifizierung einzelner Phasen, die Quantifizierung ihrer Anteile sowie die Analyse ihrer Kristallstrukturen. Im Fall teilamorpher Proben sind Aussagen über die Anteile amorpher und kristalliner Phasen sowie eine Identifizierung der kristallinen Phasen möglich. Die Anwendung der „klassischen“ Röntgenbeugung auf amorphe Substanzen lässt hingegen in der Regel nur die Feststellung unterschiedlicher Lagen und womöglich auch Breiten des Beugungsmaximums zu.

Die gemessene Intensität setzt sich einerseits aus Bragg-Reflexen der kristallinen Phasen und andererseits aus diffusen Streuanteilen zusammen [135]. In der klassischen Röntgenbeugung werden lediglich die Lage und Intensität der Bragg-Reflexe, eventuell noch ihre Form und Breite, analysiert. Die *Total-Scattering*-Technik nutzt dagegen beide Signalanteile in gleicher Weise aus.

„Klassische“ Röntgenbeugung und die Bragg-Gleichung

Grundlage für die Strukturaufklärung kristalliner Materialien mittels Röntgenbeugung ist die Bragg-Gleichung

$$2\,d \cdot \sin\theta = n\,\lambda \tag{2.2}$$

mit dem Netzebenenabstand d, dem Beugungswinkel θ, der Beugungsordnung $n \in \mathbb{N}$ und der Wellenlänge λ [136–139]. Eine alternative Schreibweise der Bragg-Gleichung ist

$$2\, d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda\,, \tag{2.3}$$

wobei die Beugungsordnung n dann in den Laue-Indizes hkl enthalten ist.[4]

Die Bragg-Gleichung basiert auf der periodischen Anordnung der Atome im Raum, wodurch sie ein Gitter bilden, an dessen Netzebenenscharen die elektromagnetischen Wellen der Röntgenstrahlung gebeugt werden. Somit beschreibt die Bragg-Gleichung ein Interferenzphänomen, bei dem konstruktive Interferenz dann auftritt, wenn der von Netzebenenabstand und Beugungswinkel abhängende Gangunterschied zwischen zwei parallelen, phasengleichen Wellen, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung ist.

Die Intensität des entsprechenden Signals wird in der Regel in Abhängigkeit von 2θ gemessen und hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Sie ist insbesondere proportional zum quadrierten Betrag des Strukturfaktors, der eine komplexe Größe ist und sich durch die Formel

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} N_j \cdot f_j \cdot e^{-M_j} \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \tag{2.4}$$

beschreiben lässt [138]. Darin bezeichnet N_j den Positionsmultiplikator für Atom j und gibt die Zähligkeit der Punktlage bezogen auf die Zähligkeit einer allgemeinen Punktlage an. Die Variable f_j stellt den atomaren Streufaktor bzw. Atomformfaktor dar und beschreibt die fouriertransformierte Elektronendichteverteilung der verschiedenen Atome bzw. Elemente [139]. Die thermische Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage wird wiederum durch M_j berücksichtigt. Der letzte Term der Gleichung mit der imaginären Einheit i beschreibt letztlich die Struktur und enthält die Miller-Indizes h, k, l sowie die fraktionellen Koordinaten x_j, y_j, z_j der Atomposition j in Bezug auf die Basisvektoren der Elementarzelle. Die obere Grenze der Summe N steht für die Anzahl der symmetrisch unabhängigen Atome in der Elementarzelle.

Ohne Translationssymmetrie, das heißt ohne die Periodizität des Kristallgitters, lassen sich keine Bragg-Reflexe beobachten. Aus diesem Grund stößt die Strukturaufklärung mittels „klassischer“ Röntgenbeugung (von beispielsweise CuKα-Strahlung) bei amorphen Materialien an ihre Grenzen, da die Voraussetzung für konstruktive Interferenz entsprechend der Bragg-Gleichung fehlt. Trotzdem ist die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung auch für Materialien ohne Fernordnung nicht gleich Null oder unabhängig vom Beugungswinkel konstant. Der Strukturfaktor bzw. die Streufunktion, wie sie in diesem Fall besser genannt werden sollte, ist nun zwar nicht mehr durch die obige, einfache Funktion darstellbar, dennoch beeinflussen durch eine Nahordnung bedingte, wiederkehrende interatomare Abstände das Beugungsbild.

[4] In der Kristallographie werden Netzebenen im Allgemeinen durch die – definitionsgemäß teilerfremden – Miller-Indizes (hkl) angegeben. Im Zusammenhang mit Beugungsmethoden werden allerdings zur Benennung bestimmter Reflexe in der Regel die Laue-Indizes hkl verwendet, welche gleich den mit n multiplizierten Miller-Indizes sind und ohne Klammern angegeben werden. Die dazugehörigen Netzebenenabstände bzw. Winkel werden entsprechend mit d_{hkl} bzw. θ_{hkl} bezeichnet.

Total-Scattering-Technik

Bei der *Total-Scattering*-Technik wird anstelle des Beugungswinkels meist der Streuvektor $\vec{Q}$ bzw. dessen Betrag Q als Bezugswert für die Intensität genutzt. Dieser hängt über die Formel

$$Q = |\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \tag{2.5}$$

von der Wellenlänge λ und dem Beugungswinkel θ ab und bildet mit der Intensität ein festes Wertepaar, sodass anschließend die Daten verschiedener Messaufbauten mit unterschiedlichen Wellenlängen direkt vergleichbar sind.

Aus der gemessenen Streuintensität $I(\vec{Q})$ kann im Folgenden die sogenannte (totale) reduzierte Paarkorrelationsfunktion oder auch Paarverteilungsfunktion (*pair distribution function*, PDF) $G(\vec{r})$ bestimmt werden, die die interatomaren Abstände im Material widerspiegelt. Die reduzierte PDF $G(\vec{r})$ ist eine Funktion des Ortsvektors $\vec{r}$ ausgehend von einem beliebigen Bezugsatom und hängt direkt mit der Funktion $g(\vec{r}) = \rho(\vec{r})/\rho_0$ zusammen, die die Abweichung der Elektronenverteilungsdichte $\rho(\vec{r})$ von einem homogenen System mittlerer Dichte ρ_0 beschreibt. Dabei werden die Abweichungen der Elektronenverteilungsdichte durch die Wechselwirkung (Korrelation) der Atome untereinander hervorgerufen. In Materialien ohne Translationssymmetrie ist die PDF richtungsunabhängig, sodass in der Regel nur

$$G(r) = 4\pi r\,[\rho(r) - \rho_0] = 4\pi r \rho_0\,[g(r) - 1] \tag{2.6}$$

betrachtet wird.

Einen umfassenderen Einblick in die Beugungstheorie einschließlich der Herleitung verschiedener Verteilungsfunktionen und ihrer Zusammenhänge, bieten die Arbeiten von Waseda oder Egami und Billinge [135, 140]. An dieser Stelle seien daher lediglich die Zusammenhänge, die der in dieser Arbeit genutzten Software *PDFgetX3* zugrunde liegen, grob umrissen.

Nach Billinge und Farrow kann die gemessene Intensität entsprechend der Formel

$$I_\mathrm{m}(Q) = a(Q) I_\mathrm{c}(Q) + b(Q) \tag{2.7}$$

dargestellt werden, wobei $I_\mathrm{c}(Q)$ die Intensität der kohärenten Streuung bezeichnet und sämtliche Strukturinformationen enthält [141]. Die Funktionen $a(Q)$ und $b(Q)$ sind multiplikative und additive Korrekturterme, die beispielsweise die inkohärente Compton-Streuung, Untergrundstreuung, Absorption und Polarisation des Röntgenstrahls beschreiben.

Nach Anwendung entsprechender Korrekturen auf $I_\mathrm{m}(Q)$ kann $I_\mathrm{c}(Q)$ in den totalen Strukturfaktor

$$S(Q) = \frac{I_\mathrm{c}(Q) - \langle f(Q)^2 \rangle + \langle f(Q) \rangle^2}{\langle f(Q) \rangle^2} \tag{2.8}$$

überführt werden, wobei $f(Q)$ den atomaren Streufaktor bezeichnet und die spitzen Klammern die gewichtete Mittelung über alle Atomsorten in der Probe anzeigen. Anschließend kann $G(r)$ über eine Fourier-Transformation aus $S(Q)$ berechnet werden. Es gilt hierbei:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_\mathrm{min}}^{Q_\mathrm{max}} Q\,[S(Q) - 1]\,\sin(Qr)\,\mathrm{d}Q = \frac{2}{\pi} \int_{Q_\mathrm{min}}^{Q_\mathrm{max}} F(Q)\sin(Qr)\,\mathrm{d}Q \tag{2.9}$$

mit $F(Q) = Q\,[S(Q) - 1]$ als dem sogenannten reduzierten Strukturfaktor.

Experimenteller Aufbau für die Röntgendiffraktometrie

Der experimentelle Aufbau einer XRD-Messung ist prinzipiell immer gleich [142]. Ein Primärstrahl der Wellenlänge λ (etwa 10^{-3} nm bis 10 nm) wird auf eine Probe gerichtet und dort gestreut [139, 142]. Die resultierende Streuintensität, welche richtungsabhängig ist, wird dann in einem Abstand, der wesentlich größer als der Probendurchmesser ist, mit einem geeigneten Detektor gemessen. In der Vergangenheit wurde anstelle eines Detektors in der Regel ein röntgenempfindlicher Film zur Aufnahme der Streudaten verwendet.

Bei Verwendung pulverförmiger Proben geht die Richtungsabhängigkeit der Intensität infolge der regellosen Orientierung vieler Körner verloren. Deshalb messen die meisten Pulverröntgendiffraktometer die Intensität nur eindimensional, indem der vorgegebene 2θ-Bereich auf dem Messkreis sukzessive mit dem Detektor abgefahren wird. Findet ein Flächendetektor Verwendung, erfolgt eine Reduktion der Daten auf eine Dimension durch Bildverarbeitungsprogramme und Integration des Messsignals in Abhängigkeit vom Abstand des Messpunkts auf dem Detektor von dessen Zentrum bzw. vom Primärstrahl. Dieser Abstand wird wiederum über eine Kalibration in den Beugungswinkel θ oder den Streuvektor-Betrag Q übersetzt und gegen die Intensität aufgetragen.

Während bei der „klassischen“ Röntgenbeugung die charakteristische Röntgenstrahlung verschiedener Anodenmaterialien wie Cu, Mo oder Ag durch Anregung elektronischer Niveauübergänge ausgenutzt wird, setzt die *Total-Scattering*-Technik hohe Beträge des Streuvektors $\vec{Q}$, das heißt deutlich kleinere Wellenlängen als mit normalen Röntgenröhren erreichbar sind, voraus. Daher wird in diesem Fall auf Synchrotronstrahlung zurückgegriffen, welche in großen Teilchenbeschleunigern erzeugt wird. Synchrotronstrahlung ist eine intensive, laserähnlich gebündelte elektromagnetische Strahlung, die entsteht, wenn Elektronen oder Positronen durch Magnetfelder auf eine Kreisbahn gezwungen werden [143]. Sie zeichnet sich durch eine hohe Brillanz bzw. einen hohen Photonenfluss, eine geringe Strahldivergenz und ein kontinuierliches Spektrum verschiedener Wellenlängen aus, von infrarotem Licht bis hin zu harter Röntgen- oder sogar Gammastrahlung [139, 143]. Besonders hohe Intensitäten werden erreicht, wenn Wiggler und Undulatoren anstelle von einfachen Ablenkmagneten eingesetzt werden, um die Elektronen auf der Ringbahn zu halten [139]. Hierbei handelt es sich um spezielle Magnetstrukturen aus einer Folge von sich abwechselnden Nord- und Südpolen, die den Elektronen einen Slalomkurs aufzwingen, durch dessen häufige Richtungswechsel sehr viel mehr Energie und dementsprechend intensivere Strahlung abgegeben wird [139]. Durch Ausnutzung konstruktiver Interferenzen kann beim Undulator mit seinen deutlich engeren Richtungswechseln die Intensität einiger Wellenlängen weiter um ein Vielfaches gesteigert werden. Mit Hilfe eines Monochromators kann dann die gewünschte Wellenlänge entsprechend den Anforderungen selektiert werden.

Bei Streuexperimenten mittels Synchrotronstrahlen sind 2D-Detektoren üblich, mit denen das gesamte Beugungsbild gleichzeitig aufgenommen wird. Wegen des hohen Photonenflusses der Synchrotronstrahlung sind hierbei nur kurze Messzeiten notwendig. Anschließend erfolgt die Reduktion der Daten auf eine Dimension und die Zuordnung zwischen Streuvektor-Betrag Q und Intensität $I(Q)$.

2.5.4. Schwingungsspektroskopische Methoden

Während Beugungsmethoden Informationen über die langreichweitige Ordnung eines Materials liefern, erlauben IR- und Raman-Spektroskopie einen Blick auf seine Nahordnung, indem sich anhand charakteristischer Banden molekulare Bausteine identifizieren lassen. Aus diesem Grund ist die Schwingungsspektroskopie ein besonders wertvolles Hilfsmittel für die Analyse amorpher Materialien. Detaillierte Betrachtungen zur Theorie der Schwingungsspektroskopie bieten beispielsweise Weidlein *et al.* [76].

Sowohl die IR- als auch die Raman-Spektroskopie basieren auf der Anregung von Gitter- und Molekülschwingungen durch Licht, jedoch werden unterschiedliche Wechselwirkungen beobachtet (Abbildung 2.10). Bei der IR-Spektroskopie wird polychromatisches Licht im (Nah-) Infrarotbereich eingesetzt und dessen Absorption oder Transmission durch die Probe erfasst [76]. Vereinfacht betrachtet, tritt Absorption dann auf, wenn die Frequenz des einfallenden Lichts mit der Frequenz einer Schwingung des Probenmaterials übereinstimmt. Im Gegensatz dazu wird bei der Raman-Spektroskopie die inelastische Streuung von monochromatischem Licht gemessen [76, 144]. Inelastische bzw. Raman-Streuung ist durch einen Energieübertrag zwischen der elektromagnetischen Strahlung des Lichts und den Schwingungen (Phononen) im atomaren Gerüst der Probe gekennzeichnet. Dadurch kommt es zu Frequenz- bzw. Wellenlängenverschiebungen der Photonen, die relativ zur Frequenz/Wellenlänge der eingesetzten Strahlung aufgezeichnet werden. In den Spektren wird in der Regel die Intensität über der sogenannten Raman-Verschiebung in der Einheit der Wellenzahl, das heißt in cm^{-1}, aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen Energie E, Frequenz ν, Wellenlänge λ und Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ist gegeben durch

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \tag{2.10}$$

mit der Planck-Konstante h und der Lichtgeschwindigkeit c.

Gibt ein Photon Energie ab, so verschiebt sich dessen Wellenzahl zu niedrigeren Werten

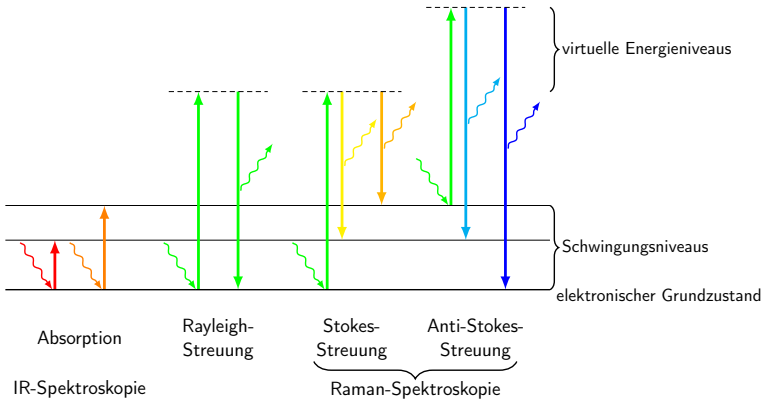


Abbildung 2.10: Schema zur Veranschaulichung der Absorption in der IR-Spektroskopie sowie der elastischen und inelastischen Streuung, wobei letztere die Grundlage der Raman-Spektroskopie bildet.

und man spricht von Stokes-Streuung. Im umgekehrten Fall der Energieaufnahme und einer Verschiebung der Wellenzahl zu höheren Werten, spricht man von Anti-Stokes-Streuung. Deren Intensität wird unmittelbar von der Besetzung höherer Energieniveaus als Voraussetzung für einen Energieübertrag von der Probe auf ein Photon bestimmt und hängt von der Temperatur der Probe ab. Aus diesem Grund weist die Stokes-Streuung höhere Intensitäten auf als die Anti-Stokes-Streuung.

Da die Intensität der inelastischen Streuung generell relativ gering ist, werden bei der Raman-Spektroskopie Laser als Lichtquelle eingesetzt. Verwendete Frequenzen (bzw. Wellenlängen) liegen im sichtbaren, nahen infraroten (*near infrared*, NIR) oder nahen ultravioletten (*near UV*) Spektralbereich [144]. Hierbei gilt, dass die Intensität des gestreuten Lichts proportional zur vierten Potenz seiner Frequenz ist [76]. Gleichzeitig nehmen jedoch Absorption und Fluoreszenz, die die Akquisition eines Raman-Spektrums stören, ebenfalls mit zunehmender Frequenz des anregenden Lichts zu, was einen Kompromiss zwischen möglichst hohen Intensitäten und niedrigen Störeffekten erfordert [76].

Da sich die Funktionsprinzipe der IR- und Raman-Spektroskopie unterscheiden, existieren auch Unterschiede hinsichtlich der Aktivität verschiedener Schwingungsmoden. So sind IR-aktive Moden meist Raman-inaktiv und umgekehrt. Voraussetzung für die IR-Aktivität einer Schwingung ist eine Dipolmomentänderung, während Raman-Aktivität die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls bzw. der strukturellen Baueinheit voraussetzt. Auf diese Weise sind IR- und Raman-Spektroskopie komplementär und ergänzen sich hinsichtlich ihres Informationsgehalts.

2.5.5. Kernspinresonanzspektroskopie

Neben Raman- und IR-Spektroskopie eignet sich auch die Kernspinresonanzspektroskopie (auch kernmagnetische Resonanzspektroskopie oder NMR-Spektroskopie, *nuclear magnetic resonance spectroscopy*) zur Untersuchung der Nahordnung von flüssigen und festen, kristallinen und amorphen Substanzen auf atomarer Längenskala. Atomkerne mit einer ungeraden Anzahl an Protonen und/oder Neutronen besitzen einen resultierenden, von Null abweichenden Kernspin in Folge der unvollständigen Paarbildung entgegengesetzter Protonen- bzw. Neutronenspins [131, 145].

Dieser Kernspin wiederum, dem die Spinquantenzahl I zugeordnet ist, ruft ein magnetisches Dipolmoment hervor, das in Wechselwirkung mit anderen, externen und internen Magnetfeldern treten kann [145, 146]. Dies bildet die Grundlage der NMR-Spektroskopie.

Wird ein Kern mit Spinquantenzahl I einem starken externen Magnetfeld ausgesetzt, so kommt es durch den Zeeman-Effekt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus, die den $(2I+1)$ magnetischen Quantenzuständen des Kerns entsprechen [131, 145, 146]. In der NMR-Spektroskopie werden nun Übergänge zwischen diesen Energieniveaus durch Absorption elektromagnetischer Strahlung im Radiofrequenzbereich von etwa 4 MHz bis 900 MHz angeregt [146]. Die Frequenz der absorbierten Strahlung hängt vor allem vom betrachteten Kern sowie von der magnetischen Flussdichte des externen Feldes ab [146]. Wechselwirkungen zwischen dem magnetischen Dipolmoment des Kerns und lokalen Magnetfeldern innerhalb der Probe rufen jedoch ein verändertes

tatsächlich auf den Kern wirkendes Magnetfeld und damit variierende absorbierte Frequenzen hervor. Im Umkehrschluss lassen wiederum die beobachteten Resonanzfrequenzen Rückschlüsse auf die molekulare Umgebung in den ersten beiden Koordinationssphären der betrachteten Kerne zu.

Zu den Faktoren, die die Resonanzfrequenzen beeinflussen, gehören

- die chemische Verschiebung, welche sich aus induzierten Magnetfeldern der umgebenden Elektronen und der daraus resultierenden Abschirmung des Kerns ergibt,
- Spin-Spin-Kopplungen, welche den Einfluss der magnetischen Dipolmomente benachbarter Kerne über den Raum (direkte bzw. dipolare Kopplung) oder die Bindungselektronen (indirekte bzw. J-Kopplung) bezeichnen, sowie gegebenenfalls
- die quadrupolare Kopplung, die bei Kernen mit $I > 1/2$ aus einer, nicht sphärischen Ladungsverteilung im Atomkern resultiert [105, 131, 145, 147].

Die chemische Verschiebung ist entsprechend einer in der Regel nicht kugelsymmetrischen Elektronenverteilung im Molekül oder Gitter um den Kern anisotrop [145]. In einer Flüssigkeit geringer Viskosität führen schnelle willkürliche Bewegungen (*tumbling*) der Moleküle zu einer Mittelung der Beiträge über die Zeit [145]. In einer festen Pulverprobe hingegen sind sämtliche Resonanzfrequenzen aller möglichen Orientierungen sichtbar [145]. Dadurch enthält das resultierende Spektrum eine Vielzahl an zusätzlichen Informationen, ist aber auch komplexer und schwieriger zu interpretieren.

Mit Hilfe der MAS-Technik lässt sich auch für Festkörper ein Spektrum ähnlich dem einer Flüssigkeit gewinnen. Die Abkürzung MAS steht hierbei für *magic angle spinning* und beschreibt die Rotation der Probe um die eigene Achse, welche gegenüber der Achse des statischen Magnetfeldes um den „magischen Winkel“ $\theta = 54{,}736°$ verkippt ist (Abbildung 2.11). Dadurch werden Beiträge der Dipol-Wechselwirkungen, der Anisotropie der chemischen Verschiebung sowie der Quadrupol-Wechselwirkung 1. Ordnung, welche eine Proportionalität zu $(3\cos^2\theta - 1)$ besitzen, unterdrückt [105].

Zur Anregung von Übergängen zwischen den magnetischen Quantenzuständen der Kerne wird die Probe in einem Fourier-Transformation-Spektrometer periodischen Radiofrequenzpulsen ausgesetzt, die im 90°-Winkel zum Hauptfeld eingestrahlt werden. In den Zeitintervallen zwischen den Pulsen kehren die Kerne in ihren Grundzustand zurück und das resultierende Zeitdomänensignal, das auch als freier Induktionsabfall (*free induction decay*, FID) bezeichnet wird, kann gemessen werden. Mittels Fourier-Transformation wird schließlich das Zeitdomänensignal in ein Frequenzdomänensignal umgewandelt.

Signalanzahl, -lagen, -breiten und -form liefern umfangreiche Informationen über das Material und können durch Vergleich mit geeigneten Referenzsubstanzen interpretiert werden. So lässt sich beispielsweise aus der Anzahl unterschiedlicher Signale auf ebenso viele unterschiedliche molekulare Umgebungen des untersuchten Kerns schließen und die Breite der Signale kann einen Hinweis auf die Varianz dieser Nahordnung geben. Aus der Signallage ergeben sich wiederum häufig die Koordination des Kerns und gegebenenfalls auch Informationen zur zweiten Koordinationssphäre.

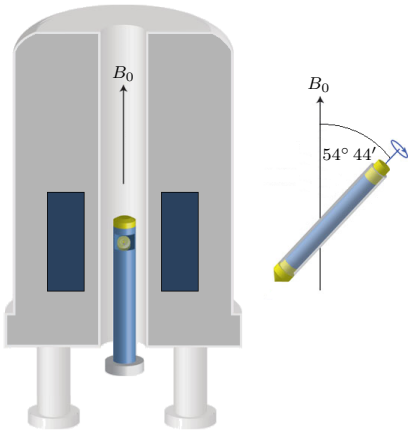


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau eines MAS-NMR-Spektrometers (nach [148]). Bei der MAS-NMR-Spektroskopie rotiert die Probe um die eigene Achse, welche gegenüber der Achse des statischen Magnetfeldes B_0 um einen Winkel von 54,736° bzw. 54° 44′ verkippt ist.

Reprinted/adapted by permission from Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature Chemistry 3 [10], Pages 759–760, Spinning into focus, T. Polenova, Copyright © 2011.

Referenzierung. Wie oben bereits erwähnt, hängen die zu beobachtenden Resonanzfrequenzen vom betrachteten Kern sowie von der magnetischen Flussdichte des externen Feldes ab. Da dieses von Spektrometer zu Spektrometer variiert und zudem zeitlich nicht vollkommen konstant ist, sind die Absolutwerte der Resonanzfrequenzen unterschiedlicher Spektrometer und Zeitpunkte nicht direkt miteinander vergleichbar. Aus diesem Grund wird die Differenz zur Resonanzfrequenz einer Referenzsubstanz gebildet und die Differenz wiederum ins Verhältnis zur Referenz-Resonanzfrequenz gesetzt. Somit ist die sogenannte „chemische Verschiebung“ durch die Gleichung

$$\delta_{X,\,\mathrm{Probe}} = \frac{\nu_{X,\,\mathrm{Probe}} - \nu_{X,\,\mathrm{Referenz}}}{\nu_{X,\,\mathrm{Referenz}}} \tag{2.11}$$

definiert, wobei X den betrachteten Kern bezeichnet [149, 150]. Das Ergebnis dieser Gleichung wird – ebenso wie die Skalierung – in *parts per million* (ppm) angegeben.

Als Alternative schlägt die IUPAC eine für jeden Kern X einheitliche Skalierung in Bezug auf eine primäre interne Referenz, nämlich die Protonen-Resonanzfrequenz von Tetramethylsilan (TMS) in einer verdünnten Lösung in deuteriertem Chloroform ($CDCl_3$) mit einem Volumenanteil $< 1\%$, vor [149, 150]. Um beide Skalierungen ineinander umrechnen zu können, wurde zudem die Größe

$$\Xi = \frac{\nu_{X,\,\mathrm{Sekundär\text{-}Standard}}}{\nu_{^1\mathrm{H},\,\mathrm{Primär\text{-}Standard}}} \tag{2.12}$$

definiert, welche in % angegeben wird [149, 150].

Bisher wurden für einige Kerne, die wie beispielsweise ^{133}Cs eher selten untersucht werden, unterschiedliche Referenzsubstanzen verwendet. Untersuchungen von Halliday *et al.* haben jedoch gezeigt, dass die chemische Verschiebung von Cs^+-Ionen in Lösung verhältnismäßig stark von der Konzentration, dem Anion sowie dem Lösungsmittel abhängt [151]. Zu ähnlichen

Ergebnissen kamen auch Deverell *et al.* [152, 153]. Um die mittels unterschiedlicher Standards referenzierten Daten nun vergleichen zu können, müsste der Standard genau definiert sowie seine Verschiebung in Bezug auf einen weniger sensitiven Standard bekannt sein. Zum Teil wird in der Literatur jedoch keine Konzentrationsangabe gemacht oder es bleibt unklar wie genau diese ist und ob die wässrige Lösung deuteriert ist. Seit 2001 existiert für jeden Kern ein von der IUPAC empfohlener Standard, der die Daten unterschiedlicher Autoren vergleichbar machen soll [149, 150]. Im Fall von ^{133}Cs handelt es sich um eine 0,1-molare $Cs(NO_3)$-Lösung in D_2O [149, 150] und damit um einen sehr sensitiven Standard gegenüber Einflussfaktoren wie der Konzentration und möglicherweise auch der Temperatur [151–153].

Mit Hilfe der Ξ-Verhältnisse ist es in der Theorie möglich auch Referenzierungen von einen beliebigen Kern auf einen anderen zu übertragen, sofern das externe Magnetfeld konstant bleibt. Entsprechend der IUPAC-Empfehlungen von 2008 kann beispielsweise Adamantan insbesondere für die Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie als Sekundär-Standard verwendet werden [150]. Adamantan ist eine feste Substanz, die zwei ^{13}C-Resonanzen entsprechend der Methin- und Methylen-Gruppen (CH bzw. CH_2) aufweist [154]. Gegenüber dem für ^{13}C empfohlenen Standard TMS in $CDCl_3$ mit einem Volumenanteil von 1% ist die Resonanz der Methylen-Gruppe um 37,77 ppm verschoben [150]. Entsprechend des folgenden Gleichungssystems sollte es dann möglich sein die Spektren für jeden beliebigen Kern X mittels Adamantan korrekt auf den jeweiligen von der IUPAC empfohlenen Standard zu referenzieren:

$$\begin{aligned}
\delta_{^{13}\mathrm{C,\,CH_2\,in\,Adamantan\,(s)}} &= \frac{\nu_{^{13}\mathrm{C,\,CH_2\,in\,Adamantan\,(s)}} - \nu_{^{13}\mathrm{C,\,1\%\,TMS\,in\,CDCl_3}}}{\nu_{^{13}\mathrm{C,\,1\%\,TMS\,in\,CDCl_3}}} \\
&= \frac{\nu_{^{13}\mathrm{C,\,CH_2\,in\,Adamantan\,(s)}}}{\nu_{^{13}\mathrm{C,\,1\%\,TMS\,in\,CDCl_3}}} - 1 && (2.13)\\
\Leftrightarrow \quad \nu_{^{13}\mathrm{C,\,1\%\,TMS\,in:CDCl_3}} &= \frac{\nu_{^{13}\mathrm{C,\,CH_2\,in\,Adamantan\,(s)}}}{\delta_{^{13}\mathrm{C,\,CH_2\,in\,Adamantan\,(s)}} + 1} && (2.14)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Xi_{^{13}C} &= \frac{\nu_{^{13}\mathrm{C,\,1\%\,TMS\,in\,CDCl_3}}}{\nu_{^{1}\mathrm{H,\,1\%\,TMS\,in\,CDCl_3}}} && (2.15)\\
\Leftrightarrow \quad \nu_{^{1}\mathrm{H,\,1\%\,TMS\,in\,CDCl_3}} &= \frac{\nu_{^{13}\mathrm{C,\,1\%\,TMS\,in\,CDCl_3}}}{\Xi_{^{13}C}} && (2.16)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\nu_{X,\,X\text{-Standard}} &= \Xi_X \cdot \nu_{^{1}\mathrm{H,\,1\%\,TMS\,in\,CDCl_3}} \\
&= \Xi_X \cdot \frac{\nu_{^{13}\mathrm{C,\,1\%\,TMS\,in\,CDCl_3}}}{\Xi_{^{13}C}} \\
&= \frac{\Xi_X}{\Xi_{^{13}C}} \cdot \frac{\nu_{^{13}\mathrm{C,\,CH_2\,in\,Adamantan\,(s)}}}{\delta_{^{13}\mathrm{C,\,CH_2\,in\,Adamantan\,(s)}} + 1} && (2.17)
\end{aligned}$$

3. Ziele der Arbeit

Obwohl alumosilikatische Geopolymere allgemein sowie ihr Potenzial als Immobilisierungsmatrix für verschiedene radioaktive Abfallströme im Speziellen bereits in mancherlei Hinsicht untersucht wurden, blieben einige Fragen bezüglich Struktur und Kationenintegration bislang unbeantwortet. Aufgrund der vorwiegenden Amorphie alumosilikatischer Geopolymere gelingt eine Strukturaufklärung nur innerhalb gewisser Grenzen, sodass die Struktur nur unvollständig bekannt ist. Für den Einsatz von Geopolymeren im Bereich der nuklearen Entsorgung ist allerdings ein tiefergehendes, mechanistisches Prozessverständnis bezüglich des Einbaus von Radionukliden (Einbaumechanismus, Speziation, lokale Umgebung *etc.*) sowie hinsichtlich struktureller Umwandlungen (z. B. Kristallisation) erforderlich. Dadurch lassen sich gegebenenfalls die Langzeitbeständigkeit sowie das Verhalten der eingebundenen/immobilisierten Radionuklide modellieren und quasi vorhersagen. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit systematische strukturelle Untersuchungen an alumosilikatischen, metakaolinbasierten Geopolymeren durchgeführt, um bisherige Erkenntnisse zu erweitern und Wissenslücken zu schließen. Somit liefert diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zur Strukturanalyse metakaolinbasierter Geopolymere und eine Basis für die Ermittlung von Struktur-Eigenschaft-Beziehungen.

Prinzipiell gelten die Grundbausteine alumosilikatischer Geopolymere, ebenso wie ihre Verknüpfung auf erster Ebene, als bereits bekannt. Auch wurde eine strukturelle Verwandtschaft mit verschiedenen Zeolithen festgestellt. Unklar ist bislang jedoch worin – abgesehen von der fehlenden Fernordnung – die Unterschiede bestehen und wie sich diese auf das Rückhaltevermögen in Bezug auf Alkali- und Erdalkali-Kationen auswirken. Zudem besteht eventuell die Möglichkeit, Geopolymere als Niedrigtemperatur-Vorstufe für eine keramische Cs-Abfallform (Pollucit-Keramik) zu verwenden und so der beispielsweise bei der Verglasung problematischen Volatilität von Cs entgegenzuwirken.

Des Weiteren stellt sich die Frage, ob es bei Geopolymeren, ähnlich wie bei kristallinen Verbindungen, quasi unterschiedliche Modifikationen bei praktisch identischer Pauschalzusammensetzung gibt bzw. ob sich Geopolymere mit konstanter Struktur und entsprechend konstanten Eigenschaften herstellen lassen. In diesem Zusammenhang soll auch geklärt werden, inwiefern sich geringfügige Variationen bei Edukten oder Syntheseparametern auswirken.

Im Fokus dieser Arbeit stehen zunächst jedoch systematische Betrachtungen der Struktur alumosilikatischer Geopolymere in Abhängigkeit von der Kationenbesetzung mit erstmalig vier verschiedenen Vertretern der Alkalimetalle (Na, K, Rb und Cs) und zwei verschiedenen Erdalkalimetallen (Ca und Sr). Durch thermische Behandlungen wurde außerdem eine Kristallisation der synthetisierten Verbindungen provoziert, um anschließend sowohl strukturelle Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten zwischen amorphem und kristallinem Material herauszuarbeiten.

Daneben wurde untersucht, ob und wie sich verschiedene Metakaoline als Edukte für die Geopolymer-Synthese auf die Reaktionsprodukte auswirken und ob diese Auswirkungen gegebenenfalls auf bereits bei den (ebenfalls röntgenamorphen) Metakaolinen bestehende strukturelle

Unterschiede zurückzuführen sind. Deshalb wurden hier auch verschiedene Metakaoline strukturell charakterisiert und anschließend mit den daraus synthetisierten Geopolymeren verglichen.

Insgesamt beinhaltet diese Arbeit also folgende Struktur-Vergleiche:

- verschiedene Geopolymere untereinander
  - mit variierender Kationenbesetzung
  - basierend auf unterschiedlichen Metakaolinen
  - nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen
- Geopolymere versus kristalline Analoga
- Geopolymere versus Edukte/Metakaoline
- verschiedene Metakaoline untereinander

4. Material und Methoden

4.1. Chemikalien und Synthese

4.1.1. Verwendete Edukte

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der detaillierten Strukturaufklärung alumosilikatischer Geopolymere. Diese wurden in der Regel aus drei Komponenten synthetisiert: (Meta-)Kaolin + amorphes SiO_2 + Alkali-Lauge.

Als erste Komponente wurden fünf verschiedene kommerziell erhältliche Aluminiumsilikat-Pulver verwendet (siehe auch Anhang B). Ein sechster, synthetischer Metakaolin (synMK) wurde entsprechend der weiter unten ausgeführten Synthesevorschrift hergestellt. Die kommerziellen Produkte umfassen einen thermisch unbehandelten Kaolin der Marke *J.T.Baker* von *Avantor Performance Materials*, das Produkt *Argical-M 1200S* der Firma *AGS Mineraux*, einer Tochtergesellschaft der *Imerys*-Gruppe, die Produkte *Satintone W/Whitetex* und *MetaMax* von BASF, sowie Aluminiumsilikat der Firma *Alfa Aesar*. Bei *Argical-M 1200S* und *Satintone W/Whitetex* handelt es sich laut Zulieferer um kalzinierte Metakaoline, während *MetaMax* ein nicht näher definierter „teilkalzinierter“ Metakaolin ist.

Da eine partielle Dehydroxylierung im Allgemeinen die Reaktivität eines Kaolins erhöht, wurde der Kaolin der Marke *J.T.Baker* für einige Rezepturen vor der Synthese einer thermischen Behandlung unterzogen. Dabei wurde das Pulver innerhalb von 2 h auf 750 °C aufgeheizt, 3 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend über einen Zeitraum von erneut 2 h gleichmäßig abgekühlt. Der so entstandene Metakaolin wird im Folgenden als *kalzinierter J.T.Baker* bezeichnet.

Der synthetische Metakaolin wurde in einem Sol-Gel-Prozess aus Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Aluminiumnitrat-Nonahydrat (ANN) hergestellt, wobei beide Edukte von *Alfa Aesar* bezogen wurden. Das Vorgehen entspricht dem in den Arbeiten von Cui *et al.* beschriebenen [30, 31]. In einem ersten Schritt wurden das flüssige TEOS und Ethanol im molaren Verhältnis von 1:6 gemischt sowie das feste ANN in deionisiertem Wasser im molaren Verhältnis 1:18 gelöst. Zur vollständigen Auflösung des ANN wurde die Mischung auf etwa 30 °C erwärmt. Die so entstandene Lösung wurde anschließend langsam und unter Rühren zur ersten hinzugefügt, so dass sich ein molares Si/Al-Verhältnis von 1:1 ergab. Diese Mischung wiederum wurde dann im verschlossenen Behälter über Nacht in einen Ofen bei 70 °C gestellt, damit sich ein Gel bilden konnte, welches anschließend bei 105 °C getrocknet wurde. Zum Schluss wurde das getrocknete Gel fein gemörsert und in Luftatmosphäre bei 750 °C für 3 h kalziniert, um die Nitrate zu zersetzen und so den Stickstoff auszutreiben.

Zur Einstellung des gewünschten Si/Al-Verhältnisses in den Geopolymeren wurde bei der Synthese amorphes SiO_2 als pulverförmiges Kieselgel (*silica gel 60* von *Merck* mit einer Partikelgröße von 63 µm bis 100 µm) zugesetzt.

Die Alkalimetalle Na, K und Cs wurden als feste Hydroxide von *Alfa Aesar* bezogen, in deionisiertem Wasser gelöst (im molaren Verhältnis $M/H_2O = 1/5{,}5$ mit $M = \mathrm{Na, K, Cs}$) und so anschließend für die Geopolymer-Synthese verwendet. RbOH wurde dagegen bereits in wässriger Lösung mit einem Massenanteil von 50 % von *Sigma-Aldrich* bezogen. Die Erdalkalimetalle Ca und Sr wurden wiederum in Form fester Hydroxide von *Merck* bzw. *Alfa Aesar* verwendet.

Manche Geopolymere dieser Arbeit wurden aus nur zwei Komponenten, nämlich einem Metakaolin und Wasserglas hergestellt. Das Wasserglas wird unter der Bezeichnung *Geosil 14515* von der *Wöllner GmbH & Co KG* vertrieben und ist eine stark basische, wässrige Kaliumsilikat-Lösung mit im Mittel 22,75 % K_2O und 21,85 % SiO_2.

4.1.2. Rezepturen und thermische Behandlungen

Die allgemeine Stöchiometrie der hier untersuchten Geopolymere ist durch die Formel

$$M_{n/z}[-(SiO_2)_y - AlO_2]_n,\, w\, H_2O$$

gegeben (vgl. Gleichung 2.1). Der Großteil der hier untersuchten Geopolymere (siehe Tabelle 4.1) wurde mit einem molaren Si/Al-Verhältnis von $y = 2{,}5$ synthetisiert. Das M/Al-Verhältnis entspricht für eine ausgeglichene Ladungsbilanz 1:1 für Alkali-Kationen und 1:2 für Erdalkali-Kationen. Die in der Synthese verwendete Menge an H_2O wurde mit $w = 5{,}5$ festgelegt.

Für die eigentliche Synthese der aus drei Komponenten hergestellten Geopolymere wurden stets zunächst Metakaolin und Kieselgel vermischt und anschließend die Alkalihydroxid-Lösungen hinzugefügt. Ausnahmen bildeten die mit Ca und/oder Sr synthetisierten Geopolymere aufgrund der deutlich geringeren Löslichkeit der Erdalkalihydroxide. Hier wurden Metakaolin, Kieselgel und die Hydroxide zunächst im trockenen Zustand vermischt und anschließend die wie oben festgelegte Wassermenge (Ca/H_2O bzw. $Sr/H_2O = 0{,}5/5{,}5$) hinzugegeben, um so ein homogenes Produkt zu erzielen. Für eine vollständige Benetzung sowie eine fließfähige Mischung war letztlich allerdings etwa die doppelte Menge Wasser erforderlich.

Die Geopolymere aus nur zwei Komponenten wurden durch Mischen eines Metakaolins und der Kaliumsilikat-Lösung Geosil im empfohlenen Massenverhältnis 3:5 hergestellt [23]. Dies entspricht einer molaren Zusammensetzung von etwa $K_n[-(SiO_2)_{1,8} - AlO_2]_n$, 6,3 H_2O.

Tabelle 4.1: Übersicht synthetisierter Geopolymere. Die eckigen Klammern in der Aufzählung der verwendeten Edukte veranschaulichen die Reihenfolge, in der die Komponenten miteinander vermischt wurden.

Probenbezeichnung	Edukte			ausgehärtet bei ...
MetaMax-basiertes ...				* im verschlossenen Gefäß
... Na-GP	[MetaMax	+ Kieselgel]	+ $NaOH_{(aq)}$	(1) ... RT*
... K-GP	[MetaMax	+ Kieselgel]	+ $KOH_{(aq)}$	(2) ... RT* + 3 h bei 70 °C*
... Rb-GP	[MetaMax	+ Kieselgel]	+ $RbOH_{(aq)}$	(3) ... RT* + 3 h bei 150 °C
... Cs-GP	[MetaMax	+ Kieselgel]	+ $CsOH_{(aq)}$	(4) ... RT* + 3 h bei 1150 °C
... Sr-GP	[MetaMax	+ Kieselgel	+ $Sr(OH)_2$] + H_2O	
... (K, Cs)-GP	[MetaMax	+ Kieselgel]	+ $KOH_{(aq)}$ + $CsOH_{(aq)}$	... RT*
... (Rb, Cs)-GP	[MetaMax	+ Kieselgel]	+ $RbOH_{(aq)}$ + $CsOH_{(aq)}$	... RT*
... (Ca, Sr)-GP	[MetaMax	+ Kieselgel	+ $Ca(OH)_2$ + $Sr(OH)_2$] + H_2O	... RT*
... K-GP nach 3 h bei 90 °C	[MetaMax	+ Kieselgel]	+ $KOH_{(aq)}$	... RT* + 3 h bei 90 °C
... Cs-GP nach 3 h bei 90 °C	[MetaMax	+ Kieselgel]	+ $CsOH_{(aq)}$	... RT* + 3 h bei 90 °C
... Cs-GP nach 3 h bei 300 °C	[MetaMax	+ Kieselgel]	+ $CsOH_{(aq)}$	... RT* + 3 h bei 300 °C
... Cs-GP nach 24 h bei 70 °C	[MetaMax	+ Kieselgel]	+ $CsOH_{(aq)}$	... 70 °C für 24 h*
... Cs-GP mit Si/Al = 2,0	[MetaMax	+ Kieselgel]	+ $CsOH_{(aq)}$	... RT*
Argical-Na-GP	[Argical	+ Kieselgel]	+ $NaOH_{(aq)}$	... RT*
kalz.J.T.Baker-Cs-GP	[kalzinierter J.T.Baker	+ Kieselgel]	+ $CsOH_{(aq)}$	... RT*
MetaMax-Geosil-GP	MetaMax	+ Geosil		... RT*
Argical-Geosil-GP	Argical	+ Geosil		... RT*
kalz.J.T.Baker-Geosil-GP	kalzinierter J.T.Baker	+ Geosil		... RT*
synMK-Geosil-GP	synthetischer Metakaolin	+ Geosil		... RT*

4.2. Angewendete Analysemethoden

4.2.1. TG-DSC-Messungen

Thermogravimetrie- sowie dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen (TG-DSC) wurden in simultanen thermischen Analysen (STA) für eine Auswahl von Geopolymer-Proben am *Institut für Kristallographie* (IfK) der RWTH Aachen durchgeführt. Hierzu wurde eine *NETZSCH STA 449 F3 Jupiter* verwendet, die eine hochempfindliche Thermowaage mit einem Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter vereint. Die Analysen deckten einen Temperaturbereich von 25 °C bis 1300 °C ab und wurden in Luft-Atmosphäre mit einer Heiz- bzw. Abkühlrate von je 10 °C/min durchgeführt. Für jede Messung wurden etwa 30 mg Probenmaterial in einen Al_2O_3-Tiegel mit Deckel eingewogen. Als Referenz diente ein leerer Al_2O_3-Tiegel.

4.2.2. SEM und EDX

Kornmorphologie- bzw. Mikrostruktur-Untersuchungen sowie Elementanalysen an Edukten und Geopolymeren wurden mittels SEM in Kombination mit EDX durchgeführt. Hierzu wurde das hochauflösende Feldemissionsrasterelektronenmikroskop *Quanta 200 F* von FEI mit einem *Apollo X Silicon Drift Detector* (SDD) von EDAX verwendet. Die Messungen wurden im Niedervakuum bei 60 Pa mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV, einer Spot-Größe von 4 µm und einem Arbeitsabstand von 10 mm ausgeführt.

Zur Betrachtung der Kornmorphologie der Metakaoline wurden geringe Mengen der Pulver auf *Plano Leit-Tabs*, leitfähigen Kohlenstoffhaftaufklebern, die Aufladungseffekten entgegenwirken und einen Durchmesser von 12 mm besitzen, fixiert. Diese Art der Probenpräparation erlaubt zudem die Charakterisierung gegebenenfalls vorhandener Nebenphasen hinsichtlich ihrer Verteilung, Morphologie und chemischen Zusammensetzung.

Für die Analyse der mittleren, elementaren Metakaolin-Zusammensetzung wurden hingegen Pulverpresslinge mit einem Druck von 5 kbar hergestellt, um über eine größere Materialmenge gemittelte und damit repräsentativere Ergebnisse zu erhalten. Da die Fläche bzw. Materialmenge, die eine EDX-Messung abdeckt, dennoch begrenzt ist, wurden von jeder Probe drei Aufnahmen bei 1000facher Vergrößerung gemacht und aus den gewonnenen Daten anschließend der Mittelwert sowie dessen Fehler bzw. Standardabweichung entsprechend der Formel

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \tag{4.1}$$

berechnet. Hierbei bezeichnet x_i die einzelnen Messwerte, $\bar{x}$ deren arithmetisches Mittel und n die Anzahl der Messwerte (hier $n = 3$). Da allerdings der systematische Fehler der mittels EDX ermittelten Massenanteile mit etwa 5 % (absolut) für die Hauptelemente (O, Si, Al) und etwa 1 % für die Nebenelemente größer als die ermittelten Standardabweichungen der Messergebnisse ist, sind letztere im Folgenden nicht gezeigt.

Für die Analyse der Geopolymer-Zusammensetzung wurden Pulverpresslinge mit 3 kbar Druck angefertigt. Zur Beurteilung der Mikrostruktur sowie der Porosität der Geopolymere wurden dagegen möglichst unbeeinflusste Flächen betrachtet. Diese umfassten zum einen die

Oberflächen der gegossenen Geopolymer-Proben und zum anderen Bruchflächen, die jeweils ohne weitere Präparation direkt abgebildet werden konnten.

4.2.3. Röntgenfluoreszenzanalyse

Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalysen (*X-ray fluorescence analysis*, XRF bzw. im Deutschen auch RFA) nach DIN 51001 erfolgten an Pulverpresslingen der (Meta-)Kaoline und wurden von der *Terrachem GmbH* durchgeführt. Vor der Analyse wurden die Proben 15 h bei 105 °C getrocknet.

4.2.4. XRD mittels CuKα-Strahlung

Röntgendiffraktogramme wurden sowohl von verschiedenen Geopolymer-Proben als auch von den (Meta-)Kaolinen aufgenommen. Hierzu kamen zwei verschiedene Diffraktometer zum Einsatz.

Das *Bruker AXS D4 ENDEAVOR* ist ein parafokussierendes θ-2θ-Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie (Reflexion). Seine Cu-Röntgenröhre wurde bei 40 kV und 40 mA betrieben und lieferte in Kombination mit einem primären Ni-Filter CuKα-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1{,}541\,874$ Å. Zudem wurde auf Röntgenröhrenseite die motorosierte Divergenzblende auf eine feste Breite von 0,1 mm eingestellt. Die Beugungsbilder wurden mit einem schnellen, eindimensionalen Si-Festkörperdetektor des Typs *Bruker AXS LynxEye* im 2θ-Bereich von 10° bis 100° mit 5 s/step und einer Schrittweite von 0,02° in 2θ aufgenommen.

Das *Bruker AXS D8 ADVANCE* ist ein θ-θ-Diffraktometer, ebenfalls mit Bragg-Brentano-Geometrie (Reflexion), einer Cu-Röntgenröhre (30 kV, 45 mA), einem primären Ni-Filter sowie einem motorisierten Divergenzblendensystem auf Röhrenseite. Die Beugungsbilder wurden mit einem *Vantec-1*-Detektor aufgenommen. Der Messbereich in 2θ, die Schrittweite sowie die Messdauer wurden wie oben gewählt.

Die Proben umfassten sowohl Metakaolin- und Geopolymer-Pulver als auch flache Oberflächen der ausgehärteten Geopolymer-Proben. Die pulverförmigen Proben wurden möglichst texturlos in geeigneten Kunststoffprobenträgern flach präpariert.

Die Identifizierung kristalliner Phasen in den untersuchten Proben erfolgte mit Hilfe der Software *Match!* von *Crystal Impact* (Version 1.11g) unter Verwendung der *Crystallography Open Database* (COD). Für Rietveld-Verfeinerungen stand das Programm *Topas-Academic* (Version V4.1) zur Verfügung.

4.2.5. *Total-Scattering*-Experimente und PDF-Analysen

Gesamtstreuexperimente (*total scattering experiments*) wurden sowohl in der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble (Frankreich) als auch am *Deutschen Elektronen-Synchrotron* (DESY) in Hamburg am Speicherring *PETRA III* durchgeführt.

Dabei wurden sowohl amorphe, bei Raumtemperatur ausgehärtete Geopolymere als auch thermisch behandelte, kristallisierte Proben untersucht. Zudem wurden Daten für zwei Metakaoline aufgenommen. Die pulverförmigen Metakaoline bzw. die gemörserten Geopolymere wurden in 20 mm lange Kapton-Röhrchen von *Goodfellow* mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm und

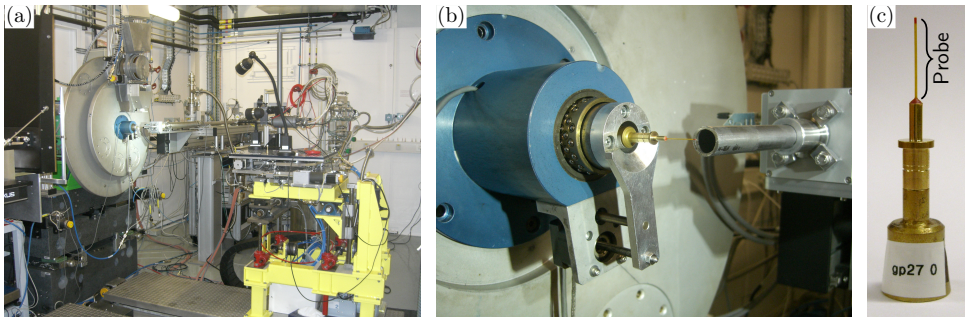


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau der ID22 *High Resolution Powder Diffraction Beamline* an der ESRF für *Total-Scattering*-Experimente: (a) Messhütte, (b) Strahlengang und (c) Probenhalterung mit präparierter Probe.

einer Wandstärke von 25 µm gefüllt und mittels Vibration verdichtet. Die Enden der Röhrchen wurden mit Knetmasse verschlossen.

An der ESRF wurde die ID22 *High Resolution Powder Diffraction Beamline* genutzt (Abbildung 4.1). Für hohe Intensitäten und eine gute Zählstatistik wurde Synchrotronstrahlung mit einer Wellenlänge von 0,190 895 Å ($\hat{=}\ E = 64{,}949$ keV) verwendet. Die Wellenlänge sowie der Abstand zwischen Probe und Detektor (379,8983 mm) wurde durch eine Kalibrationsmessung mit Hilfe eines LaB_6-Standards bestimmt. Während der Messungen rotierten die Proben mit 787 rpm und es wurden innerhalb einer Akquisitionszeit von etwa 30 Minuten je Probe 151 Beugungsbilder mittels eines Flächendetektors des Typs *Perkin Elmer XRD 1611CP3* aufgenommen. Die anschließende Mittelung und Reduktion der Daten von zweidimensionalen Bildern auf eindimensionale Graphen erfolgte mittels des Python-Tools *PyFAI* (*fast azimuthal integration*). Hierbei wurden die absoluten Werte des Streuvektors Q auf den Bereich von 0,53 $Å^{-1}$ bis 27,00 $Å^{-1}$ beschränkt.

Am DESY wurde die P02 *Hard X-ray Diffraction Beamline* (P02.1 *High Resolution Powder Diffraction Beamline*) genutzt (Abbildung 4.2) [155]. Um den Winkel des Beugungskegels, der durch den Flächendetektor *Perkin Elmer XRD 1621* abgedeckt wurde, zu maximieren und so ein $Q_{\max}$ von knapp 24 $Å^{-1}$ zu erhalten, wurde der Abstand zwischen Probe und Detektor so klein wie möglich gewählt. Aus diesem Grund konnte der Probenhalter, der eine schnelle Rotation der Proben während der Messung ermöglicht hätte, nicht verwendet werden. Die Kalibration des Messaufbaus wurde mit Hilfe eines CeO_2-Standards durchgeführt. Sie ergab einen Abstand zwischen Probe und Detektor von 190,6147 mm sowie eine Wellenlänge von $(0{,}207\,21 \pm 0{,}000\,01)$ Å ($\hat{=}\ E = (59{,}835 \pm 0{,}003)$ keV). Um störende Rayleigh-Streuung zu unterbinden, wurden eine Lochblende und ein mit Blei ummanteltes Rohr im Strahlengang vor der Probe installiert (Abbildung 4.2). Zudem wurde für eine reproduzierbare Positionierung der Kapillaren im Zentrum der Lochblende und somit im Synchrotronröntgenstrahl (Strahlgröße: 0,5 mm × 0,5 mm) ein Metallblech mit kleiner Öffnung direkt hinter der Lochblende platziert (siehe vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 4.2).

Für jede Probe wurden fünf Datensätze mit je 360 summierten Bildern und je 1 s/frame

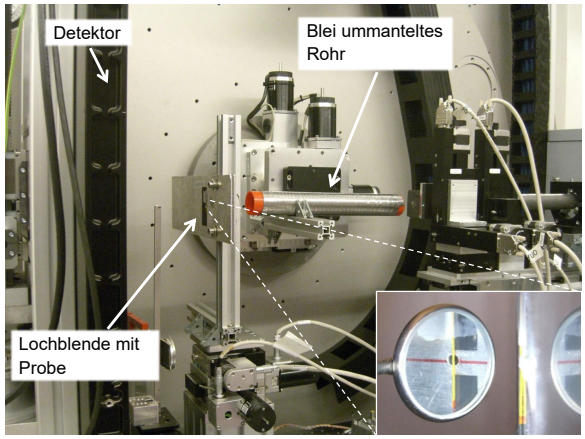


Abbildung 4.2: Experimenteller Aufbau der P02.1 *High Resolution Powder Diffraction Beamline* am DESY für *Total-Scattering*-Experimente.

aufgenommen. Zusätzlich wurden auch das Hintergrundrauschen (*dark frames*) sowie die Streuung an einer leeren Kapillare aufgenommen, um diese zur Datenkorrektur einzusetzen. Anschließend wurden die zweidimensionalen Beugungsbilder mit Hilfe des Programms *Fit2D* integriert und gemittelt.

Auswertung. Für die weitere Verarbeitung und Analyse der ESRF- und DESY-Daten wurde das Programm *PDFgetX3* (Version 1.1) genutzt. Der Algorithmus des Programms *PDFgetX3* basiert auf der Annahme, dass die experimentell bestimme Funktion $S_m(Q)$ um einen sich langsam ändernden Summanden $\beta_S(Q)$ vom tatsächlichen $S(Q)$ abweicht. Der resultierende Fehlerterm $Q\beta_S(Q)$ in der daraus abgeleiteten Funktion

$$F_m(Q) = Q[S_m(Q) - 1] = Q[S(Q) - 1] + Q\beta_S(Q) \tag{4.2}$$

wird als Polynom $(n+1)$-ten Grades so an $F_m(Q)$ angepasst, dass die Differenzfunktion $F_c(Q)$ um 0 oszilliert. Der Grad n des verwendeten Polynoms für $\beta_S(Q)$ ergibt sich entsprechend der Gleichung

$$n = rpoly \cdot qmaxinst/\pi \tag{4.3}$$

und sollte möglichst klein sein. Damit soll vermieden werden, dass reale Signale geglättet werden und somit verloren gehen. Aus diesem Grund sollte *rpoly* auch in jedem Fall kleiner als der kleinste zu erwartende interatomare Abstand gewählt werden und beträgt standardmäßig 0,9 Å. Für r-Werte $<$ *rpoly* ist die PDF-Funktion $G(r)$ unzuverlässig und nicht interpretierbar. Bei der Auswertung wurde darauf geachtet den Grad des Korrekturpolynoms möglichst unter 9 zu halten (entsprechend [141]).

Die Skalierung in $G(r)$ ist eher willkürlich und resultiert aus einem Zusammenspiel zwischen Untergrundsubtraktion und der anschließenden Skalierung der Intensität durch die atomaren Streufaktoren. Die strukturellen Informationen sind aber ohnehin hauptsächlich in den Peakpositionen, der Peakform sowie in den Amplituden-Verhältnissen der Peaks enthalten.

Der Kurvenverlauf der $G(r)$-Funktion stellte sich hier als weitgehend unempfindlich gegenüber leichten Variationen der Zusammensetzung dar. Insbesondere geringe Mengen an Fremdatomen (z. B. Ti oder Fe) oder aber die Menge strukturellen Wassers hatten lediglich einen Einfluss auf die Skalierung der $G(r)$-Funktion.

Das Programm *PDFgui* (siehe Farrow *et al.* [156]) wurde schließlich für eine Auswahl an Proben genutzt, um Strukturmodelle entsprechend den experimentell bestimmten Paarverteilungsfunktionen zu verfeinern. Als Grundlage der Fits für die amorphen, bei Raumtemperatur ausgehärteten Geopolymere diente das Leucit-Strukturmodell von Mazzi *et al.* (COD Nr. 96-900-0486, [157]) mit angepasster chemischer Zusammensetzung. Grund für die Wahl dieses Strukturmodells war, dass thermische Behandlungen der Geopolymere in unterschiedlichem Maße zur Bildung kristalliner Phasen mit meist Leucit- oder Pollucit-Struktur führten. Beide Kristallstrukturen gehören zu den Zeolithen und lassen sich der Analcim-Gruppe zuordnen (siehe auch Anhang C). Da sich die kubische Pollucit-Struktur (Raumgruppe $I\,a\,\bar{3}\,d$) durch Reduktion der Symmetrie in die tetragonale Leucit-Struktur (Raumgruppe $I\,4_1/a$) überführen lässt und die Leucit-Struktur demnach mehr Freiheitsgrade bietet, wurden sämtliche Fits auf Basis der Leucit-Struktur durchgeführt.[5] Außerdem sind in amorphen Substanzen nur in räumlich eng begrenzten Bereichen gewisse Symmetrien zu erwarten, so dass eine geringere Symmetrie durchaus plausibel ist. Um jedoch die Zahl unabhängiger Parameter gering und die Berechnungen damit stabiler zu halten, wurde im Strukturmodell nicht komplett auf Symmetrie verzichtet.

Aus Gründen der Konsistenz und da für das Na-Geopolymer keine Kristallisation von Analcim in Folge thermischer Behandlung beobachtet wurde, erfolgte der Fit der Paarverteilungsfunktion dieses Geopolymers ebenfalls ausgehend vom Leucit-Strukturmodell. Für die thermisch behandelten, kristallisierten Geopolymere wurden zudem das Pollucit-Strukturmodell von Yanase *et al.* (ICSD Nr. 84321, [158]) sowie das Feldspatoid-Strukturmodell von Gatta *et al.* (COD Nr. 96-901-0467, [159]) verwendet.

In den Fits wurden jeweils der Skalierungsfaktor *dscale*, der Parameter *delta2* und – unter Berücksichtigung der Symmetrie des jeweiligen Strukturmodells – die Gitterparameter a, b, c, die Positionen x, y, z und die isotropen thermischen Auslenkungsfaktoren u_{ii} der Atome verfeinert.[6] Bei den amorphen Geopolymeren wurde zudem der Nanopartikel-Durchmesser *spdiameter*, bei den kristallisierten Geopolymeren, die ein Phasengemisch aufwiesen, die Skalierungsfaktoren *pscale* zur Beschreibung des Phasenverhältnisses verfeinert.

4.2.6. Photolumineszenz-Spektroskopie

Um bei der Raman-Spektroskopie möglichst geringe störende Einflüsse durch Fluoreszenz bzw. Photolumineszenz zu erzielen und dafür den geeignetsten Laser auszuwählen, wurde die

[5] Der Versuch die Paarverteilungsfunktion des Cs-Geopolymers auf Basis eines kubischen Pollucit-Strukturmodells zu fitten, führte zu einer deutlich schlechteren Übereinstimmung zwischen dem experimentell bestimmten und dem anhand des Modells berechneten $G(r)$.

[6] Der Parameter *delta2* bestimmt den quadratischen Term zur Beschreibung korrelierter atomarer Bewegungen (bei niedrigen Temperaturen), welche zur Schärfung der Signale nächster Nachbarn führen [160].

Photolumineszenz verschiedener Geopolymer-Proben gemessen. Der experimentelle Aufbau sowie die Durchführung der Messungen sind ausführlich von Flohre beschrieben [161].

4.2.7. Raman-Spektroskopie

Die strukturelle Nahordnung der Geopolymere sowie der (Meta-)Kaoline wurde unter anderem mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurde ein *HORIBA Jobin Yvon* μ-Raman-Spektrometer *LabRAM HR Vis* mit einem He-Ne-Laser der Wellenlänge $\lambda = 632{,}81\,\mathrm{nm}$ (sichtbares rotes Licht, 17 mW), einem Kantenfilter, einem Gitter mit 1800 Linien/mm, einem peltiergekühlten Mehrkanal-CCD-Detektor von *Perkin Elmer* und einer Fokuslänge von 800 mm eingesetzt. Die Messungen wurden mit einem *MPlan-Olympus*-Objektiv 50facher Vergrößerung (Numerische Apertur NA = 0,25) durchgeführt. Der untersuchte Wellenzahlbereich umfasste $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1200\,\mathrm{cm}^{-1}$ mit einer spektralen Auflösung von etwa $1\,\mathrm{cm}^{-1}$ unter Verwendung einer Spaltbreite von 100 µm. Zur Reduktion von störendem Rauschen wurde stets über zwei Messungen gemittelt.

Zusätzlich wurde am IEK-5 des Forschungszentrums Jülich ein *Andor* Raman-Spektrometer *Shamrock SR303I-B* mit einem frequenzverdoppelten, diodengepumpten Nd:YAG-Festkörper-Laser der Firma *Coherent* Typ *Sapphire* ($\lambda = 532\,\mathrm{nm}$) und einer peltiergekühlten *Andor iDus DU420 BEX2-DD* CCD-Kamera genutzt. Für die Messungen wurden ein *Olympus BX51*-Mikroskop mit einem Objektiv 50facher Vergrößerung (NA = 0,8), ein Gitter mit 1800 Linien/mm und ein Spalt mit 200 µm Breite verwendet. Pro Probe wurden für eine gute Statistik 5 Messungen mit einer Expositionszeit von in der Regel je 10 s und bei einer Laserleistung von 0,25 mW addiert. Im Ausnahmefall (für ein Geopolymer auf Basis des kalzinierten Kaolins J.T.Baker) waren Expositionszeiten von je 60 s sowie eine Laserleistung von 0,65 mW erforderlich, um ausreichend hohe Intensitäten zu erreichen.

4.2.8. IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von $400\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $4000\,\mathrm{cm}^{-1}$ mittels eines *Bruker AXS FT-IR EQUINOX 55* aufgenommen. Zur Probenpräparation wurde die KBr-Technik angewendet, wobei 250 mg KBr mit in der Regel 3 mg Probenmaterial homogen vermischt und anschließend zu flachen, zylindrischen Presslingen (3 min bei 10 t) verarbeitet wurden. Zusätzlich wurden Blankproben aus reinem KBr für Referenzspektren hergestellt. Diese Referenzspektren erlauben eine Abschätzung, inwieweit H_2O- und CO_2-Banden in den Spektren der Proben auf Wasserdampf und CO_2 aus der Luft sowie auf vom KBr adsorbiertes Wasser zurückzuführen sind, da die Messungen in normaler Luft-Atmosphäre durchgeführt wurden. Eine Basislinienkorrektur erfolgte mit Hilfe der spektrometereigenen Software *OPUS* (Version 4.0) unter Verwendung manuell gewählter Stützstellen und der Polynom-Option.

Die Spektrenanalyse erfolgte mit Hilfe der *HORIBA*-Software *LabSpec* (Version 5.58.25), indem die einzelnen Signale durch gemischte Gauß-Lorentz-Funktionen genähert und so die Bandenlagen bestimmt wurden.

4.2.9. Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie

Für eine Auswahl an (Meta-)Kaolinen und Geopolymeren wurden in Kooperation mit dem ICS-6 des Forschungszentrums Jülich sowohl ^{27}Al- und ^{29}Si- als auch ^{23}Na-, ^{87}Rb- und ^{133}Cs-MAS-NMR-Spektren aufgenommen.

Verwendet wurden hierzu ein *Varian 600/54 Premium Shielded High Resolution NMR Magnet System* sowie ein *Oxford NMR AS600*. Beide Spektrometer sind FT-Spektrometer und arbeiten mit einer statischen Magnetfeldstärke von 14,1 T, was einer ^{1}H-Resonanzfrequenz von 600 MHz entspricht. Zudem sind die Messgeräte mit doppelter Luftlagerung (*double air bearing*) ausgestattet.

Die pulverförmigen (Meta-)Kaoline bzw. die gemörserten Geopolymere wurden in Rotoren aus Zirkonia ZrO_2 mit einem Durchmesser von 4 mm gepackt. Die anschließenden Messungen erfolgten mit einer Rotationsfrequenz von 15 kHz, bei einer Temperatur von 19 °C bis 21 °C und mit 50 ms Akquisitionszeit. Die übrigen Messparameter (z. B. spektrale Weite, Zyklenanzahl, Pulsanzahl und -dauer) wurden der jeweiligen Probe und der verwendeten Pulssequenz angepasst.

Für jede Probe wurde mit Hilfe von Nutationsexperimenten zunächst die Länge des $\pi/2$-Pulses, der die Magnetisierung der Probe gerade um 90° auslenkt und so das messbare Signal maximiert, ermittelt. Anschließend wurde dieser Wert dann zur Anregung eines freien Induktionsabfalls (FID) mit einer 1-Puls-Sequenz (*one pulse sequence*) genutzt.

Mit Hilfe von *NMRPipe* wurden die Fourier-Transformation des Signals sowie die Phasierung durchgeführt. Die Modellierung des sich ergebenden Spektrums durch Einzelsignale (Dekonvolution) erfolgte mittels des Programms *dmfit* (Version 20180207, siehe [162]) unter Verwendung meist gemischter Gauß-Lorentz-Funktionen, da sich die Signale selten mit einer reinen Gauß- oder Lorentz-Funktion beschreiben ließen.

Zur Bestimmung der longitudinalen oder Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 (*longitudinal* bzw. *spin-lattice relaxation time*) wurden zusätzlich *Inversion-Recovery*-Experimente durchgeführt. Diese erfordern eine 2-Puls-Sequenz (*two pulse sequence*) bestehend aus einem 180°- und einem 90°-Puls mit einer variierenden Zeitspanne dazwischen. Der erste Puls invertiert die Magnetisierung, welche in der darauf folgenden Zeit relaxiert. Der anschließende zweite Puls ermöglicht es, den bereits relaxierten Teil der Magnetisierung zu messen. Die Intensitäten der einzelnen Signalbeiträge beschreiben Sinuskurven, aus deren Nulldurchgängen sich die T_1-Zeiten gemäß $T_1 = \tau_0/\ln(2)$ berechnen lassen [105].

Als Standards für die verschiedenen Kerne dienten Octakis(trimethylsiloxy)silsesquioxane (Q8M8, als Si-Standard) bzw. wässrige Lösungen mit 1 mol L^{-1} $Al(NO_3)_3$, NaCl bzw. CsCl. Da jedoch schon geringe Abweichungen der tatsächlichen von der vorgesehenen Konzentration (z. B. durch Verdunstung) zumindest im Fall von Cs^+-Lösungen (vgl. [151, 153]) eine nachweisbare Verschiebung des Messsignals zur Folge haben, wurde Adamantan ($C_{10}H_{16}$) als alternativer, externer Standard verwendet. Eine Umrechnung der unterschiedlichen Referenzierungen kann in Anlehnung an die IUPAC-Konventionen mit Hilfe des Frequenzverhältnisses Ξ erfolgen (siehe Tabelle 4.2 sowie Kapitel 2.5.5) [149, 150].

Tabelle 4.2: Referenzierungsparameter entsprechend der IUPAC-Konventionen [149, 150].

Kern	Ξ [%]	IUPAC-Standard	hier verwendeter Standard
^{23}Na	26,451900	NaCl in D_2O, 0,1 mol dm^{-3}	NaCl in H_2O, 1 mol dm^{-3}
^{27}Al	26,056859	$Al(NO_3)_3$ in D_2O, 1,1 mol kg^{-1}	$Al(NO_3)_3$ in H_2O, 1 mol dm^{-3}; Adamantan
^{29}Si	19,867187	TMS in $CDCl_3$, 1 vol.%	Q8M8; Adamantan
^{87}Rb	32,720454	RbCl in D_2O, 0,01 mol dm^{-3}	Adamantan
^{133}Cs	13,116142	$Cs(NO_3)$ in D_2O, 0,1 mol dm^{-3}	CsCl in H_2O, 1 mol dm^{-3}; Adamantan

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Charakterisierung der Metakaoline

5.1.1. Makroskopische und mikroskopische Eigenschaften

Chemische Zusammensetzung

Zur Identifizierung und Quantifizierung potenzieller Verunreinigungen in den (Meta-)Kaolinen wurde deren chemische Zusammensetzung mittels XRF und EDX bestimmt. Auf diese Weise lassen sich Abweichungen von der idealen Kaolinit-Stöchiometrie ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), sei es durch zusätzliche Elemente oder ein abweichendes Si/Al-Verhältnis, feststellen. Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Alle hier untersuchten (Meta-)Kaoline zeigen Massenanteile von $> 94\,\%$ (SiO_2 + Al_2O_3). Neben den zu erwartenden Elementen Si, Al und O weisen sie zudem vor allem Ti, Fe und K auf. Dabei liegt Ti als TiO_2 in Anatas-Modifikation vor und kann so auch in den Röntgendiffraktogrammen beobachtet werden (siehe Kapitel 5.1.2). Für Anatas TiO_2 wurden Massenanteile von etwa 2 % in den Metakaolinen Argical, Satintone und MetaMax sowie in dem Aluminiumsilikat von Alfa Aesar ermittelt. Beim Kaolin J.T.Baker sowie beim synthetischen Metakaolin lagen die Massenanteile dagegen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,10 % bzw. 0,01 %, was sich bei der Raman-Spektroskopie als durchaus vorteilhaft erwies (siehe Kapitel 5.1.3).

Für die Elemente Fe und K bzw. deren Oxide Fe_2O_3 und K_2O wurden Massenanteile $< 2\,\%$ vor allem in Argical und J.T.Baker gefunden. Dabei bleibt jedoch unklar in welcher Form Fe und K tatsächlich in den Aluminiumsilikaten vorliegen, da sich mittels XRD keine Fe- bzw. K-haltigen Phasen identifizieren ließen. Die Massenanteile anderer Elemente bzw. ihrer Oxide liegen deutlich unterhalb von 1 %. Sie lassen sich mittels EDX nicht zufriedenstellend quantifizieren, da das Signal/Untergrund-Verhältnis (*peak/baseline*) mit Werten < 3 zu klein ist.

Mit Ausnahme des synthetischen Metakaolins zeigt MetaMax die höchste Reinheit. Aus diesem Grund wurde der Großteil der untersuchten Geopolymere auf Basis von MetaMax synthetisiert.

Tabelle 5.1: Mittels (a) XRF bzw. (b) EDX bestimmte chemische Zusammensetzung der Aluminiumsilikat-Edukte als Massenanteile der Oxide in %.

(a)

	J.T.Baker	Argical	Satintone	MetaMax	Alfa Aesar	synMK
SiO_2	54,40	52,75	51,97	51,41	51,02	55,40
Al_2O_3	41,98	41,76	45,08	45,66	46,04	44,39
Na_2O	0,20	< 0,10	0,19	0,22	0,13	< 0,01
K_2O	1,61	1,13	0,12	0,13	< 0,10	< 0,01
MgO	0,23	0,16	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,01
CaO	< 0,10	0,12	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,01
Fe_2O_3	0,82	1,92	0,41	0,41	0,30	0,02
TiO_2	< 0,10	1,80	2,01	1,90	2,06	< 0,01
F	0,23	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,01
P_2O_5	0,20	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,21	< 0,01
SO_3	0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,01
$SiO_2 + Al_2O_3$	96,38	94,51	97,05	97,07	97,06	99,79
Si/Al (molar, ohne Einheit)	1,10	1,07	0,98	0,96	0,94	1,06

(b)

	J.T.Baker	Argical	Satintone	MetaMax	Alfa Aesar	synMK
SiO_2	53,7	52,9	51,1	51,7	51,3	52,9
Al_2O_3	41,9	41,5	44,9	44,8	44,9	45,9
Na_2O	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
K_2O	1,6	1,2	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
MgO	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
CaO	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Fe_2O_3	1,0	1,9	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
TiO_2	< 1,0	1,7	2,2	1,9	2,2	< 1,0
F	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
P_2O_5	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
SO_3	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
$SiO_2 + Al_2O_3$	95,6	94,4	96,0	96,5	96,2	98,8
Si/Al (molar, ohne Einheit)	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0

Mikrostruktur

Da die Reaktivität der Edukte unter anderem von der Größe und Beschaffenheit der Partikel (spezifische Oberfläche) abhängen kann und dadurch gegebenenfalls auch die Eigenschaften der Reaktionsprodukte beeinflusst werden, wurden mikrostrukturelle Untersuchungen der (Meta-)Kaoline mittels SEM durchgeführt.

Natürliche (Meta-)Kaoline zeichnen sich durch meist blättrige oder plättchenförmige Partikel aus, die oft zu größeren, schuppigen Agglomeraten zusammengelagert sind [34]. Eine solche Mikrostruktur wie sie in Abbildung 5.1 (a) und (b) beispielhaft anhand des Kaolins J.T.Baker und des daraus hergestellten Metakaolins dargestellt ist, zeigen alle hier untersuchten (Meta-)Kaoline natürlichen Ursprungs. Dabei variiert die Größe der Partikel und Agglomerate zwischen weniger als 1 µm und mehr als 10 µm. Die thermische Behandlung, der das Material aus Abbildung 5.1 (b) unterzogen wurde, zeigt im Vergleich zum thermisch unbehandelten Material aus Abbildung 5.1 (a) keinen erkennbaren Einfluss auf die Mikrostruktur.

Die kristallographisch für Kaolinit typische Schichtstruktur spiegelt sich bei einigen Partikeln in einer an eine Ziehharmonika erinnernden, lamellaren Kornmorphologie wider (siehe Abbildung 5.1 (c)–(e)). Diese kann nicht nur im thermisch unbehandelten Kaolin J.T.Baker, sondern auch in einigen Metakaolinen wie MetaMax und Satintone oder auch im Aluminiumsilikat von Alfa Aesar beobachtet werden. Die pseudohexagonale Anordnung der SiO_4-Tetraeder und AlO_6-Oktaeder innerhalb der Kristallstruktur von Kaolinit führt außerdem zur Ausbildung pseudohexagonaler Plättchen wie in Abbildung 5.1 (f).

Daneben treten in einigen Metakaolinen, nämlich beim Aluminiumsilikat von Alfa Aesar sowie bei Argical, kugelförmige Partikel wie in Abbildung 5.1 (g) und (h) auf. Ihre elementare Zusammensetzung weicht im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von der Zusammensetzung des restlichen Materials ab. Der Ursprung dieser sphärischen Partikel ist nicht bekannt, ihre Form erinnert jedoch an erstarrte Schmelztröpfchen wie sie typischerweise in Flugaschen zu beobachten sind [23].

Der synthetische Metakaolin (Abbildung 5.2) weist im Gegensatz zu den (Meta-)Kaolinen natürlichen Ursprungs kompakte, glasartige Partikel sehr unterschiedlicher Größe mit muscheligen Bruchflächen auf. Die Zusammensetzung dieser Partikel erscheint sehr homogen, da auch bei höherer Vergrößerung (siehe Abbildung 5.2 (b)) keinerlei Elementkontrast innerhalb der Partikel erkennbar ist. Die kleinere Oberfläche im Vergleich zu den (Meta-)Kaolinen natürlichen Ursprungs mit ihrer lamellaren Struktur, lässt eine geringere Reaktivität dieses Materials erwarten.

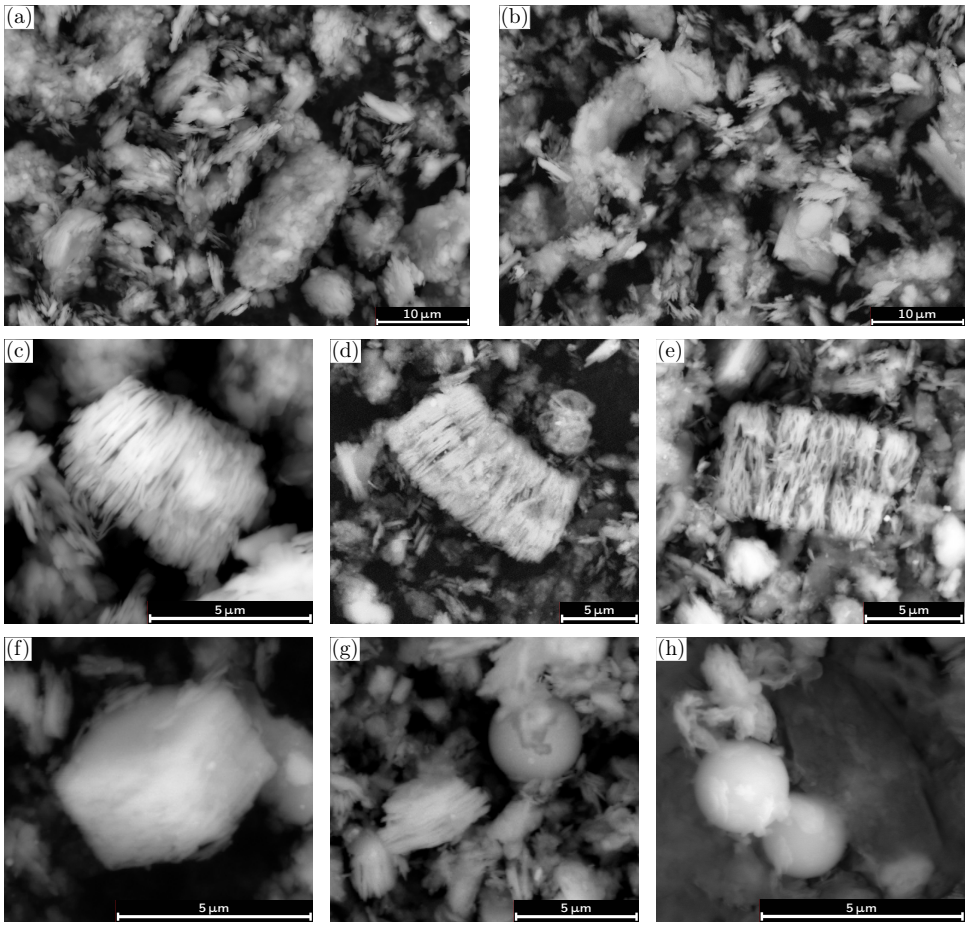


Abbildung 5.1: SEM-Aufnahmen vom (a) natürlichen Kaolin J.T.Baker, (b) dem daraus hergestellten Metakaolin J.T.Baker nach 3 h bei 750 °C sowie einiger mikrostruktureller Besonderheiten: Kaolinit-Stapel im (c) Kaolin J.T.Baker und in den Metakaolinen (d) MetaMax und (e) Satintone, pseudohexagonale Plättchen im (f) Metakaolin MetaMax sowie kugelförmige Partikel im (g) Aluminiumsilikat von Alfa Aesar und im (h) Metakaolin Argical. Die Unterabbildungen (a)–(g) wurden im BSE-Modus aufgenommen, Unterabbildung (h) im SE-Modus.

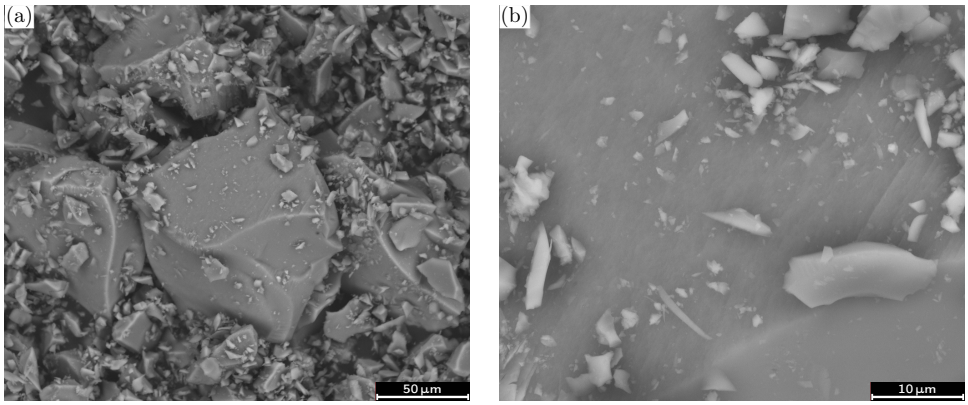


Abbildung 5.2: SEM-Aufnahmen des synthetischen Metakaolins im BSE-Modus: (a) Übersichtsaufnahme mit Partikeln sehr unterschiedlicher Größe und (b) Zoom auf die Oberfläche des großen Partikels im Zentrum der linken Teilabbildung.

5.1.2. Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung

Röntgendiffraktogramme

Zur strukturellen Charakterisierung der Ausgangsmaterialien für die Geopolymer-Synthesen sowie zur Identifizierung möglicher Nebenphasen wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Entsprechende Diffraktogramme der verschiedenen Edukte sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Sie werden von einem breiten Buckel (*halo*) im Bereich zwischen 15° und 35° dominiert, dessen genaue Lage jedoch leichte Variationen aufweist (siehe Tabelle 5.2). Diese Variationen deuten wiederum auf strukturelle Unterschiede, z. B. im Hinblick auf den Ordnungsgrad und interatomare Abstände, hin. Ursächlich für den *halo* sind große amorphe Anteile in den Aluminiumsilikaten, welche typischerweise aus einer thermischen Behandlung und der damit verbundenen partiellen Dehydroxylierung der Hauptphase im Kaolin, dem Kaolinit $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, resultieren. Einen Beleg für diese Annahme liefert der Vergleich der Diffraktogramme vom J.T.Baker-Kaolin vor und nach Kalzinierung. Vor der thermischen Behandlung weist der Kaolin nur einen relativ geringen amorphen Anteil auf und das Diffraktogramm wird daher von den typischen Bragg-Reflexen von Kaolinit geprägt. Nach der thermischen Behandlung zeigt das Diffraktogramm hingegen kaum noch Bragg-Reflexe und dafür ein stark verbreitertes Beugungsmaximum.

Als kristalline Nebenphasen konnten Anatas TiO_2 und α-Quarz SiO_2 sowie Muskovit $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ und Mullit $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ ($x \approx 0{,}2$ bis 0,4) identifiziert werden. Ihre Reflexe lassen sich insbesondere in den Diffraktogrammen der überwiegend amorphen Metakaoline zuordnen. Während Muskovit und Mullit strukturell mit Kaolinit verwandt sind, stellen Quarz und Anatas häufig vorkommende Verunreinigungen in natürlichen Kaolinlagerstätten dar [163]. Der synthetische Metakaolin ist komplett röntgenamorph und weist keine nachweisbaren, kristallinen Phasenbestandteile auf.

Das nahezu vollständige Fehlen von Bragg-Reflexen in den Diffraktogrammen der Metakao-

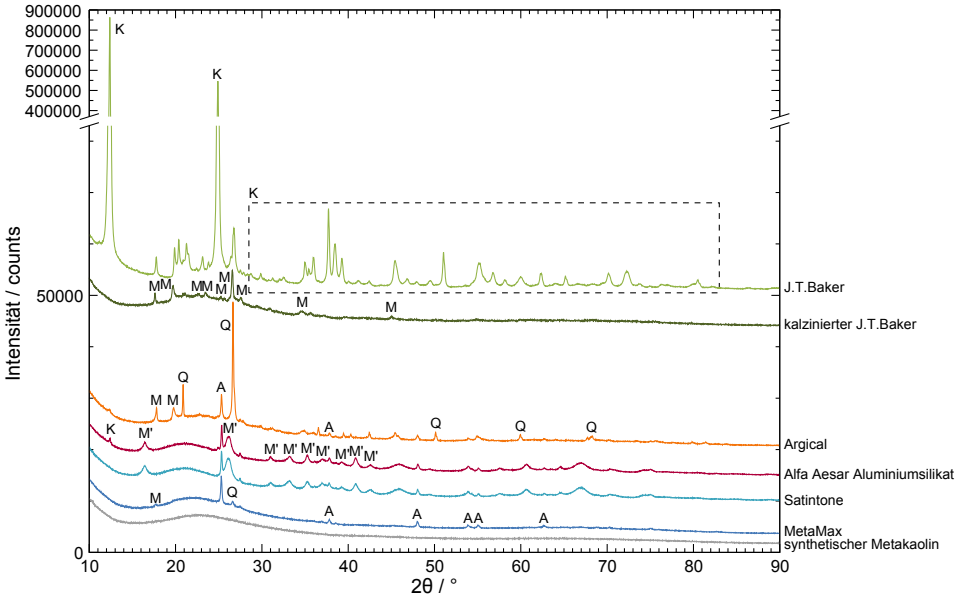


Abbildung 5.3: Röntgendiffraktogramme des Kaolins J.T.Baker vor und nach thermischer Behandlung (Kalzinierung), der vier kommerziellen Metakaoline sowie des synthetischen Metakaolins. Reflexe identifizierter, kristalliner Phasen sind mit A = Anatas, Q = α-Quarz, K = Kaolinit, M = Muskovit und M' = Mullit markiert.

Tabelle 5.2: 2θ-Lagen der *halo*-Maxima sowie in den verschiedenen (Meta-)Kaolinen identifizierte, kristalline Phasen.

Bezeichnung	*halo*	Anatas	α-Quarz	Kaolinit	Muskovit	Mullit
J.T.Baker	24°		✓	✓	✓	
kalzinierter J.T.Baker	23°		✓		✓	
Argical	23°	✓	✓	✓	✓	
Alfa Aesar Aluminiumsilikat	21°	✓		✓		✓
Satintone	21°	✓				✓
MetaMax	22°	✓			✓	
synthetischer Metakaolin	23°					

line bedeutet letztlich eine fehlende Fernordnung der Metakaolin-Struktur im Gegensatz zur Kaolinit-Struktur. Ohne diese Fernordnung lässt sich (mittels klassischer Röntgendiffraktometrie) kein Strukturmodell bestimmen und verfeinern, aus dem sich wiederum Informationen bezüglich der Nahordnung, das heißt bezüglich der Lage der Atome zueinander, ableiten ließen. Im Prinzip liefert die klassische Röntgendiffraktometrie also im Fall der Metakaoline hauptsächlich Informationen zu den Nebenphasen, welche hier nur einen geringen prozentualen Anteil ausmachen.

Paarverteilungsfunktionen

Zur Charakterisierung der kurz- und mittelreichweitigen Ordnung der Metakaoline wurden Paarverteilungsfunktionen aus *Total-Scattering*-Daten berechnet. Eine Fernordnung besitzen die Metakaoline nicht, was sich bereits in den Röntgendiffraktogrammen gezeigt hat und in den Paarverteilungsfunktionen durch deren rasche Konvergenz gegen 0 mit steigendem interatomaren Abstand r widerspiegelt. Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch die Paarverteilungsfunktionen $G(r)$ zweier verschiedener Metakaoline. Dargestellt sind die Daten des für 3 h auf 750 °C erhitzten Kaolins J.T.Baker sowie des kommerziellen Metakaolins MetaMax. Für MetaMax sind sowohl Daten vom DESY als auch von der ESRF aufgetragen. Beide Metakaoline zeigen lediglich im Bereich bis zu etwa 6 Å eine Ordnung, die sich durch wiederkehrende interatomare Abstände und entsprechende Peaks äußert. Metakaolin besitzt demnach eine Nahordnung sowie eine begrenzte mittelreichweitige Ordnung, die den Bereich jenseits der ersten Koordinationssphäre eines Atoms und damit die Verknüpfung primärer Struktureinheiten umfasst.

Infolge eines bei realen Messungen endlichen maximalen Streuvektors $Q_{\max}$, dadurch bedingte Abbrucheffekte und durch das Rauschen in den Daten bei hohen Q-Werten entstehen bei der Fourier-Transformation Peaks unterhalb physikalisch sinnvoller Abstandswerte [71, 141]. Der Bindungsabstand in einer OH-Gruppe gehört mit rund 1 Å zu den kleinsten interatomaren Abständen, kann mittels Röntgendiffraktion jedoch nicht beobachtet werden, da Wasserstoff für Röntgenstrahlen praktisch unsichtbar ist [164]. Dementsprechend ist der kleinste (reale) interatomare Abstand in den gezeigten $G(r)$ bei 1,63 Å bis 1,64 Å zu beobachten, wobei Lage und Breite des Peaks bei beiden Metakaolinen in etwa gleich sind. Als Schulter in der rechten Flanke dieses Peaks ist ein weiterer interatomarer Abstand zwischen etwa 1,85 Å und 1,90 Å zu erkennen. Die Intensität dieses Signals ist im Fall von MetaMax etwas höher als beim kalzinierten J.T.Baker, was für eine größere Häufigkeit des korrespondierenden interatomaren Abstands in der Struktur von MetaMax spricht.

Ausgehend von Atomradien und den Bindungslängen in bekannten Strukturen wie beispielsweise der von Kaolinit oder auch in Alumosilikatgläsern lässt sich der erste Peak T–O-Bindungen (mit $T = \mathrm{Si}, \mathrm{Al}$) zuordnen [33, 165–168]. In Kaolinit beträgt der mittlere Si–O-Abstand entsprechend dem Strukturmodell von Bish und Von Dreele (COD Nr. 96-900-9231) 1,62 Å (siehe auch Tabelle 5.3), wobei Si tetraedrisch durch O koordiniert ist und die Tetraeder über die Ecken so miteinander verknüpft sind, dass sich Schichten aus miteinander verbundenen 6er-Ringen ergeben [33]. Währenddessen ist Al in Kaolinit oktaedrisch durch O koordiniert, wobei die Oktaeder kantenverknüpft sind und ebenfalls Schichten aus 6er-Ringen bilden. Mit im Mittel 1,91 Å

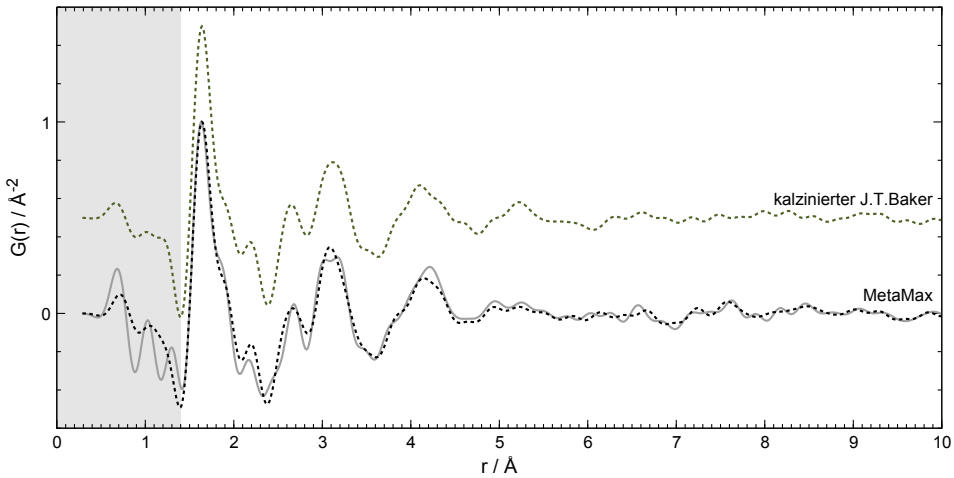


Abbildung 5.4: Paarverteilungsfunktionen G(r) des kalzinierten Kaolins J.T.Baker (nach 3 h bei 750 °C) sowie des Metakaolins MetaMax. Die durchgezogenen Linien entsprechen den an der ESRF, die gestrichelten Linien den am DESY gewonnenen Daten. Der physikalisch nicht sinnvoll zu interpretierende Bereich ist grau hinterlegt.

Tabelle 5.3: Interatomare Abstände in Kaolinit entsprechend dem Strukturmodell von Bish und Von Dreele (COD Nr. 96-900-9231, [33]).

	Minimum	Maximum	Mittelwert		in Å
Si–O	1,60	1,64	1,62		
Al–O	1,87	1,97	1,91		
O–O (Tetraederkante)	2,58	2,71	2,64	O–O 2,69	
O–O (Oktaederkante)	2,39	2,87	2,71		
Al–Al	2,96	2,99	2,98	T–T 3,06	
Si–Si	2,93	3,05	2,98		
Si–Al	3,14	3,26	3,19		

sind die Al–O-Bindungen länger als die Si–O-Bindungen [33]. Kleinere Koordinationszahlen gehen allerdings mit geringeren Al–O-Abständen einher, wie beispielsweise in amorphem Al_2O_3 mit tetraedrisch koordiniertem Al und einem Al–O-Abstand von 1,80 Å [169]. In Systemen mit sowohl SiO_4- als auch AlO_4-Tetraedern werden in Abhängigkeit vom Al-Gehalt mittlere T–O-Abstände zwischen 1,60 Å und 1,80 Å beobachtet [166, 167, 170].

Auf dieser Basis lässt sich das erste Signal zwischen 1,63 Å und 1,64 Å in den Paarverteilungsfunktionen der Metakaoline gemischten T–O-Abständen von SiO_4- und AlO_4-Tetraedern zuordnen, während die Schulter zwischen 1,85 Å und 1,90 Å lediglich mit dem Atompaar Al–O zu korrelieren scheint (siehe auch [68, 69]). Das in den $G(r)$ der Metakaoline folgende Signal zwischen 2,6 Å und 2,7 Å stimmt wiederum mit den O–O-Abständen in Kaolinit, welche die Kanten der O-Koordinationspolyeder von Si und Al bilden, überein (vgl. Abbildung 5.4 und Tabelle 5.3). Die Abstände zwischen den Zentren dieser O-Koordinationspolyeder, das heißt die T–T-Abstände, liefern eine plausible Erklärung für das Signal bzw. die Signale um 3 Å.

Ebenso kann der Abstand zwischen zwei O-Atomen, die nicht zum selben Koordinationspolyeder gehören, einen Wert um 3 Å annehmen.

Eine Unterscheidung verschiedener O–O-Beiträge ist hier nicht möglich und kann auf thermische Bewegungen der Atome, das Auflösungsvermögen des experimentellen Aufbaus oder auch auf eine Vielzahl unterschiedlicher Kantenlängen verzerrter SiO_4-Tetraeder und AlO_6-Oktaeder zurückgeführt werden. Angesichts der Vielzahl an Möglichkeiten unterschiedlicher O–O-Abstände ist die geringe Breite des beobachteten Signals bei 2,6 Å bis 2,7 Å bemerkenswert und kann durch korrelierte thermische Bewegungen der Si–O- bzw. Al–O-Atompaare, welche auch einen Einfluss auf die O–O-Abstände haben, erklärt werden [50].

Im Bereich zwischen 2,9 Å und 3,3 Å sind nur in den ESRF-Daten verschiedene Beiträge anhand der Aufspaltung des Signals in zwei Maxima unterscheidbar. Beim Vergleich mit Tabelle 5.3 könnten die Beiträge Si–Si- und Al–Al-Abständen einerseits und gemischten Si–Al-Abständen andererseits zugeordnet werden. Dass eine Spaltung des Signals nur in den ESRF-Daten beobachtet werden kann, steht im Einklang mit dem festgestellten höheren Auflösungsvermögen des experimentellen Aufbaus an der ESRF (vgl. Anhang F). Auch ist der Peak bei 2,6 Å bis 2,7 Å in den ESRF-Daten schmaler als bei den DESY-Daten, was ebenfalls für eine bessere Auflösung der ESRF-Daten spricht.

Im Bereich zwischen 3,6 Å und 4,6 Å sowie zwischen 4,8 Å und 5,5 Å, wo die Metakaoline in Abbildung 5.4 weitere Paarkorrelationen aufweisen, sind in Kaolinit interatomare Abstände sämtlicher Atompaarkombinationen, das heißt sowohl von O–O als auch von T–O und T–T, zu beobachten, wobei sich die Wertebereiche der einzelnen Atompaare stark überlappen. Eine Zuordnung einzelner Atompaare ist somit nicht möglich.

Ein Fit des Kaolinit-Strukturmodells von Bish und Von Dreele entsprechend der an der ESRF gemessenen Paarverteilungsfunktion von MetaMax (siehe auch Anhang G) und die anschließende Analyse der partiellen Paarverteilungsfunktionen (Abbildung 5.5) bekräftigen weitgehend die oben ausgeführten Signalzuordnungen anhand des Kaolinit-Strukturmodells. Das Signal bei etwa 1,63 Å korreliert hauptsächlich mit der Si–O-Bindung, zum Teil aber auch mit der Al–O-Bindung. Die Schulter bei etwa 1,85 Å bis 1,90 Å scheint hingegen nicht, wie anhand der Kaolinit-Struktur angenommen, nur durch Al–O-Abstände, sondern auch durch Si–O- und O–O-Abstände bedingt. Das Signal bei 2,68 Å wiederum ist auch im Metakaolin-Strukturmodell alleinig auf O–O-Abstände zurückzuführen. Die Signale bei größeren interatomaren Abständen sind entsprechend des Metakaolin-Strukturmodells nicht mehr eindeutig zuzuordnen, da sich hier Beiträge nahezu aller Atompaare überlagern.

Beim Vergleich der ursprünglichen Kaolinit-Struktur mit dem hier entwickelten Modell der Metakaolin-Struktur (Abbildung 5.6) fallen zunächst die trigonalen AlO_5-Bipyramiden anstelle jedes zweiten AlO_6-Oktaeders auf. Hierbei sind sämtliche O-Koordinationspolyeder – auch die um Si – stark verzerrt und die Al-Atome in den verbliebenen AlO_6-Oktaedern sind so weit aus deren Zentrum verschoben, dass sich die Koordination des Al durch O auch als Tetraeder beschreiben ließe. Ein solcher Tetraeder ist in Abbildung 5.6 (b) rot markiert. Insgesamt ergeben sich durch die Änderungen in der Struktur im Mittel kleinere Al–O-Abstände, was sich auch in der entsprechenden partiellen PDF widerspiegelt.

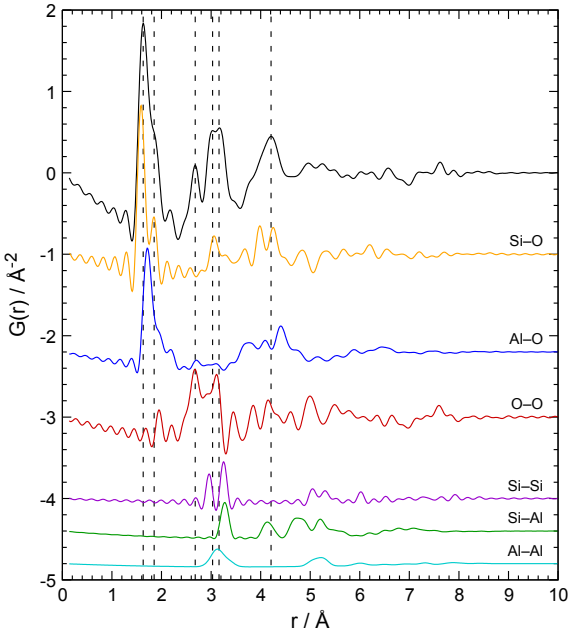


Abbildung 5.5: Partielle Paarverteilungsfunktionen für den Metakaolin MetaMax.

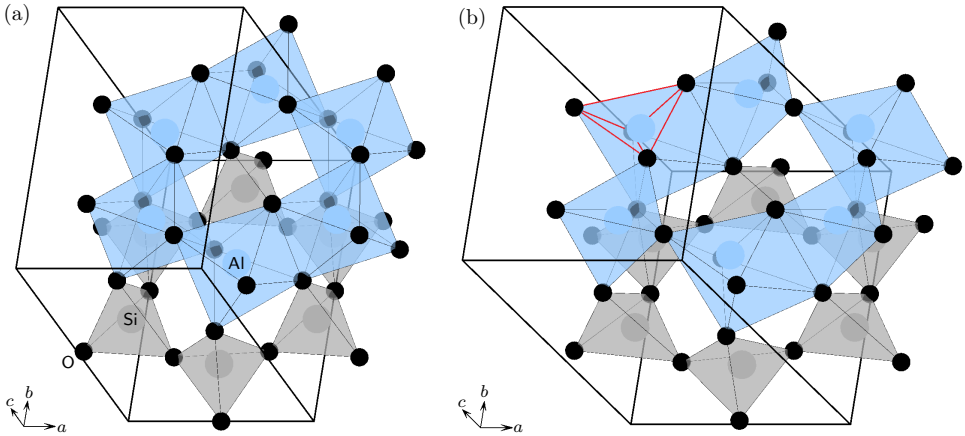


Abbildung 5.6: (a) Kaolinit-Strukturmodell nach Bish und Von Dreele (COD Nr. 96-900-9231, [33]) sowie (b) anhand der an der ESRF gemessenen Paarverteilungsfunktion verfeinertes Strukturmodell für den Metakaolin MetaMax.

Fazit. Letztendlich sind die Unterschiede zwischen den Paarverteilungsfunktionen der beiden hier untersuchten Metakaoline gering und sprechen für eine große strukturelle Ähnlichkeit unabhängig von der Herkunft der ursprünglichen Kaoline oder den Prozessparametern bei der Dehydroxylierung und Umwandlung in Metakaolin. Lediglich geringe Verschiebungen der einzelnen Peaks sind zu beobachten und können somit eventuell auch die leicht unterschiedlichen Lagen der Beugungsmaxima in den Röntgendiffraktogrammen aus Kapitel 5.1.2 erklären.

Die hier anhand der PDF-Daten modellierte Metakaolin-Struktur weist im Vergleich zur Kaolinit-Struktur verzerrte O-Koordinationspolyeder auf. Daraus resultieren zum einen neue nicht-oktaedrische Koordinationen von Al durch O, die sich sowohl als trigonale Bipyramiden als auch als Tetraeder beschreiben lassen. Zum anderen variieren die interatomaren Abstände stärker, sodass sich die Bereiche unterschiedlicher Abstände stärker überlappen. So wurden im Metakaolin einzelne verlängerte Si–O-Bindungen, aber auch einzelne verkürzte Al–O-Bindungen und O–O-Abstände beobachtet.

5.1.3. Spektroskopische Untersuchungen der Nahordnung

Raman-Spektren

Die Raman-Spektren der Aluminiumsilikat-Edukte bilden die Basis für die spätere Charakterisierung der Geopolymer-Produkte. Banden der Edukte, die mit verminderter Intensität, aber ansonsten unverändert auch bei den Produkten auftreten, wären ein Hinweis auf eine unvollständige Reaktion der Ausgangsmaterialien. Andererseits können Übereinstimmungen zwischen einzelnen Raman-Banden helfen, Signale in den Spektren der Geopolymere zu identifizieren, indem sich die Bandenlagen bestimmten Schwingungen und Koordinationen bzw. molekularen Gruppen zuordnen lassen. Da Raman-Spektren von Metakaolinen bisher nicht veröffentlicht wurden, bestand der erste Schritt zur Interpretation der Raman-Spektren von Geopolymeren darin, zunächst einmal die Unterschiede zwischen den Spektren von Kaolin bzw. Kaolinit und Metakaolinen herauszustellen. Erst dann können wiederum strukturelle Veränderungen durch die Reaktion von einem Metakaolin zu einem Geopolymer erkannt und die speziellen Merkmale eines Geopolymers identifiziert werden.

Die Rohdaten der im Wellenzahlbereich von $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ (zum Teil auch ab $80\,\mathrm{cm}^{-1}$) bis $4000\,\mathrm{cm}^{-1}$ aufgenommenen Raman-Spektren sind in Abbildung 5.7 aufgetragen. Sämtliche Spektren zeigen starke Fluoreszenz, deren Maximum jedoch für die verschiedenen (Meta-)Kaoline in unterschiedlichen Wellenzahlbereichen liegt.

Der thermisch unbehandelte Kaolin der Marke J.T.Baker sowie der Metakaolin Argical zeigen ihr Fluoreszenz-Maximum im Bereich unterhalb von $2000\,\mathrm{cm}^{-1}$, wobei es scheinbar mehrere Beiträge gibt, die eine Asymmetrie des Kurvenverlaufs sowie für Argical zwei separate lokale Maxima bei etwa $600\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $1400\,\mathrm{cm}^{-1}$ verursachen. Nach dreistündiger thermischer Behandlung des Kaolins J.T.Baker bei 750 °C zeigt der so entstandene Metakaolin genau wie MetaMax, welcher bei einer ähnlichen Temperatur hergestellt wurde [171], die maximale Fluoreszenz bei rund $2800\,\mathrm{cm}^{-1}$, während bei Satintone und dem Aluminiumsilikat von Alfa Aesar das Maximum bei etwa $2250\,\mathrm{cm}^{-1}$ liegt. Das Spektrum des synthetischen Metakaolins weist eine

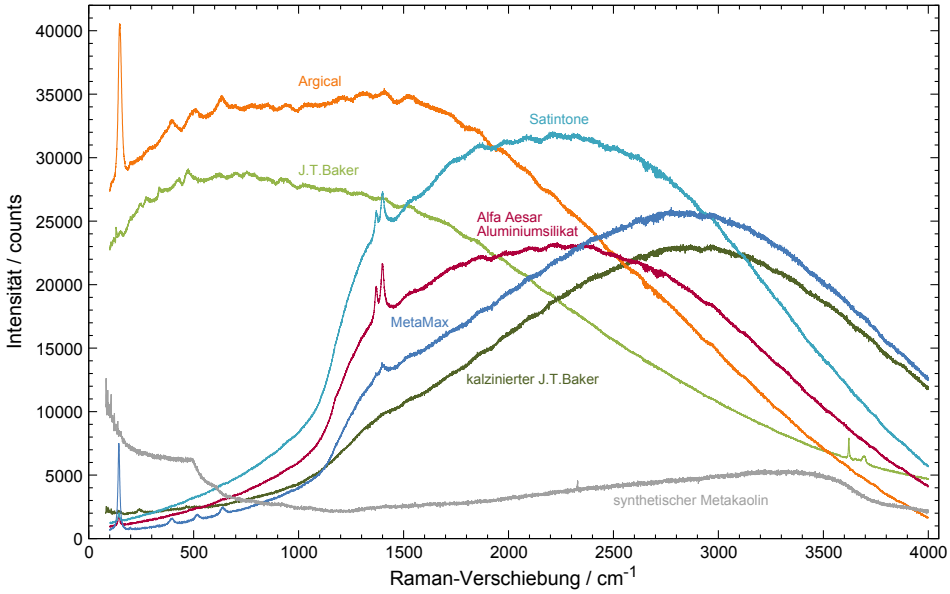


Abbildung 5.7: Raman-Spektren (Rohdaten) verschiedener (Meta-)Kaoline.

deutlich geringere Fluoreszenz und einen von den übrigen Spektren stark abweichenden, stufigen Kurvenverlauf auf.

Anhand der beiden Spektren vom thermisch unbehandelten sowie vom kalzinierten Kaolin J.T.Baker wird deutlich, dass die Lage des Fluoreszenz-Maximums offensichtlich durch eine thermische Behandlung beeinflusst wird. Ein asymmetrischer Kurvenverlauf ist auch nach der thermischen Behandlung festzustellen. Die beim thermisch unbehandelten Kaolin J.T.Baker im Bereich von 3600 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} auftretenden Peaks, die verschiedenen Schwingungen von H_2O-Molekülen und OH-Gruppen zuzuordnen sind, verschwinden in Folge der thermischen Behandlung und der damit verbundenen Dehydratisierung bzw. Dehydroxylierung des Materials.

Argical weist trotz seiner thermischen Behandlung, die auch durch die fehlenden Signale im Bereich zwischen 3600 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} indiziert wird, das Maximum der Fluoreszenz im gleichen Wellenzahlbereich wie der thermisch unbehandelte Kaolin auf. Daraus folgt wiederum, dass es noch andere Einflussfaktoren für die Fluoreszenz bzw. die Lage ihres Maximums geben muss.

Die Signale bei 1370 cm^{-1} und 1400 cm^{-1}, die beim Aluminiumsilikat von Alfa Aesar, bei Satintone und ansatzweise auch bei MetaMax beobachtet werden können, sind wahrscheinlich auf Karbonisationseffekte durch das in der Luft enthaltene CO_2 zurückzuführen und den Schwingungen von ${CO_3}^{2-}$-Ionen zuzuordnen [172, 173]. Die Zuordnung der übrigen Signale, welche im Bereich der Gitterschwingungen liegen, soll im Folgenden anhand der untergrundkorrigierten Spektren erfolgen.

In Abbildung 5.8 sind die Raman-Spektren des Kaolins J.T.Baker vor und nach thermischer Behandlung dem Spektrum von Kaolinit aus der Arbeit von Frost *et al.* gegenübergestellt

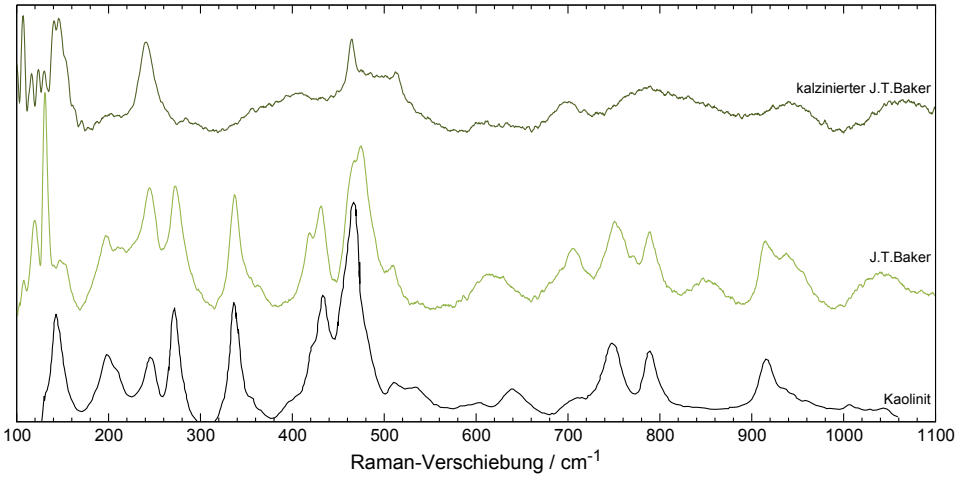


Abbildung 5.8: Raman-Spektren (nach Untergrundkorrektur und Glättung) des Kaolins J.T.Baker in thermisch unbehandelter und kalzinierter Form gegenüber dem Spektrum von Kaolinit aus einer Arbeit von Frost *et al.* [174].

[174]. Der Vergleich der drei Spektren zeigt, dass die Banden des thermisch unbehandelten Kaolins J.T.Baker recht gut mit den Vergleichsdaten von Frost *et al.* übereinstimmen[7], während für den kalzinierten Kaolin das Verbreitern oder Verschwinden einiger Banden beobachtet wird. Für die vorhandenen, aber eher vernachlässigbaren Unterschiede zwischen den Raman-Spektren des Kaolins J.T.Baker sowie von Kaolinit gemäß Frost *et al.* gibt es mehrere mögliche Erklärungen. So stellten Frost *et al.* fest, dass das Spektrum von Kaolinit unter anderem von der Orientierung sowie vom strukturellen Ordnungsgrad der Kristalle abhängt [174–180]. Geringe Unterschiede zwischen den Raman-Spektren unterschiedlicher Kaolinit-Proben sind somit zu erwarten. Die deutlich größeren Unterschiede, die beim Vergleich des thermisch unbehandelten Kaolins J.T.Baker mit seinem thermisch behandelten Gegenstück offenbar werden, sind aller Wahrscheinlichkeit nach strukturellen Veränderungen zuzuschreiben.

Eine Zuordnung der Raman-Banden von Kaolinit zu einzelnen Schwingungsmoden ist Tabelle 5.4 sowie Abbildung 5.9 zu entnehmen. Das Verschwinden bestimmter Banden in Folge einer thermischen Behandlung ließe sich demnach am einfachsten durch das Verschwinden der zugehörigen molekularen Gruppen erklären. Da jedoch einer einzelnen molekularen Gruppe zumeist mehrere, verschiedene Schwingungsmoden zuzuordnen sind und im vorliegenden Fall, das heißt im Raman-Spektrum des thermisch behandelten Kaolins, nicht alle Schwingungsmoden einer molekularen Gruppe zugleich verschwunden sind, scheint eine solch einfache Interpretation der Spektren nicht möglich. Von den zwei Banden bei etwa $144\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ beispielsweise, die im Kaolinit den Schwingungen der AlO_6-Oktaeder zugeordnet werden, ist im thermisch behandelten Kaolin immer noch erstere zu beobachten, auch wenn diese im Vergleich zum

[7] Der Kaolin J.T.Baker zeigt auch im IR-Spektrum die typischen Banden von Kaolinit (siehe Anhang D).

Tabelle 5.4: Raman-Bandenlagen und zugeordnete Schwingungsmoden von Kaolinit $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ nach Frost *et al.* [174].

Raman-Verschiebung in cm^{-1}	Schwingungsmode
144	$\nu_2(E)$ im AlO_6-Oktaeder
200	$\nu_1(A_{1g})$ im AlO_6-Oktaeder
243	$\nu_3(B_2)$ im O–H–O-Dreieck
271	$\nu_1(A_1)$ im O–H–O-Dreieck
336	$\nu_2(E)$ im SiO_4-Tetraeder
432	$\nu_4(F_2)$ im SiO_4-Tetraeder
462	$\nu_4(F_2)$ im SiO_4-Tetraeder
512	$\nu_4(F_2)$ im SiO_4-Tetraeder
639	Si–O–Al-Translation
748	Si–O–Al-Translation
790	OH-Translation
916	OH-Libration

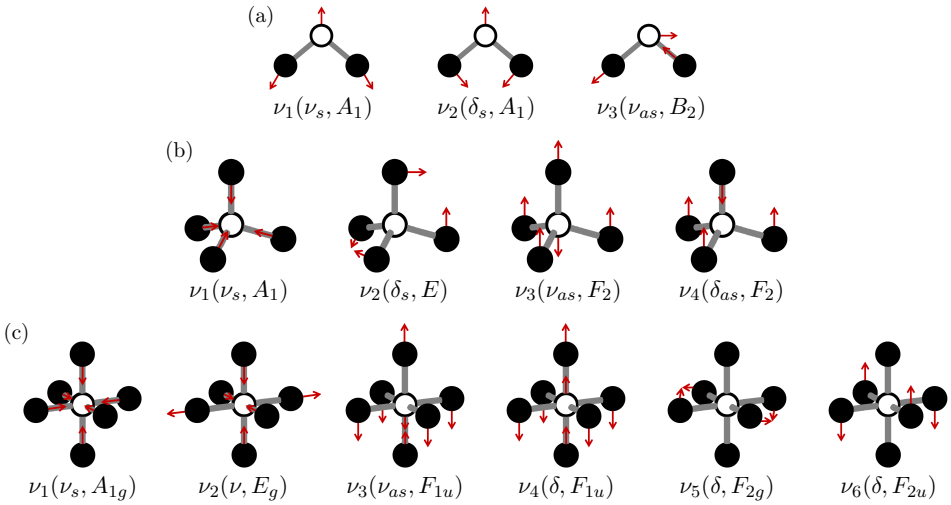


Abbildung 5.9: Eigenschwingungen verschiedener Moleküle unterschiedlicher Symmetrie: (a) Eigenschwingungen eines gewinkelten Moleküls XY_2 der Punktgruppe $C_{2\nu}$ bzw. $m\,m\,2$; (b) Eigenschwingungen eines tetraedrischen Moleküls XY_4 der Punktgruppe T_d bzw. $\bar{4}\,3\,m$; (c) Eigenschwingungen eines oktaedrischen Moleküls XY_6 der Punktgruppe O_h bzw. $4/m\,\bar{3}\,2/m$ [76].

thermisch unbehandelten Material leicht verschoben und aufgespalten ist. Ebenso bleiben offenbar trotz der thermischen Behandlung einige Schwingungen, an denen OH-Gruppen beteiligt sind, mehr oder weniger erhalten (bei 243 cm^{-1}, 790 cm^{-1} und 916 cm^{-1}). Daher ist nicht ganz klar, inwiefern sich die Zuordnungen zwischen Banden und Schwingungsmoden vom Kaolinit auf Metakaolin übertragen lassen und/oder ob eventuell eine andere Zuordnung ein leichter nachzuvollziehendes Bild ergibt. Eventuell liefern weitere Veränderungen der Raman-Spektren in Folge einer Geopolymerisation mehr Hinweise auf die strukturelle Bedeutung der Banden. Jegliche Veränderungen werden jedoch die Folge einer Reaktion sein, so dass ihre Entschlüsselung zum Verständnis der Geopolymer-Struktur und ihrer Entstehung beitragen kann.

In Abbildung 5.10 sind die Raman-Spektren von Argical, dem Aluminiumsilikat von Alfa Aesar, von Satintone und MetaMax gezeigt. Die markantesten Raman-Banden in den hier gezeigten Spektren liegen bei etwa 143 cm^{-1}, 197 cm^{-1}, 395 cm^{-1}, 515 cm^{-1} und 638 cm^{-1}. Diese sind auf TiO_2 in Anatas-Modifikation zurückzuführen wie der Vergleich mit dem hier ebenfalls dargestellten Spektrum dieses Minerals sowie die XRD-Ergebnisse (Kapitel 5.1.2) zeigen. Obwohl entsprechend den XRF-Ergebnissen in den oben genannten Metakaolinen Massenanteile von nur je etwa 2 % TiO_2 gefunden wurden, dominieren dessen Signale die aufgenommenen Raman-Spektren. Die für die Banden ursächlichen atomaren Auslenkungen wurden von Ohsaka *et al.* detailliert untersucht [181].

Da nicht davon auszugehen ist, dass Anatas an einer Geopolymerisationsreaktion teilnimmt, sind entsprechende Banden unverändert auch in den Spektren der resultierenden Geopolymere zu erwarten. Alle Banden, die darüber hinaus zu beobachten sind, können allein dem Produkt zugeschrieben werden und dieses entsprechend charakterisieren.

In Abbildung 5.11 ist letztlich das Raman-Spektrum des synthetischen Metakaolins dem von Kieselgel gegenübergestellt, da sich beide Materialien nicht nur hinsichtlich ihres äußeren

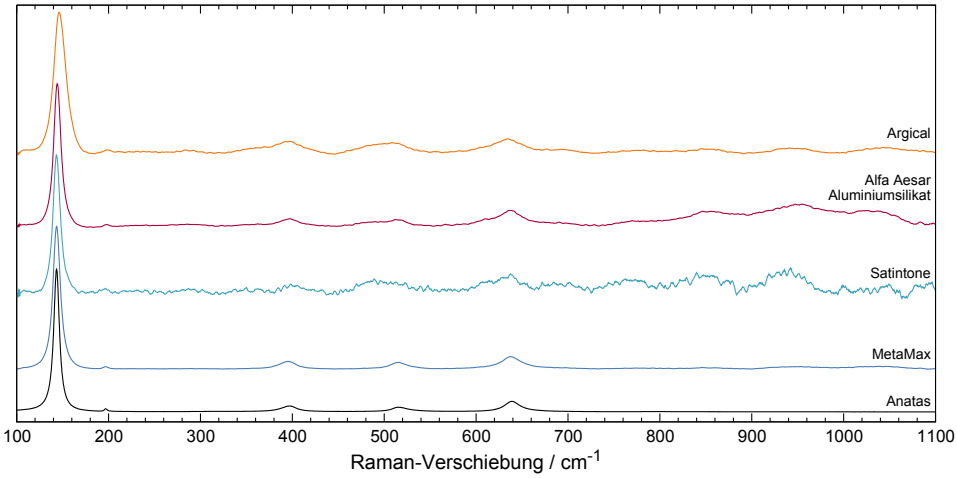


Abbildung 5.10: Raman-Spektren (nach Untergrundkorrektur und Glättung) verschiedener Metakaoline im Vergleich zum Spektrum von Anatas.

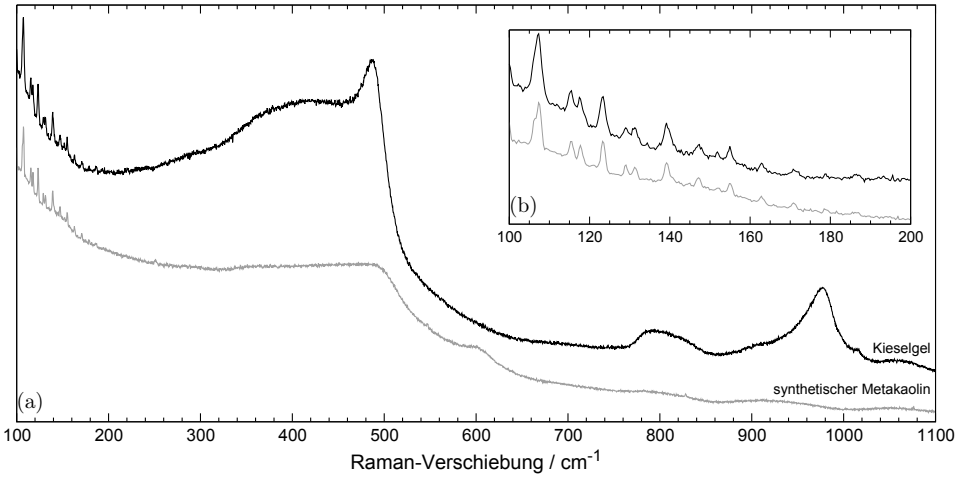


Abbildung 5.11: Vergleich der Raman-Spektren (Rohdaten) des synthetischen Metakaolins sowie von Kieselgel im Wellenzahlbereich (a) $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1100\,\mathrm{cm}^{-1}$ bzw. (b) $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $200\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Erscheinungsbildes ähneln, sondern auch ähnliche Raman-Spektren aufweisen. Beide Spektren zeigen einen stufenförmigen Signalverlauf mit einem abrupten Abfall der Intensität um $500\,\mathrm{cm}^{-1}$ und überaus breite Banden, was eine Untergrundkorrektur praktisch unmöglich macht. Die Flanke unterhalb von $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist dem für Gläser typischen Boson-Peak zuzuschreiben [81]. Für die sehr schmalen Signale, die dem überlagert sind, gibt es bisher scheinbar keine Erklärung, jedoch weisen sie in beiden Proben die gleichen Lagen und Intensitätsverhältnisse auf.

Die Struktur des synthetischen Metakaolins ähnelt der von Kieselgel offenbar stark, was bereits durch das äußere Erscheinungsbild sowie die SEM-Aufnahmen suggeriert wurde. Oberhalb von $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ zeigt der synthetische Metakaolin überaus breite, sich kaum vom Untergrund abhebende Signale. Sämtliche Signale, die nach einer Reaktion dieses Aluminiumsilikats mit einer Alkalilauge in den Raman-Spektren der Syntheseprodukte zu beobachten sind, geben demnach Aufschluss über den Aufbau der neuen Struktur.

Fazit. Letztendlich suggerieren die hier analysierten Raman-Spektren große strukturelle Unterschiede zwischen den untersuchten (Meta-)Kaolinen. Diese Unterschiede äußern sich einerseits in variierenden Maximalagen der Fluoreszenz, welche den Untergrund bestimmt, und andererseits in den Raman-Banden, die dem überlagert sind. Da mehr als die Hälfte der Spektren von den Raman-Banden von Anatas dominiert wird, lassen sich in diesen Fällen wohl nur aus der Lage des Fluoreszenz-Maximums Rückschlüsse auf den Metakaolin ziehen. Es wird die Aufgabe zukünftiger Untersuchungen sein, die Ursachen für die unterschiedlichen Positionen des Fluoreszenz-Maximums zu ermitteln und daraus eventuell neue Erkenntnisse zu gewinnen.

Die Raman-Banden der übrigen beiden Metakaoline, das heißt des thermisch behandelten Kaolins J.T.Baker sowie des synthetischen Metakaolins, stimmen kaum überein, weshalb sich

daraus keine Aussagen über Metakaoline allgemein ableiten lassen. Es wären die Raman-Spektren weiterer Metakaoline erforderlich, um metakaolinspezifische Raman-Banden zu identifizieren.

MAS-NMR-Spektren

Die Dehydroxylierung von Kaolinit sowie die damit verbundene Phasenumwandlung in Metakaolin wurde bereits von verschiedenen Autoren mittels NMR-Spektroskopie untersucht [105, 109–112, 114, 115]. Insbesondere die Entwicklung der ^{27}Al-Resonanzen ist hierbei auch hinsichtlich der anschließenden Nutzung des entstehenden Metakaolins für die Geopolymer-Synthese bedeutsam, da die Verteilung der Al-Koordinationen durch O einerseits Rückschlüsse auf die Reaktionsfreudigkeit des Metakaolins zulässt und andererseits Veränderungen dieser Verteilung die Geopolymerisation abbilden [23]. Daher sollen die ^{27}Al-Resonanzen von Kaolinit und Metakaolin im Folgenden näher erörtert werden.

Abbildung 5.12 zeigt exemplarisch die ^{27}Al-MAS-NMR-Spektren von natürlichem, thermisch unbehandeltem Kaolinit (J.T.Baker) sowie von zwei Metakaolinen (kalzinierter J.T.Baker und MetaMax). Die thermische Behandlung, die zur Dehydroxylierung und zur Umwandlung des kristallinen Kaolinits zu amorphem Metakaolin führt, bewirkt in den Spektren eine starke Reduktion der Signalamplitude, weshalb die Spektren der Metakaoline mit Faktor 20 multipliziert dargestellt sind. Da die integrale Intensität, das heißt der Flächeninhalt unter den Kurven, proportional zur Anzahl der ^{27}Al-Kerne in der Probe ist, bleibt sie von Kaolinit zu Metakaolin in erster Näherung konstant. Unterschiede ließen sich beispielsweise durch unterschiedliche Probenmengen im Rotor sowie durch den im Verhältnis gestiegenen Al-Anteil in der Zusammensetzung nach Verdampfung von Wasser aus der Kaolinit-Struktur erklären.

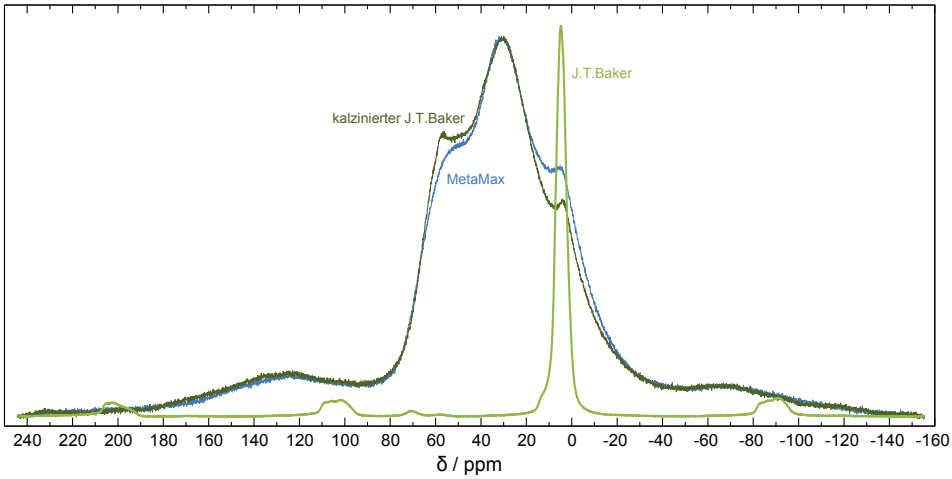


Abbildung 5.12: ^{27}Al-MAS-NMR-Spektren von Kaolinit (J.T.Baker) und zwei Metakaolinen (kalzinierter J.T.Baker und MetaMax).

Die Intensitäten der beiden Metakaolin-Spektren wurden für eine übersichtlichere Darstellung mit Faktor 20 multipliziert. Die chemische Verschiebung ist bezogen auf eine wässrige Lösung mit 1 mol/L $Al(NO_3)_3$.

Der Wandel von einer kristallinen zu einer amorphen Struktur ist verantwortlich für den Wechsel von einem dominierenden, sehr schmalen Signal im Fall des Kaolinits zu mehreren breiten, sich überlappenden Signalen im Fall der Metakaoline [39, 105, 111]. Die Verteilung der Intensität auf die Beiträge von Al(IV), Al(V) und Al(VI) wird insbesondere von der Temperatur und Dauer der thermischen Behandlung des Kaolinits, aber auch von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials bestimmt [23, 98, 109, 111]. Feine Pulver mit dementsprechend hoher Oberfläche, eine Umwälzung des Materials während der thermischen Behandlung und/oder ein Gasfluss bzw. ein großes Volumen der umgebenden Atmosphäre zur Aufnahme des Wasserdampfs, begünstigen die Dehydroxylierung des Kaolinits [23].

Das Hauptsignal im gezeigten Kaolinit-Spektrum kann näherungsweise durch eine Gauß-Lorentz-Funktion (xG/(1 − x)L mit x = 0,73) mit Schwerpunkt bei 4,60 ppm und einer Halbwertsbreite (FWHM) von 5,12 ppm modelliert werden (siehe Abbildung 5.13). Entsprechend der bekannten Kristallstruktur von Kaolinit sowie bereits veröffentlichten NMR-Studien ist dieses Signal Al(VI), das heißt Al in 6facher, oktaedrischer Koordination durch O zuzuordnen [98, 105, 106, 182]. Die beiden kristallographisch nicht äquivalenten Al-Positionen können im gezeigten Spektrum nicht unterschieden werden, obwohl in der linken Flanke des Hauptsignals eine Schulter zu beobachten ist. Da die beiden Al-Positionen in der Kaolinit-Struktur die gleiche Häufigkeit besitzen und somit daraus resultierende NMR-Signale die gleiche integrale Intensität aufweisen sollten, scheidet diese Erklärung für das zusätzliche Signal aus. Generell erscheint es schwierig die beiden Al-Positionen mittels NMR-Spektroskopie zu unterscheiden (siehe [98, 182]).

Eine mögliche Erklärung für die Schulter im Hauptsignal stellt eine Fremdphase dar, die ebenfalls 6fach durch O koordiniertes Al enthält, in der das Al aber eine etwas andere Umgebung als im Kaolinit besitzt. Als eine solche Fremdphase kommt Muskovit in Betracht, welcher in geringen Mengen im Röntgendiffraktogramm vom hier untersuchten Kaolin (J.T.Baker) nachgewiesen wurde (siehe Kapitel 5.1.2).

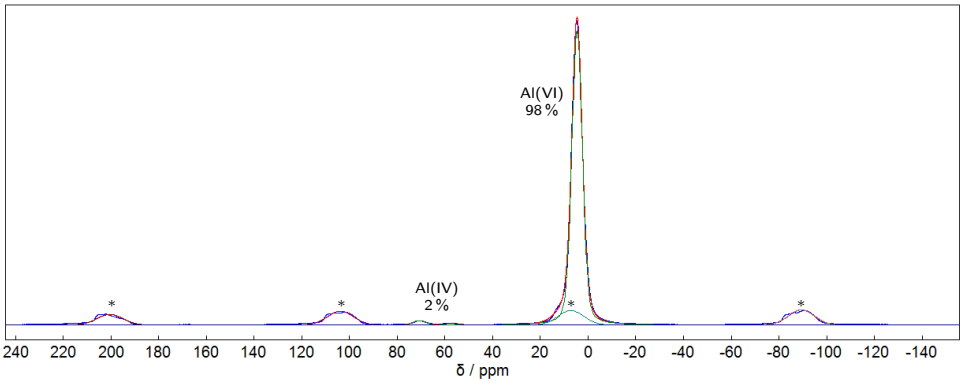


Abbildung 5.13: Dekonvolution des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom Kaolin J.T.Baker. Fit mittels Gauß-Lorentz-Funktionen. Seitenbanden sind mit ∗ gekennzeichnet.

In Blau sind die experimentellen Daten dargestellt, in Rot der Fit als Summe der Einzelsignale.

Eine andere plausible Erklärung für die Schulter im Hauptsignal bieten die Quadrupol-Eigenschaften des ^{27}Al-Kerns, entsprechend denen sich das zusätzliche Signal als 1. Satelliten-übergang interpretieren lässt (siehe Anhang H). Aus den äquidistanten Seitenbanden ergibt sich dann wiederum ein Signalschwerpunkt bei 7,17 ppm und aus dem Verhältnis der Quadrupol-Verschiebungen von 1. Satelliten- und Zentralübergang kann eine isotrope chemische Verschiebung von 6,88 ppm für das Al(VI)-Signal im Kaolinit berechnet werden. Verglichen mit entsprechenden Werten aus der Literatur ergibt sich eine gute Übereinstimmung und damit auch eine verlässliche Referenzierung [98, 103, 109, 111–113, 115, 182]. Leicht unterschiedliche Literaturangaben zur Peakposition können durch Variationen der Kaolinit-Struktur oder aber durch Konzentrationsabweichungen der als Standard verwendeten Aluminiumsalz-Lösungen bedingt sein. Für ^{133}Cs ist bekannt, dass schon kleine Konzentrationsunterschiede oder eine andere Lösungsmittelwahl einen erheblichen Einfluss auf die Position des zu beobachtenden Signals haben (siehe Kapitel 2.5.5). Ob auch die chemische Verschiebung von ^{27}Al in undeuterierten, wässrigen $Al(NO_3)_3$-Lösungen sensibel auf Konzentrationsabweichungen reagiert, ist bisher aber nicht dokumentiert.

Neben den Signalen des 6fach koordinierten Al sind im Spektrum vom Kaolinit (J.T.Baker) zusätzlich schwache Beiträge mit Schwerpunkten bei 57,83 ppm und 70,68 ppm zu beobachten. Die Lage dieser Signalbeiträge entspricht Al(IV), das heißt Al in 4facher, tetraedrischer Koordination durch O. Es ist jedoch schwer zu beurteilen, ob die beiden Maxima zu einem einzelnen Signal mit einer für die Quadrupol-Wechselwirkung 2. Ordnung charakteristischen komplexen Linienform und einer isotropen chemischen Verschiebung zwischen 75 ppm und 80 ppm oder aber zu zwei separaten Signalen gehören. Die oben genannten Positionen der Signalschwerpunkte wurden durch Anpassen reiner Gauß-Funktionen an den Kurvenverlauf bestimmt.

Geht man davon aus, dass es sich bei der Schulter im Hauptsignal um das zentrale Signal des 1. Satellitenübergangs (ST1 SSB0) handelt, und vergleicht man die integralen Intensitäten der Zentralübergänge von Al(VI) und Al(IV) so ergibt sich ein Verhältnis von rund 98 % zu 2 %. Als Ursache für das 4fach koordinierte Al, welches kein Teil der Kaolinit-Struktur ist, kommen verschiedene Fremdphasen in Betracht, die jedoch nicht identifiziert werden konnten, da es auf sie keine weiteren Hinweise gibt.

Die Auswirkungen einer thermischen Behandlung auf Kaolinit wurden zu Beginn dieses Kapitels bereits grob umrissen. Hydroxyl-Gruppen und damit auch ein Teil des Sauerstoffs verlassen die Struktur in Form von Wasserdampf. Hieraus folgt unmittelbar eine Veränderung der Al-Koordination hin zu niedrigeren Koordinationszahlen. Dementsprechend können die Signale in den Spektren der Metakaoline mit Maxima bei etwa 30 ppm bzw. 55 ppm Al in 5facher bzw. 4facher Koordination zugeordnet werden. Ein Teil des Aluminiums ist in den Metakaolinen noch immer 6fach durch O koordiniert, wie die Signalbeiträge bei etwa 5 ppm, deren Intensität im Vergleich zum Kaolinit-Spektrum jedoch drastisch reduziert ist, zeigen. Zusätzlich besitzen sämtliche Signale in den Spektren der Metakaoline deutlich größere Breiten bei kleineren Amplituden in Folge der höheren Variabilität der Atomanordnungen in der amorphen Metakaolin-Struktur.

Die Asymmetrie, die ^{27}Al-Signale von ebenfalls amorphen Alumosilikatgläsern üblicherweise

zeigen (vgl. [183, 184]), ist in den vorliegenden Metakaolin-Spektren nicht offensichtlich. Des Weiteren ist eine Unterscheidung der verschiedenen Übergänge zwischen den Energieniveaus, bedingt durch die großen Signalbreiten und die daraus folgende, starke Überlappung der Signale von Zentral- und Satellitenübergängen nicht möglich. Der dadurch bedingte Fehler beim Abschätzen der relativen Anteile der verschiedenen Al-Koordinationen an der integralen Gesamtintensität sollte jedoch gering sein. Schwieriger ist die Wahl des geeignetsten Modells für einen Fit, da dieses die Verteilung der integralen Intensität auf die einzelnen Signalbeiträge entscheidend bestimmt.

Bei den hier durchgeführten Fits wurde von nur einem Signal für jede Koordinationszahl ausgegangen. Dahinter verbirgt sich die Annahme einer monomodalen Verteilung gleichmäßig variierender struktureller Umgebungen. Die Seitenbanden (SSB1 und SSB−1) bei etwa 120 ppm und −70 ppm wurden mittels gemischter Gauß-Lorentz-Funktionen genähert, ohne den Versuch die Einzelbeiträge der verschiedenen Koordinationen separat zu behandeln. Der Beitrag der zentralen Seitenbande(n) (SSB0) wurde ebenfalls vernachlässigt, da dessen Abschätzung einen ähnlich großen Fehler bei der Bestimmung der integralen Intensitäten hervorruft wie seine Vernachlässigung. Folglich wurden die Spektren mit je einem Signal für Al(IV), Al(V) und Al(VI) sowie zwei Gauß-Lorentz-Linien für die Seitenbanden modelliert.

Reine Gauß-Funktionen erwiesen sich zur Modellierung des Signalverlaufs als eher ungeeignet, da sich das Signal insbesondere auf Seiten niedrigerer chemischer Verschiebung (zwischen 10 ppm und −30 ppm) nicht gut beschreiben ließ. Fits mit gemischten Gauß-Lorentz-Funktionen, bei denen die Gewichtung beider Funktionen mit verfeinert wurden, ergaben wesentlich höhere Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Daten und sind in Abbildung 5.14 (a) und (b) dargestellt. Es stellt sich allerdings die Frage inwieweit sich die Integrale unterschiedlicher Linienformen miteinander vergleichen lassen, wenn man sie als Maß für die relative Häufigkeit der Al-Spezies im Material nutzt. Zudem lassen sich mehrere verschiedene Modelle mit einer ähnlich hohen Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten, aber unterschiedlichen Verteilungen der integralen Gesamtintensität finden. Dies gilt zum Beispiel für andere Kombinationen gemischter Gauß-Lorentz-Funktionen bei gleicher Signalanzahl oder für Modelle mit zusätzlichen Signalen, wenn man nicht von einer monomodalen Verteilung je Koordinationszahl ausgeht. Zusätzlich gibt es Modelle mit asymmetrischen Linienformen, die beispielsweise sowohl eine Verteilung der isotropen chemischen Verschiebung als auch eine Verteilung der Quadrupol-Wechselwirkungsparameter berücksichtigen. Das Programm *dmfit* von Massiot *et al.* bietet hierzu die Linienform *CzSimple* speziell für die Spektren von Quadrupol-Kernen in fehlgeordneten Festkörpern [162, 184, 185]. Entsprechende Fits der Spektren vom kalzinierten J.T.Baker sowie von MetaMax ergaben eine ähnlich hohe Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten wie die Fits mit gemischten Gauß-Lorentz-Funktionen, jedoch eine gänzlich andere Verteilung der integralen Intensität auf die verschiedenen Al-Koordinationen (siehe Abbildung 5.14 (c) und (d)).

Die Fits mittels gemischter Gauß-Lorentz-Funktionen legen für beide Metakaoline nahe, dass sich die prozentualen Anteile der verschiedenen Al-Koordinationen entsprechend Al(V) > Al(VI) > Al(IV) verhalten. Die Fits mittels *CzSimple*-Linien deuten hingegen auf

Al(IV) > Al(V) > Al(VI) hin. Im Fall des Metakaolins MetaMax unterscheiden sich beide hier gezeigten Fits zudem deutlich von dem Fit mittels reiner Gauß-Funktionen aus der Arbeit von Künzel *et al.*, welcher 10,8 % Al(IV), 86,0 % Al(V) und 3,2 % Al(VI) ergab, das Spektrum an den Rändern jedoch weniger genau näherte als die hier gezeigten Fits [39]. Im Vergleich der beiden Metakaoline untereinander weist MetaMax einen größeren Anteil des als metastabil und daher besonders reaktiv geltenden Al(V) auf [23]. Dagegen zeigt das kalzinierte J.T.Baker höhere Anteile Al(IV), welches nach derzeitigen Erkenntnissen die in Geopolymeren dominierende Al-Spezies ist [23, 61].

Fazit. Zusammenfassend unterscheidet sich Metakaolin hinsichtlich der Al-Koordination stark von Kaolinit. In Kaolinit werden Al-Atome oktaedrisch von je sechs O-Atomen koordiniert, wobei sich die nur geringe Varianz der Atomanordnung in der geringen Breite des entsprechenden MAS-NMR-Signals widerspiegelt. Im Gegensatz dazu zeigen die hier untersuchten Metakaoline (in Übereinstimmung mit bisherigen Studien) deutliche Anteile von Al(V)- und Al(IV)-Spezies sowie insgesamt breitere Signale geringerer Amplitude. Eine Bestimmung der Verteilung der integralen Intensität auf die verschiedenen Al-Koordinationen ist wegen der starken Überlagerung der Signale schwierig, zumal unklar ist, welches Modell zum Fitten der einzelnen Signale (symmetrische oder asymmetrische Signalformen) die Realität am besten abbildet. Hier verwendete Gauß-Lorentz-Funktionen bzw. sogenannte *CzSimple*-Linien liefern nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ stark unterschiedliche Ergebnisse.

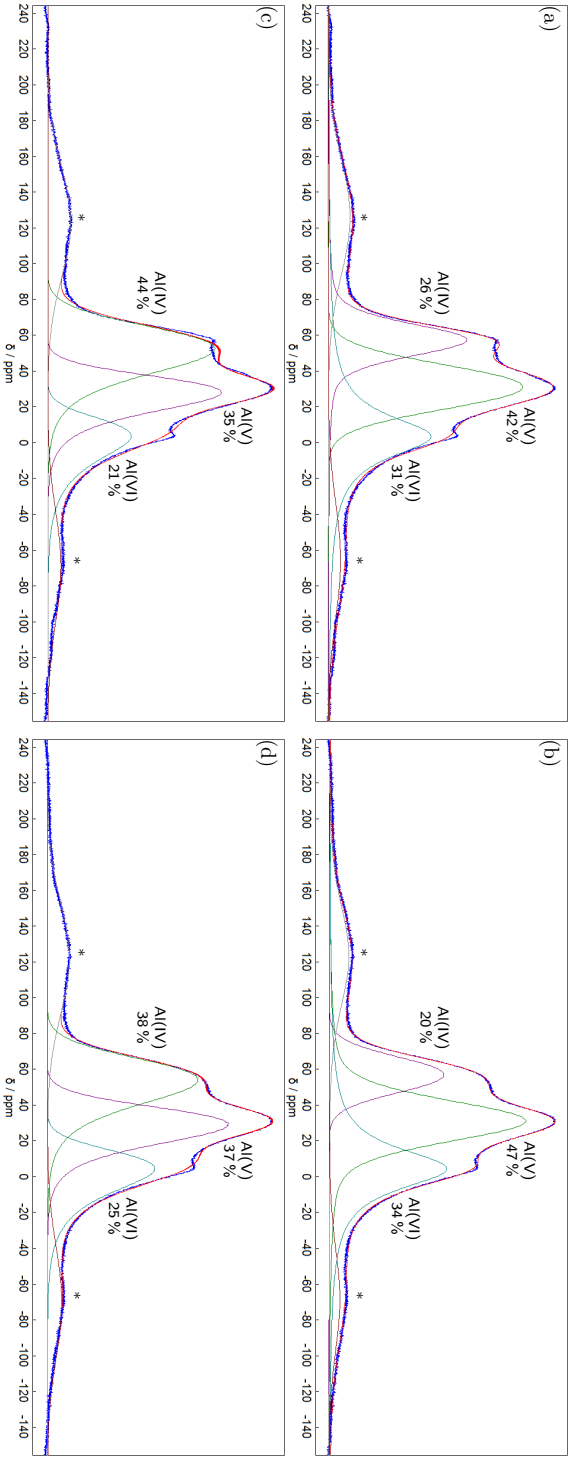


Abbildung 5.14: Dekonvolution der ^{27}Al-MAS-NMR-Spektren der Metakaoline. Fits mittels Gauß-Lorentz-Funktionen: (a) kalzinerter J.T.Baker (3 h bei 750 °C) und (b) MetaMax. Fits mittels *CzSimple*-Linien (und Gauß-Lorentz-Funktionen für die Seitenbanden, welche mit * gekennzeichnet sind): (c) kalzinerter J.T.Baker (3 h bei 750 °C) und (d) MetaMax.

5.2. Charakterisierung der Geopolymere

5.2.1. Makroskopische und mikroskopische Eigenschaften

Mit bloßem Auge betrachtet, weisen die MetaMax-basierten Geopolymere, die mit unterschiedlichen Alkali-Laugen hergestellt wurden und bei Raumtemperatur aushärteten, keine besonderen Merkmale oder Unterschiede auf (Abbildung 5.15 (a)). Sämtliche Proben erscheinen ähnlich beige gefärbt. Die Geopolymere hingegen, die mit dem Erdalkalimetall Sr oder aber mit einer Kombination von Ca und Sr synthetisiert wurden, sind sehr viel heller, fast weiß. Gleichzeitig sind sie deutlich brüchiger und daher wahrscheinlich unvollständig polymerisiert.

Thermische Behandlungen der Proben, die hier vor allem dazu dienten, eine Kristallisation der Geopolymere zu provozieren und die gebildeten Kristallstrukturen anschließend zu analysieren, verursachten in nahezu allen Fällen eine massive Volumenzunahme (Abbildung 5.15 (b) und (c)). Offenbar verdampfte das in den Proben enthaltene Wasser schneller als es durch Diffusion an die Oberfläche gelangen konnte. Außerdem scheinen die Poren und intrastrukturellen Hohlräume im Geopolymer nicht so miteinander verbunden zu sein, dass die Wasser-Moleküle auf diesem Weg zur Oberfläche gelangen könnten. Gleichzeitig ist das Alumosilikat-Netzwerk der Geopolymere allerdings offenbar stabil und flexibel genug, sodass die Probenkörper trotz der massiven Volumenzunahme nicht zerstört wurden. Da die Proben jedoch verhältnismäßig klein sind, kann dieses Verhalten nicht ohne Weiteres auf größere Proben übertragen werden. Andererseits wurden die hier untersuchten Geopolymere bei den thermischen Behandlungen sehr schnell aufgeheizt. Volumenzunahmen können somit womöglich verhindert werden, lässt man die Geopolymere über einen längeren Zeitraum bei einer Temperatur deutlich unterhalb der Siedetemperatur von Wasser trocknen.

Obwohl Geopolymere allgemein als äußerst beständig gegenüber hohen Temperaturen gelten,

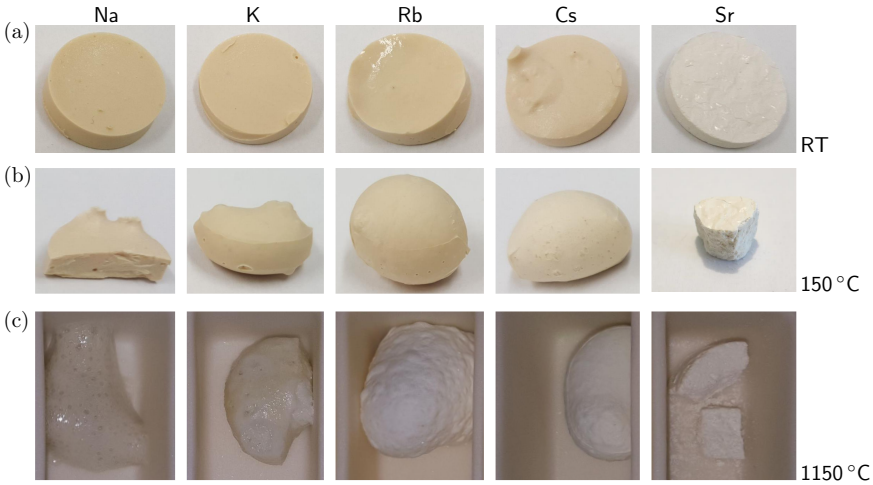


Abbildung 5.15: MetaMax-basierte Geopolymere mit Na, K, Rb, Cs oder Sr (a) vor und nach thermischen Behandlungen bei (b) 150 °C und (c) 1150 °C. Der Durchmesser der zylinderförmigen Proben beträgt etwa 2 cm.

ist das Na-Geopolymer beim Erhitzen auf 1150 °C offenbar aufgeschmolzen und anschließend als Glas mit mehrere Millimeter großen Hohlräumen erstarrt. Die übrigen Alkali-Geopolymere erscheinen lediglich aufgebläht. Das Sr-Geopolymer zeigt hingegen keinerlei offensichtliche Veränderungen.

TG-DSC

Die Reaktion verschiedener MetaMax-basierter Geopolymere auf erhöhte Temperaturen wurde mittels gekoppelter TG-DSC-Messungen untersucht. Die entsprechenden TG-Kurven in Abbildung 5.16 (a) zeigen einen mehrstufigen Massenverlust, der zwischen Raumtemperatur und etwa 300 °C am stärksten ausgeprägt ist. Gleichzeitig zeigen die entsprechenden DSC-Daten in Abbildung 5.16 (b) in diesem Bereich mehrere unterschiedlich stark ausgeprägte Peaks endothermer Reaktionen, sodass beide Beobachtungen der Verdampfung von an Oberflächen und Porenwänden adsorbiertem Wasser zugeschrieben werden können [51]. Zwischen 300 °C und 700 °C sind weitere endotherme Reaktionen in den DSC-Kurven zu beobachten, die in den TG-Kurven von einem im Vergleich zu oben etwas geringeren Massenverlust begleitet werden. Diese Beobachtungen lassen sich auf die Kondensation von Hydroxyl-Gruppen zu Wasser-Molekülen und deren anschließende Verdampfung zurückführen [51].

Oberhalb von 700 °C ändern sich die Massen der verschiedenen Geopolymere schließlich kaum noch. In den DSC-Daten treten dagegen Peaks exothermer Reaktionen auf, bei denen es sich um Phasenumwandlungen wie beispielsweise Kristallisationsreaktionen oder Änderungen der Kristallstruktur handelt. Ersteres wurde beispielsweise für das Cs-Geopolymer beobachtet, welches zu Pollucit $CsAlSi_2O_6$ kristallisierte, während die Geopolymere mit K und Rb hauptsächlich Leucit $KAlSi_2O_6$ bzw. $RbAlSi_2O_6$ ausbildeten (siehe auch Kapitel 5.2.2). Beim Na-Geopolymer wurde im Gegensatz dazu keine Kristallisation, sondern ein Aufschmelzen des Materials beobachtet, was beim Abkühlen wiederum zur Glasbildung führte (siehe Abbildung 5.15 (c)). Das DSC-Signal des Sr-Geopolymers zeigt drei endotherme Peaks, die sich aktuell nicht zuordnen lassen, die aber womöglich mit dem durch atmosphärische Karbonisation gebildeten $SrCO_3$ in der Probe zusammenhängen (siehe Kapitel 5.2.2).

Obwohl die Geopolymere mit Massenanteilen von 20 % bis 30 % Wasser hergestellt wurden (Tabelle 5.5), zeigen die Syntheseprodukte nur einen Massenverlust von etwa 10 % bis 15 % beim Aufheizen auf 1300 °C. Rund die Hälfte des Wassers ist also schon in der Zeit zwischen der Synthese und der Messung verdunstet, da der Verbleib von Wasser-Molekülen im Material bei einer Temperatur von 1300 °C auszuschließen ist. Begünstigt wird die vorzeitige Verdunstung durch das Pulverisieren der Proben vor der Messung, das damit verbundene Aufbrechen der Porosität sowie die resultierende erhöhte Oberfläche des Materials. Daher lassen die als Massenverlust ermittelten Messergebnisse darauf schließen, dass nur etwa die Hälfte der bei der Synthese eingesetzten 5,5 Formeleinheiten H_2O direkt in die Geopolymer-Struktur integriert werden. Der Rest geht vermutlich als Porenwasser in das Reaktionsprodukt ein oder verdunstet teilweise während der Synthese.

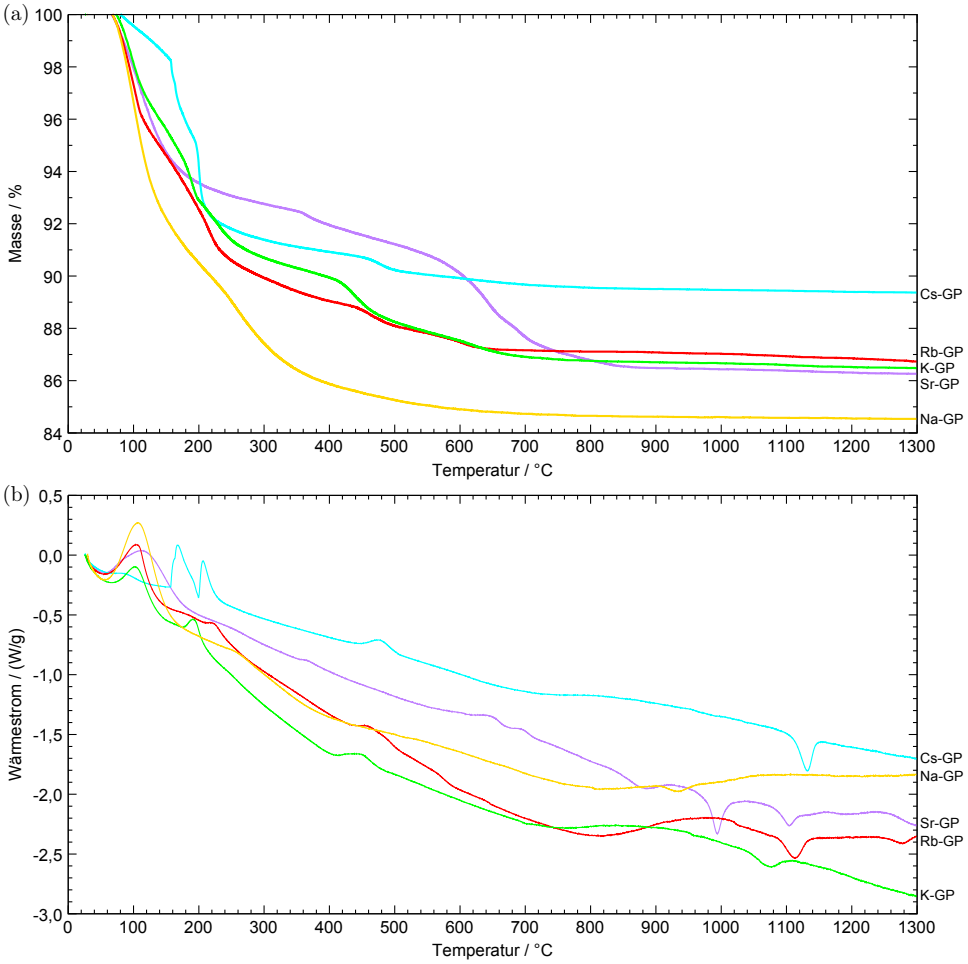


Abbildung 5.16: (a) Entwicklung der Masse und (b) DSC-Signal pulverisierter, MetaMax-basierter Geopolymere beim Aufheizen.

Tabelle 5.5: Massenanteile vom Kation ($m_{\text{Kation}}/m_{\text{gesamt}}$) bzw. Wasser ($m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{gesamt}}$) entsprechend der bei der Synthese vorgegebenen Stöchiometrie sowie mittels Thermogravimetrie bestimmter Massenverlust (Δm_{TG}) entsprechend Abbildung 5.16 (a). Bei der Synthese – also quasi als initialer Wert von w – wurden 5,5 Formeleinheiten H_2O verwendet.

	Stöchiometrie	$m_{\text{Kation}}/m_{\text{gesamt}}$ in %	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{gesamt}}$ in %	Δm_{TG} in %
Na-Geopolymer	$NaAlSi_{2,5}O_7 \cdot w\,H_2O$	6,94	29,91	−15,46
K-Geopolymer	$KAlSi_{2,5}O_7 \cdot w\,H_2O$	11,26	28,52	−13,52
Rb-Geopolymer	$RbAlSi_{2,5}O_7 \cdot w\,H_2O$	21,71	25,16	−13,26
Cs-Geopolymer	$CsAlSi_{2,5}O_7 \cdot w\,H_2O$	30,13	22,46	−10,63
Sr-Geopolymer	$Sr_{0,5}AlSi_{2,5}O_7 \cdot w\,H_2O$	12,44	28,14	−13,74

Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Geopolymere lässt sich am repräsentativsten an Bruchflächen ablesen, da diese Flächen weder durch direkte mechanische Einflüsse wie beim Schleifen und Polieren einer Schnittfläche, noch durch Grenzflächeneffekte infolge des Kontakts zwischen Material und Umgebungsatmosphäre oder aber zwischen Material und Probengefäß bei der Geopolymer-Synthese beeinflusst sind. Zudem gewähren sie einen Blick auf die Mikrostruktur im Inneren der Probe, welche von der Mikrostruktur im Randbereich abweichen kann. Bruchflächen haben des Weiteren den Vorteil, dass ihre Topographie dem Rissverlauf entspricht und sie so gegebenenfalls Gefügebestandteile unterschiedlicher Festigkeit offenbaren.

Die unebenen, rauen Bruchflächen der MetaMax-basierten, mit NaOH- bzw. KOH-Lösung synthetisierten Geopolymere in Abbildung 5.17 (a) und (b) ähneln sich stark, wobei das Na-Geopolymer einige feine Risse sowie etwas größere Unebenheiten offenbart. Im Gegensatz zu diesen ansonsten homogen erscheinenden Gefügen zeigen die Bruchflächen der mit Rb bzw. Cs synthetisierten Geopolymere (Abbildung 5.17 (c) und (d)) eine zweiphasige Mikrostruktur, bestehend aus einer Matrix mit ebenfalls rauer Bruchfläche und unregelmäßig geformten Einschlüssen, welche Abmessungen zwischen 10 µm und 100 µm sowie deutlich glattere Bruchflächen besitzen. EDX-Punktmessungen zeigen, dass diese Einschlüsse kaum Al und somit nahezu ausschließlich Si, O und Rb bzw. Cs enthalten. Eine solche Zusammensetzung in Verbindung mit den glatten, aber nicht ganz ebenen Bruchflächen spricht dafür, dass es sich bei den Einschlüssen um ein Wasserglas handelt, welches sich durch Reaktion des amorphen Kieselgels mit der Alkalihydroxid-Lösung gebildet hat. Die < 1 µm großen Bläschen, die in einem der Einschlüsse am unteren Rand von Abbildung 5.17 (c) zu sehen sind, sind zudem ein Indiz dafür, dass die Einschlüsse trotz des niedrigen Drucks in der Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops eine gewisse Restfeuchtigkeit enthalten. Ausgehend von diesen feuchten Wasserglas-Einschlüssen, die folglich Ähnlichkeiten mit einer hochviskosen Flüssigkeit haben, lassen sich dann auch die zusätzlichen, schmalen Signale in den ^{29}Si-MAS-NMR-Spektren (Abbildung 5.40, S. 107) erklären.

Im Vergleich zu den Bruchflächen von Na- und K-Geopolymer, erscheint die Matrix von Rb- und Cs-Geopolymer stärker zerklüftet und poröser zu sein. Dieser Eindruck bestätigt sich jedoch nicht, betrachtet man die Flächen bei stärkerer Vergrößerung und unter Verwendung der Sekundärelektronen als Bild gebendes Signal (SE-Modus).

Eine ganz andere Mikrostruktur zeigt das Geopolymer, welches mit dem Erdalkalimetall Sr synthetisiert wurde (siehe Abbildung 5.17 (e)). Hier sind separate Partikel erkennbar, die eher lose miteinander verbunden scheinen. Es ist folglich davon auszugehen, dass die Edukte in geringerem Maß miteinander reagiert haben.

Kompakter und wesentlich glatter erscheint dagegen die Bruchfläche eines auf Basis des synthetischen Metakaolins und einer Kaliumsilikat-Lösung hergestellten Geopolymers (Abbildung 5.18). Diese Art des Bruchs mit glatten, jedoch leicht gewölbten Flächen, erinnert an die muscheligen Bruchflächen glasartiger Materialien. Obwohl sich Bereiche unterschiedlicher Helligkeit voneinander abheben, sind keine Korngrenzen wie bei einer Keramik erkennbar und die Risse im Gefüge verlaufen nicht entlang der Grenzen zwischen zwei Bereichen unterschiedlicher Färbung. Diese Farb- bzw. Helligkeitsunterschiede werden insbesondere durch den Elementkon-

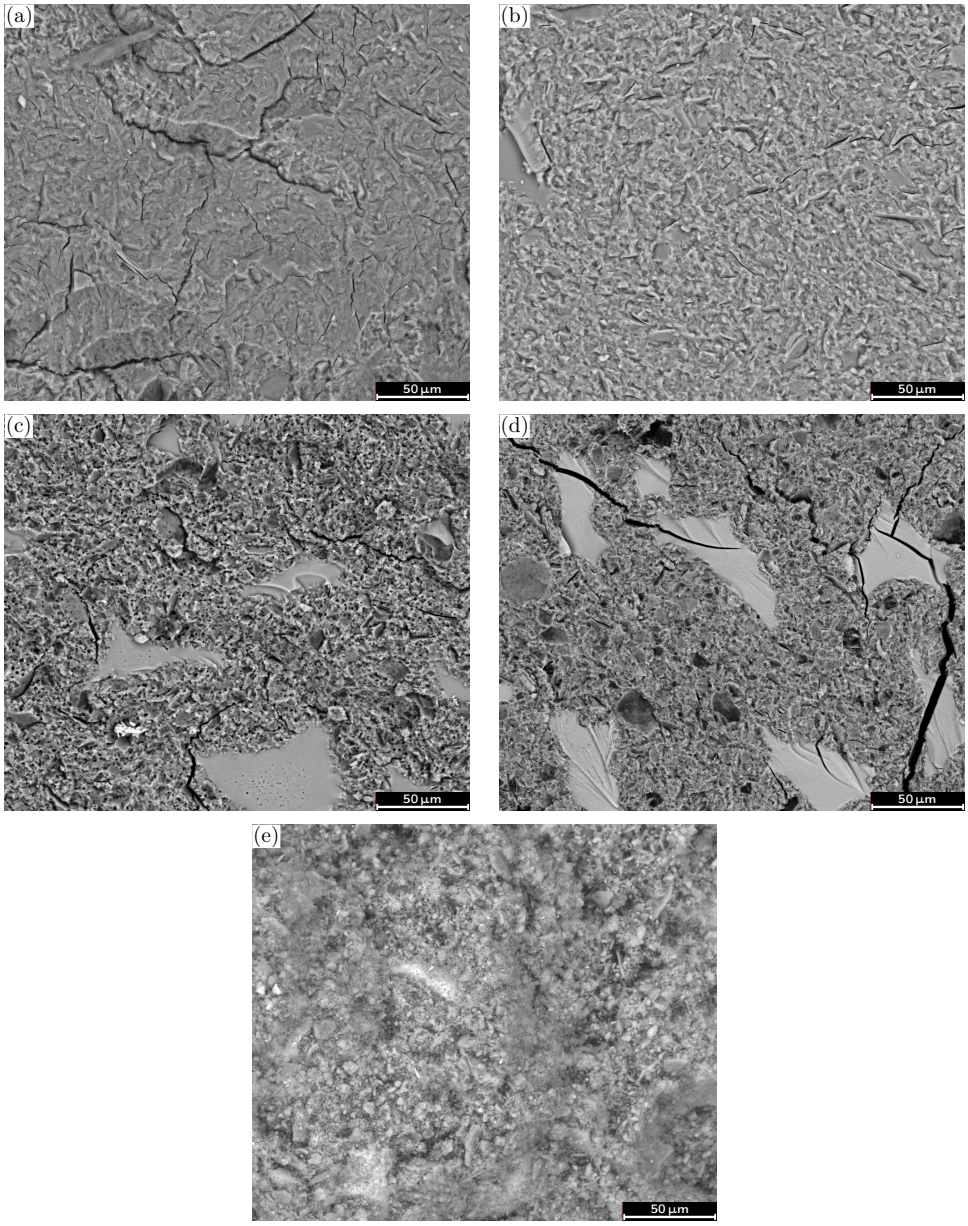


Abbildung 5.17: SEM-Aufnahmen (BSE-Modus) der Bruchflächen von MetaMax-basierten Geopolymeren mit (a) Na, (b) K, (c) Rb, (d) Cs oder (e) Sr.

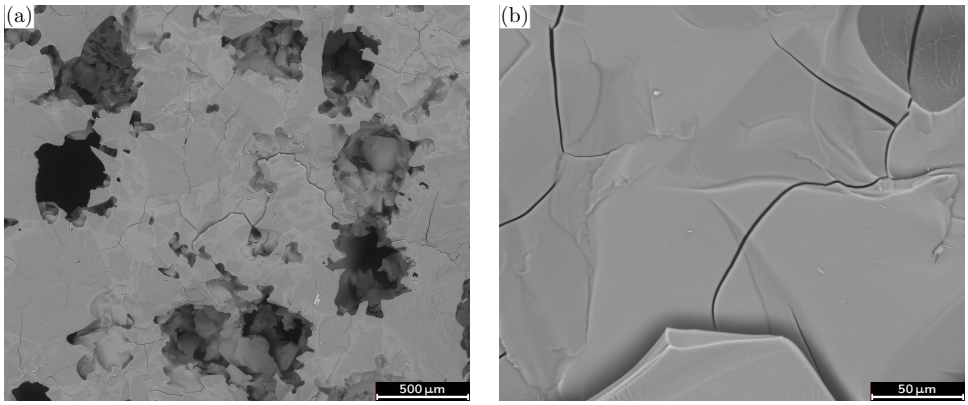


Abbildung 5.18: SEM-Aufnahmen (BSE-Modus) der Bruchfläche eines Geopolymers auf Basis synthetischen Metakaolins und der Kaliumsilikat-Lösung Geosil: (a) Übersichtsaufnahme mit mehreren 100 µm großen Poren und (b) Nahaufnahme der muschelig ausgebildeten Bruchfläche.

trast hervorgerufen. Die helleren Bereiche enthalten kaum Al bei gleichzeitig höheren Si- und K-Konzentrationen. Die Elementverteilung ist somit inhomogen, ohne dass sich daraus Folgen für die Spannungsverteilung innerhalb der Mikrostruktur zu ergeben scheinen.

In Abbildung 5.18 (a) sind sehr ungleichmäßig geformte Poren in der Größenordnung von mehreren 100 µm zu sehen. Die Grenzflächen dieser Poren sind überaus uneben und werden durch die Oberflächen zusammengewachsener Partikel gebildet. Die Reaktion zwischen dem synthetischen Metakaolin und der Kaliumsilikat-Lösung scheint sich somit auf die Grenzflächen zwischen den Partikeln beschränkt zu haben. Insgesamt vermittelt die Mikrostruktur den Eindruck, dass es sich bei dem vorliegenden Syntheseprodukt mehr um eine Art Wasserglas als um ein klassisches Geopolymer handelt.

Geopolymertypischere Mikrostrukturen – verglichen mit der Literatur (z. B. [57, 58, 62]) – zeigen die Geopolymere auf Basis der Metakaoline natürlichen Ursprungs. Dennoch sind auch Unterschiede zwischen Geopolymeren gleicher chemischer Zusammensetzung festzustellen. Bei geringer Vergrößerung erscheinen die Mikrostrukturen verschiedener K-Geopolymere noch gleich (wie in Abbildung 5.17 (b)). Bei den Geopolymeren jedoch, bei deren Synthese SiO_2 in bereits gelöster Form (als Alkalisilikat-Lösung) mit dem Metakaolin vermischt wurde (siehe Abbildung 5.19), weist die Mikrostruktur, im Gegensatz zu den Geopolymeren, die durch Zugabe einer reinen Alkalihydroxid-Lösung zu einer Metakaolin-Kieselgel-Mischung synthetisiert wurden, lamellare Strukturen auf. Diese besitzen wiederum die gleiche Größenordnung wie die Plättchen, die in den SEM-Aufnahmen der Metakaoline beobachtet werden konnten. Daher ist davon auszugehen, dass die Lamellenstrukturen im Gefüge der in Abbildung 5.19 gezeigten Geopolymer-Bruchflächen auf bei der Reaktion nicht umgesetzten Metakaolin zurückzuführen sind. Vergleicht man beide Bruchflächen miteinander, so sind die Lamellen in Abbildung 5.19 (a), das heißt im Argical-basierten Geopolymer, feiner und eher ungerichtet angeordnet, während in Abbildung 5.19 (b), das heißt im Geopolymer auf Basis des kalzinierten Kaolins J.T.Baker,

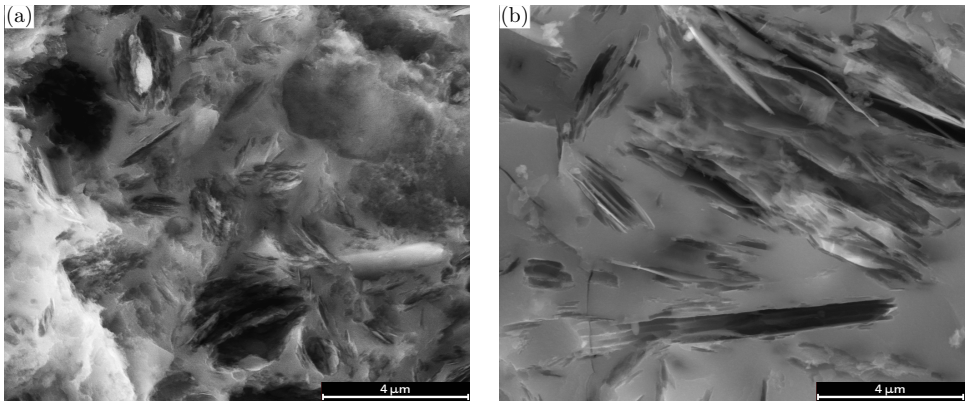


Abbildung 5.19: SEM-Aufnahmen (SE-Modus) von Bruchflächen zweier Geopolymere, die mit der Kaliumsilikat-Lösung Geosil und unterschiedlichen Metakaolinen hergestellt wurden: (a) Argical, (b) kalzinierter J.T.Baker.

mehr größere Lamellen mit paralleler Ausrichtung zueinander zu beobachten sind. Dies erinnert an die Schichtstruktur von Kaolin und hat offenbar genau hierin seinen Ursprung. Zwischen den lamellaren Bereichen ist das Gefüge unstrukturiert und gelartig, im Fall des links abgebildeten Geopolymers zum Teil jedoch auch schwammartig oder körnig.

In Abbildung 5.20 sind SEM-Bilder von Cs-Geopolymeren gegenübergestellt, die unterschiedlichen thermischen Behandlungen unterzogen wurden. Abbildung 5.20 (a) und (b) verdeutlichen zunächst den Unterschied zwischen der Mikrostruktur einer Bruchfläche und der der Oberfläche. Während die Probe an der Oberfläche aus einer Vielzahl sphärischer Partikel ähnlicher Größe mit Durchmessern von etwa 40 nm besteht, sind solche Strukturen im Inneren der Probe nicht zu erkennen. Dies steht im Widerspruch zu den Beobachtungen von beispielsweise Kriven *et al.* und Bell *et al.*, die auch bei Bruchflächen 20 nm bis 30 nm große Kügelchen fanden und diese als einzelne Polymer-Moleküle interpretierten [57, 58]. Im Gegensatz zu den Geopolymeren aus den genannten Arbeiten wurde die in Abbildung 5.20 (a) und (b) dargestellte Probe jedoch keiner thermischen Behandlung unterzogen.

Eine thermische Behandlung bei 70 °C für 24 h während des Aushärtens des Geopolymers führte zu einem Wachstum der an der Oberfläche beobachteten Partikel auf etwa 1,5fache Größe (siehe Abbildung 5.20 (c)) sowie zur Kristallisation von Pollucit, so dass es sich bei den Partikeln womöglich um entsprechende Kristallite handelt. Nach nur 3 h bei 90 °C konnte kein Kornwachstum im Vergleich zum thermisch unbehandeltem Geopolymer festgestellt werden, jedoch sind die Kügelchen durch dunklere Bereiche stärker voneinander separiert. Mittels XRD (Kapitel 5.2.2) ist auch hier eine Kristallisation des Materials zu Pollucit nachweisbar.

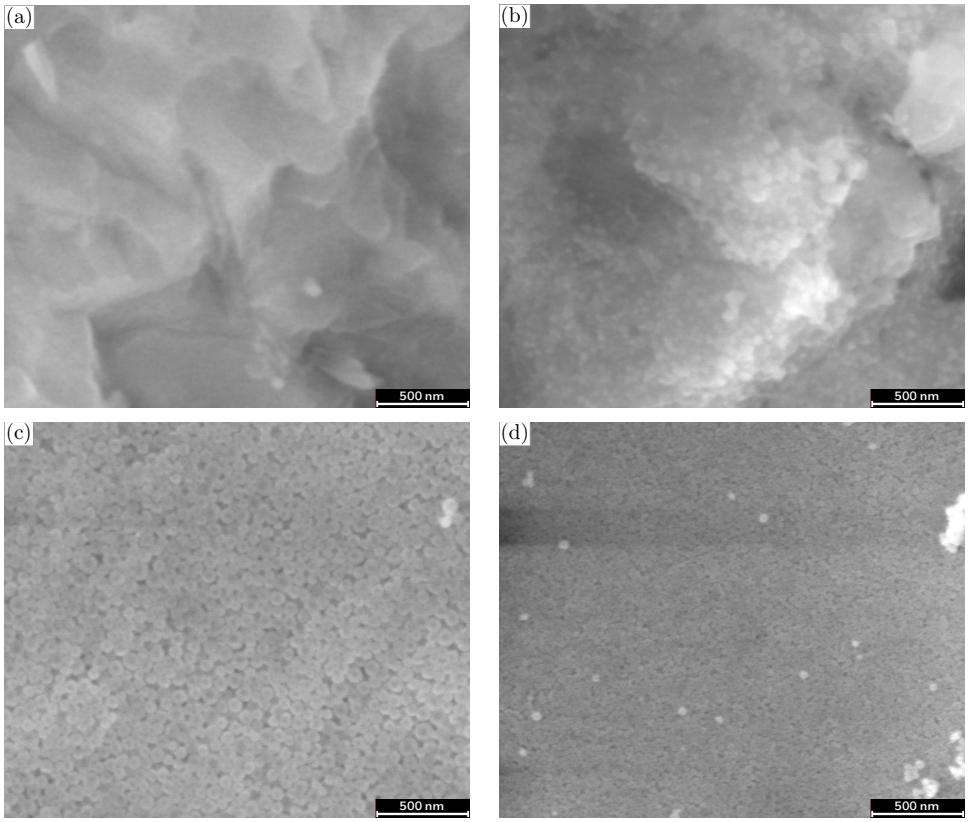


Abbildung 5.20: SEM-Aufnahmen (SE-Modus) der Bruch- und Oberflächen von Cs-Geopolymeren vor und nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen: (a) Bruch- bzw. (b) Oberfläche einer thermisch unbehandelten Probe, (c) Oberfläche nach 24 h bei 70 °C bzw. (d) nach 3 h bei 90 °C.

Fazit. Insgesamt stellt sich die Mikrostruktur der hier untersuchten Geopolymere überaus variabel dar, so dass keine für alle Geopolymere gültige Aussagen möglich sind. Die Bruchflächen der mit Hydroxid-Lösungen verschiedener Alkalimetalle synthetisierten Geopolymere sind bei geringer Vergrößerung rau und erscheinen bei höherer Vergrößerung gelartig, ohne dass in die Tiefe gehende Porenhohlräume erkennbar sind. Die oben gezeigten Geopolymere mit Rb und Cs weisen zudem Einschlüsse auf, bei denen es sich offenbar um Wasserglas handelt, die jedoch nicht durch die Kationenwahl bedingt zu sein scheinen, da sie nicht bei allen Proben gleicher Zusammensetzung zu beobachten sind.

Die Geopolymere, die mit der stark basischen Kaliumsilikat-Lösung Geosil synthetisiert wurden, zeigen bei geringer Vergrößerung die gleiche raue Mikrostruktur wie die oben beschriebenen Proben, weisen bei höherer Vergrößerung jedoch lamellare Strukturen wie im Metakaolin bzw. Kaolinit auf. Eine Ausnahme stellt hierbei das Geopolymer auf Basis des synthetischen Metakaolins, welches eine glasartige Mikrostruktur besitzt, dar.

Globulare Strukturen bzw. ein Gefüge aus sphärischen Partikeln mit Durchmessern von einigen 10 nm wurden bei den hier synthetisierten und untersuchten Geopolymeren nur an Oberflächen gefunden. Besonders ausgeprägt war eine solche Mikrostruktur bei den thermisch behandelten, zu Pollucit kristallisierten Proben. Es ist daher unklar, ob es sich bei den Partikeln um Pollucit-Kristallite oder aber verknäulte Polymer-Moleküle ohne strukturelle Fernordnung handelt.

5.2.2. Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung

Röntgendiffraktogramme

Während die Röntgendiffraktogramme kristalliner Materialien durch deren Fernordnung Bragg-Reflexe aufweisen, zeigen Materialien, deren Ordnung auf einige 10 Å oder weniger begrenzt ist, lediglich einen breiten *halo*. In Abbildung 5.21 sind die Röntgendiffraktogramme verschiedener Geopolymere sowie des Metakaolins MetaMax, der für die Synthese verwendet wurde, aufgetragen. Sämtliche Geopolymerdaten zeigen einen *halo* im 2θ-Bereich von 20° bis 35° mit einem Maximum nahe 27°. Die zugehörigen Geopolymere sind folglich entweder amorph oder aber nanokristallin, für den Fall, dass die Ordnung auf einer Längenskala mehrerer Elementarzellen besteht. Die wenigen, schwachen Reflexe kristalliner Phasen resultieren hauptsächlich aus den Anatas- und α-Quarz-Verunreinigungen des Metakaolins, wobei letztere in geringem Maß an der Geopolymerisationsreaktion teilnehmen und sich dabei auflösen. Die Lage des *halo* ist unabhängig von der Wahl der Alkalimetalls, jedoch ist eine signifikante Verschiebung gegenüber dem Ausgangsmaterial MetaMax um rund 5° in 2θ zu beobachten. Dies spricht für eine strukturelle Veränderung und damit für eine erfolgte Reaktion.

In Abbildung 5.22 sind die Diffraktogramme von Geopolymeren mit gemischter Kationenbesetzung aufgetragen. Die Lage des *halo* ist auch hier unabhängig von der Wahl der Alkalimetalle und ihrer Verhältnisse. Die Geopolymere mit den zweiwertigen Erdalkali-Kationen Ca^{2+} und Sr^{2+} (siehe Abbildung 5.22 (c)) tendieren jedoch zur Ausbildung von kristallinem $SrCO_3$, wobei die Reflexbreiten auf relativ kleine Kristalle und/oder eine gewisse strukturelle Unordnung wie

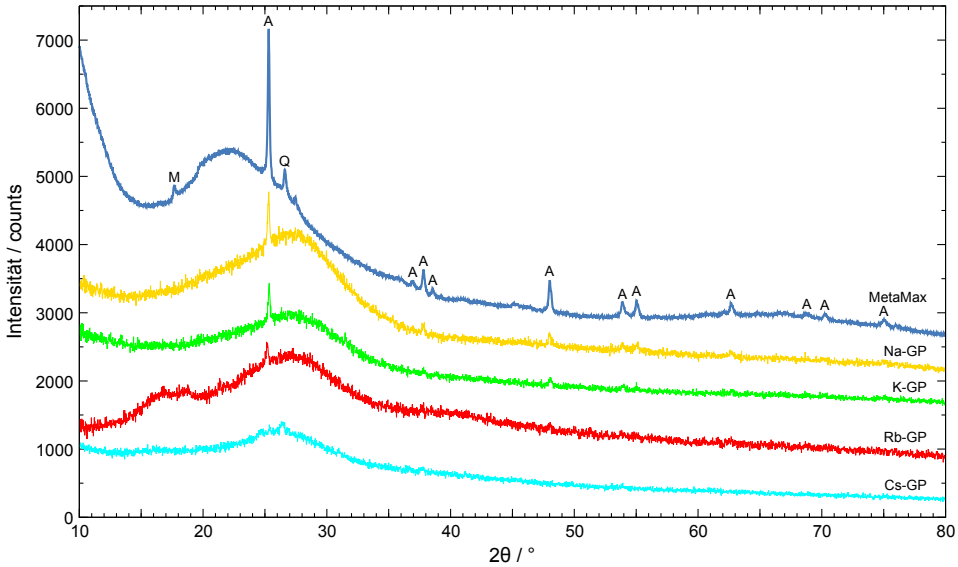


Abbildung 5.21: Röntgendiffraktogramme verschiedener Geopolymere mit unterschiedlichen Alkali-Kationen sowie des zugehörigen Metakaolins MetaMax. Identifizierte Reflexe, die auf Verunreinigungen im Ausgangsmaterial zurückzuführen sind, sind mit A = Anatas, Q = α-Quarz und M = Muskovit markiert.

Abweichungen von der idealen Kristallstruktur hindeuten. Die Bildung von $SrCO_3$ steht im Kontrast zur vorgesehenen direkten, strukturellen Integration der Sr^{2+}-Ionen in das Alumosilikat-Netzwerk der Geopolymere für den Ladungsausgleich an den negativ geladenen AlO_4-Gruppen. Andererseits können vom Geopolymer umschlossene $SrCO_3$-Kristalle offenbar trotzdem eine gute Immobilisation des Strontiums gewährleisten wie beispielsweise Aly *et al.* gezeigt haben [15, 37, 186].

Die thermische Behandlung von Geopolymeren führt häufig zur Kristallisation des Materials, verbunden mit der Ausbildung von meist zeolithischen Strukturen wie beispielsweise Pollucit. Ein solcher Fall ist in Abbildung 5.23 für Cs-Geopolymere gezeigt. Hierbei ist es offenbar unerheblich, ob die thermische Behandlung während oder nach dem Aushärten erfolgte. Die höchste Kristallinität, die sich durch schmale Reflexe hoher Intensität äußert, wird jedoch bei einer thermischen Behandlung während des Aushärtens bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur von nur 70 °C beobachtet. Eine thermische Behandlung über 3 h bei 300 °C führte hingegen zu einer geringeren Kristallinität mit breiteren Reflexen und geringeren Intensitäten im direkten Vergleich zu den Proben, die bei 70 °C oder 90 °C behandelt wurden. Vermutlich wurde die höhere strukturelle Varianz in Folge der höheren Temperatur und der damit verbundenen stärkeren thermischen Bewegung der Atome durch rasches Abkühlen eingefroren und spiegelt sich nun im Röntgendiffraktogramm wider.

In diversen Studien wie beispielsweise der von Gatta *et al.* oder Yokomori *et al.* erwies sich Pollucit aufgrund seiner Beständigkeit gegenüber erhöhten Temperaturen, Druck und Auslau-

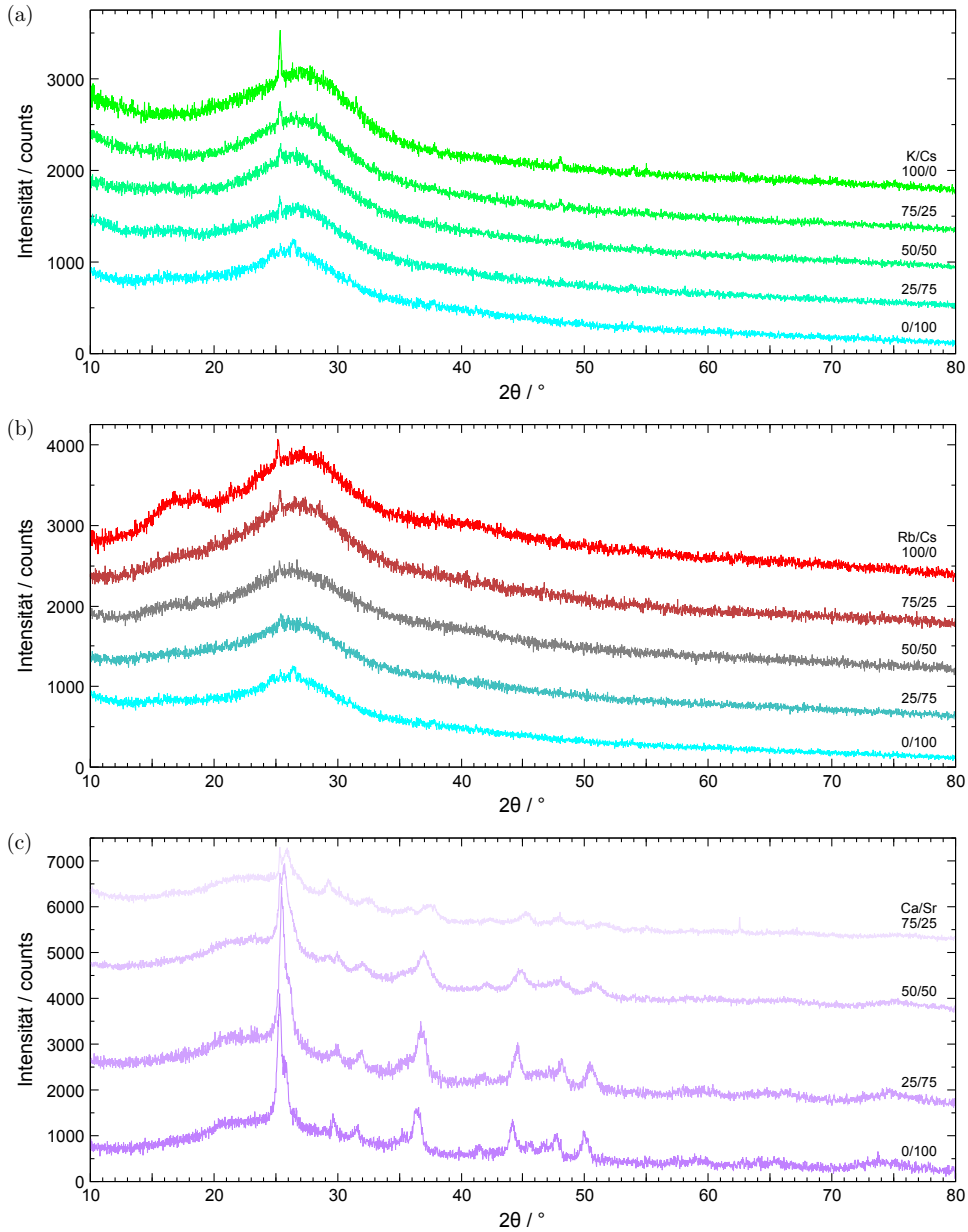


Abbildung 5.22: Röntgendiffraktogramme MetaMax-basierter Geopolymere mit gemischter Kationenbesetzung.

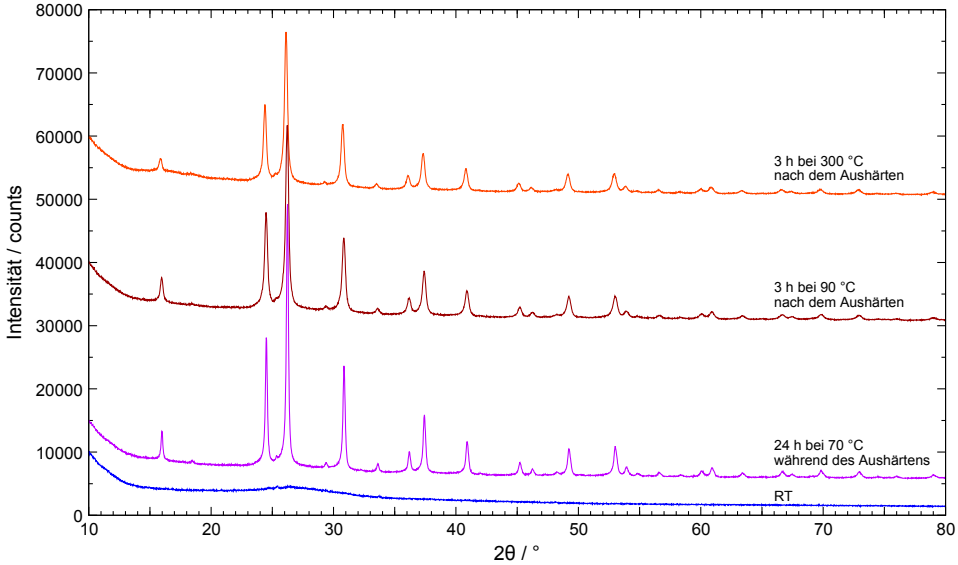


Abbildung 5.23: Röntgendiffraktogramme von vier chemisch gleichen (MetaMax-basierten) Cs-Geopolymeren nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen beim oder nach dem Aushärten. Die thermische Behandlung resultierte stets in der Kristallisation von kubischem Pollucit (Raumgruppe $I\,a\,\bar{3}\,d$).

gung als eine potentiell geeignete Matrix für die nukleare Entsorgung [19, 187]. Die wiederum hier beobachtete Kristallisation von Cs-Geopolymeren zu Pollucit auch bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen bietet somit eine einfache Möglichkeit eine Entsorgungsmatrix mit guten Eigenschaften herzustellen, sollte sich die amorphe Struktur des Geopolymers letztlich als für eine Entsorgungsmatrix ungeeignet erweisen.

Im Fall der Geopolymere, die mit anderen Alkalimetallen synthetisiert wurden, wurden ähnliche Kristallisationseffekte zum Teil auch unter Einfluss des Röntgenstrahls und der damit verbundenen lokalen Erwärmung des Materials während der Aufnahme des Diffraktogramms beobachtet. Auch hier bildeten sich insbesondere zeolithische Strukturen wie beispielsweise Pollucit, Leucit oder Analcim aus. Jedoch lagen in der Regel Phasengemische vor, deren Bestandteile sich meist nur unvollständig identifizieren ließen.

Paarverteilungsfunktionen

Die fehlende Fernordnung (Amorphie) der Geopolymere, die bereits in den mittels CuKα-Strahlung aufgenommenen Röntgendiffraktogrammen anhand fehlender Bragg-Reflexe zu beobachten war, bestätigt sich auch in den Daten der *Total-Scattering*-Experimente mittels Synchrotronröntgenstrahlung. In den entsprechenden Paarverteilungsfunktionen $G(r)$ der MetaMax-basierten Geopolymere, welche in Abbildung 5.24 dem $G(r)$ des dazugehörigen Metakaolins gegenübergestellt sind, verliert sich die Ordnung rasch im Bereich zwischen etwa 5 Å und 8 Å, das heißt im Bereich mittelreichweitiger Ordnung. Aufgetragen sind jeweils sowohl die an der

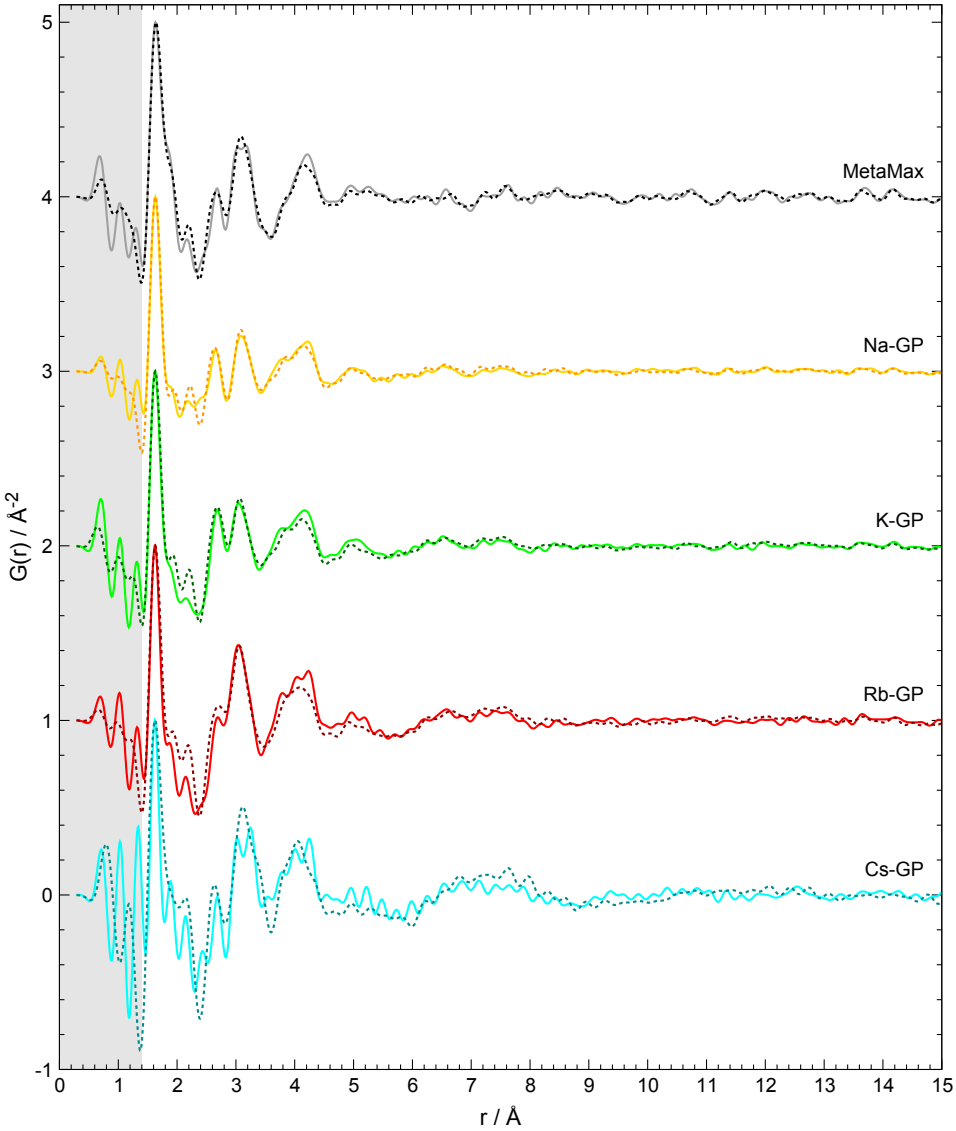


Abbildung 5.24: Paarverteilungsfunktionen $G(r)$ der MetaMax-basierten Geopolymere mit unterschiedlichen Kationen sowie des Edukts MetaMax.

Die durchgezogenen Linien entsprechen den an der ESRF, die gestrichelten Linien den am DESY gewonnenen Daten. Die maximale Intensität ist jeweils auf $1\,\text{Å}^{-2}$ normiert. Der physikalisch nicht sinnvoll interpretierbare Bereich ist grau hinterlegt. Alle Geopolymer-Proben der hier gezeigten Daten härteten bei Raumtemperatur aus.

ESRF als auch die am DESY gemessenen Daten. Unterschiede zwischen den beiden Datensätzen ein jeder Probe sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das unterschiedliche Auflösungsvermögen beider Messaufbauten zurückzuführen (siehe Anhang F).

Die große Ähnlichkeit zwischen sämtlichen Datensätzen in Abbildung 5.24 deutet auf eine enge strukturelle Verwandtschaft der verschiedenen Geopolymere sowie des Metakaolins hin. Infolge der Geopolymerisation ist die Intensität des Signals bei etwa 1,9 Å, welches im $G(r)$ von MetaMax als Schulter in der rechten Flanke des stärksten Signals deutlich zu beobachten ist, in den Paarverteilungsfunktionen der Reaktionsprodukte stark reduziert. Eine plausible Erklärung für den Intensitätsrückgang dieses Signals stellt die Umwandlung von AlO_6- zu AlO_4-Gruppen mit kürzeren Al–O-Bindungen dar [68, 69].

Mit Hilfe des Programms *PDFgui* [156] gelang es zudem Strukturmodelle zu erstellen, deren berechnete Paarverteilungsfunktionen gut mit den experimentell bestimmten Daten übereinstimmen (siehe auch Anhang G). Als Grundlage für die Fits diente das Leucit-Strukturmodell von Mazzi *et al.* (COD Nr. 96-900-0486, [157]) mit jeweils angepasster chemischer Zusammensetzung.

Die Dämpfung des PDF-Signals aufgrund fehlender Fernordnung wurde durch Annahme sphärischer Nanopartikel modelliert, was auf den Beobachtungen mittels SEM beruht (vgl. Kapitel 5.2.1). Die Nanopartikeldurchmesser liegen nach Verfeinerung dieses Parameters zwischen 8 Å und 10 Å, das heißt in einem Bereich, in dem die entsprechenden $G(r)$ bereits keine Ordnung mehr zeigen. Außerdem sind die Nanopartikel somit einerseits um ein Vielfaches kleiner als es in den SEM-Aufnahmen den Anschein hatte und andererseits auch deutlich kleiner als die Gitterparameter der Leucit-Struktur. Letztere liegen bei etwa 13 Å für $a = b$ und zwischen 13 Å und 14 Å für c. Dadurch wird die mangelnde Translationssymmetrie und folglich fehlende Kristallinität der Geopolymer-Proben betont.

Ausgehend von den verfeinerten Strukturmodellen ließen sich anschließend die partiellen Paarverteilungsfunktionen berechnen und damit die Signale der Summenfunktion einzelnen interatomaren Abständen zuordnen (siehe Abbildung 5.25).

Das erste und gleichzeitig stärkste Signal um 1,62 Å ist gemischten Si–O- und Al–O-Abständen zuzuordnen. Da Al und Si sehr ähnliche Eigenschaften hinsichtlich Röntgenstreuung und -absorption besitzen, sind sie in Röntgenstreuexperimenten in der Regel nicht unterscheidbar [50]. Weil es zudem keine Hinweise auf eine geordnete Verteilung der Si- und Al-Atome auf die Zentren der O-Tetraeder im Alumosilikat-Gerüst der Leucit-Struktur bzw. im Geopolymer gibt, besetzen Al und Si in den Modellen die gleichen kristallographischen Positionen.

Die bei den Geopolymeren unterschiedlich stark ausgeprägte Schulter um 1,88 Å ist ebenfalls auf T–O-Abstände ($T = \mathrm{Al}, \mathrm{Si}$) zurückzuführen. Dabei ist es wahrscheinlich, dass vor allem Al–O-Bindungen zu diesem Signal beitragen, da diese im Mittel länger als Si–O-Bindungen sind [165]. Der nächste Peak im Bereich zwischen 2,65 Å und 2,70 Å repräsentiert hauptsächlich das Atompaar O–O, jedoch tragen auch M–O-Abstände ($M = \mathrm{Na}, \mathrm{K}, \mathrm{Rb}, \mathrm{Cs}$) teilweise zu diesem Signal bei. Die O–O-Abstände entsprechen hierbei einerseits den Kanten der TO_4-Tetraeder, aber zum Teil womöglich auch den Abständen zwischen den Ecken benachbarter Tetraeder oder den Abständen in und zwischen anderen O-Koordinationspolyedern.

Das Signal bzw. die Signale um 3 Å werden durch T–T und M–O dominiert, weisen jedoch

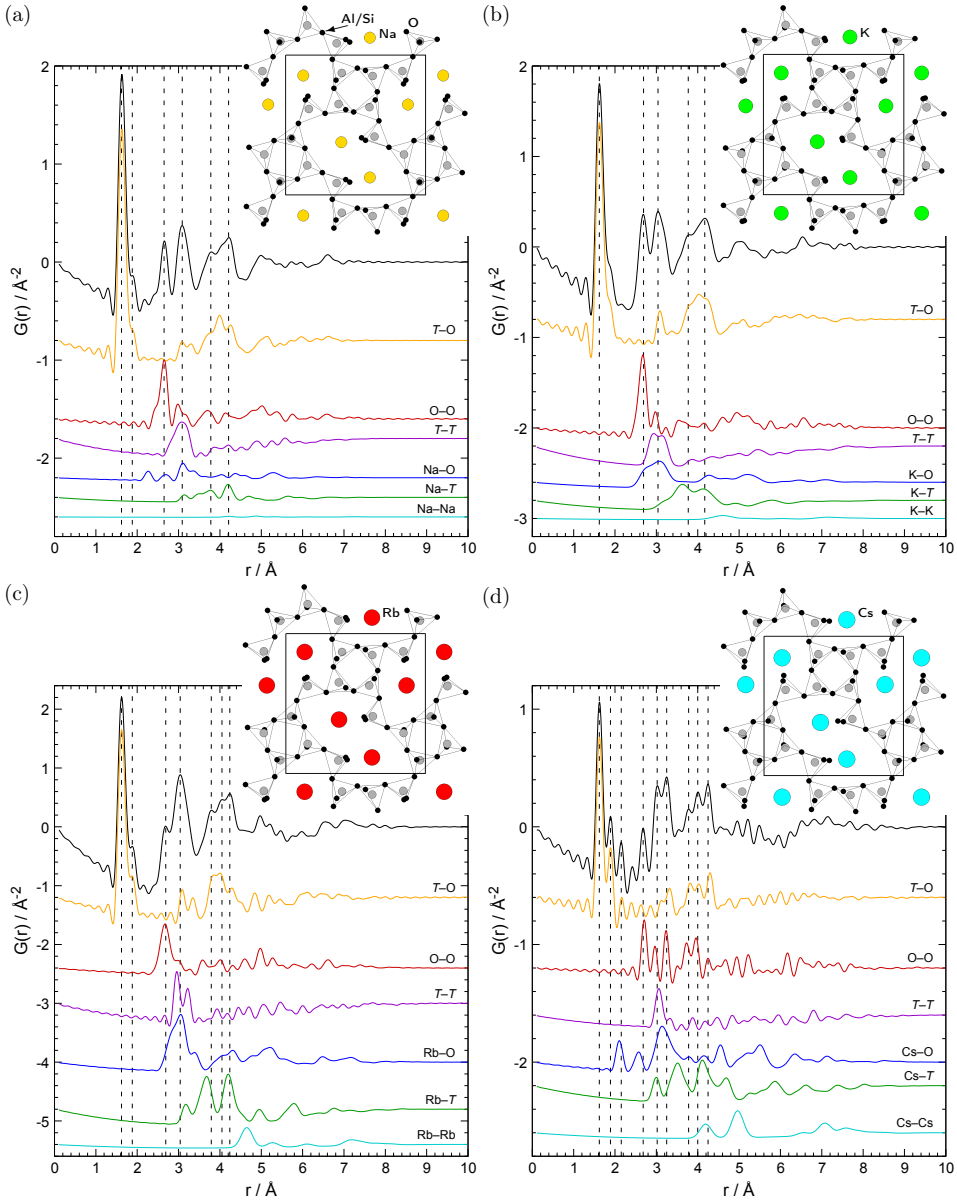


Abbildung 5.25: Partielle Paarverteilungsfunktionen und verfeinerte Strukturmodelle (im Bereich $-0{,}3 < (x, y) < 1{,}3$ und $-0{,}03 < z < 0{,}3$) für die MetaMax-basierten Geopolymere mit (a) Na, (b) K, (c) Rb oder (d) Cs.

auch Anteile der Atompaare O–O und T–O sowie für die Geopolymere mit Rb und Cs auch T–M auf.

Zu dem Signal bei etwa 4 Å tragen nahezu alle in Frage kommenden Atompaare bei, was den sehr breiten Peak mit mehreren Maxima erklärt. Insbesondere weitere O–O- und T–O-, aber auch T–M- und M–O-Abstände lassen sich diesem Peak zuordnen. Die Abstände zwischen jeweils zwei Alkali-Kationen, das heißt M–M-Abstände, sind jedoch größer und tragen im Fall von Na und K ohnehin nur geringfügig zum Summensignal bei.

Die strukturelle Ähnlichkeit der Geopolymere trotz unterschiedlicher Alkalimetalle als ladungsausgleichende Kationen wird durch die Möglichkeit, ihre Paarverteilungsfunktionen durch Variationen eines einzigen Strukturmodells approximieren zu können, unterstrichen. Die Unterschiede, die sowohl in den Messdaten als auch anhand der entsprechenden Strukturmodelle zu beobachten sind, zeugen einerseits von den unterschiedlichen Absorptions- und Streueigenschaften der verschiedenen Alkalimetalle und andererseits von leicht variierenden Anordnungen der SiO_4- und AlO_4-Tetraeder, die konsequenterweise zu unterschiedlichen interatomaren Abständen führen.

Auffällig ist, dass das Atompaar Cs–O bereits bei etwa 2 Å Beiträge zum Summensignal des Cs-Geopolymers liefert (siehe Abbildung 5.25 (d)). Dieser Abstand ist erheblich kleiner als die Cs–O-Abstände im Pollucit-Modell von Yanase *et al.* mit 3,352 Å und 3,555 Å oder als der von Bergerhoff *et al.* über 290 anorganische Verbindungen gemittelte Cs–O-Abstand von 3,052 Å [158, 165]. Letzterer ist hingegen nur knapp 0,1 Å kleiner als der in der partiellen PDF des Atompaars Cs–O zum globalen Maximum gehörende Cs–O-Abstand. Bezogen auf die Struktur deuten verkürzte Cs–O-Abstände auf eine Deformation des Alumosilikat-Gerüsts im Geopolymer mit verengten Kanälen im Vergleich zum kristallinen Pollucit/Leucit hin. Dies würde wiederum Bewegungen der Cs^+-Ionen durch die Kanäle erschweren, was im Hinblick auf eine potenzielle Nutzung von Geopolymeren als nukleare Entsorgungsmatrix vorteilhaft zu bewerten wäre, da es die Freisetzung von Radionukliden – in diesem Fall beispielsweise ^{137}Cs – hemmen würde.

Die Bereiche, in denen Na–O-, K–O- und Rb–O-Abstände erstmals zum Summensignal des jeweiligen $G(r)$ beitragen, bewegen sich im Rahmen typischer Werte, die Bergerhoff *et al.* für hunderte verschiedene anorganische Verbindungen gefunden haben [165]. Doch auch hier liegt der in der partiellen PDF zum globalen Maximum gehörende Abstand des Atompaars M–O mit $M = \mathrm{Na}, \mathrm{K}, \mathrm{Rb}$ bei rund 3,1 Å und ist damit wiederum zum Teil deutlich größer als die entsprechenden mittleren M–O-Abstände nach Bergerhoff *et al.* mit 2,336 Å (Na–O), 2,764 Å (K–O) und 2,887 Å (Rb–O) [165].

Variation der Edukte und Syntheseparameter. Der Einfluss unterschiedlicher Edukte und Vorgehensweisen bei der Synthese auf die Struktur der Geopolymere lässt sich exemplarisch an Abbildung 5.26 und 5.27 ablesen. Die chemische Zusammensetzung der K-Geopolymere, die mit bereits gelöstem SiO_2 (in Form der stark basischen Kaliumsilikat-Lösung Geosil) hergestellt wurden, ist konstant. Sie weisen allerdings ein etwas geringeres Si/Al-Verhältnis (Si/Al = 1,8 statt 2,5) als das Geopolymer, welches mit dem festen, pulverförmigen Kieselgel hergestellt wurde, auf. Damit einhergehend sind etwas längere T–O-Bindungen sowie eine etwas höhere

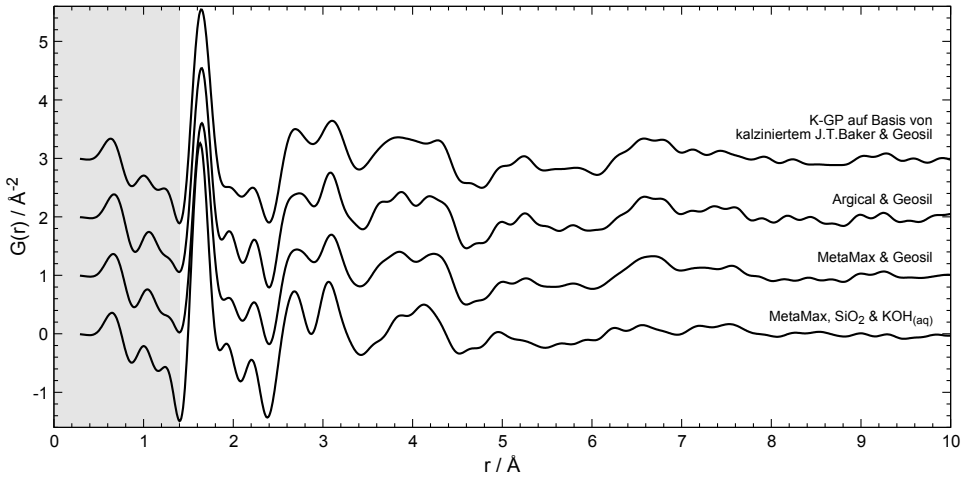


Abbildung 5.26: Paarverteilungsfunktionen von diversen bei Raumtemperatur ausgehärteten K-Geopolymeren auf Basis unterschiedlicher Metakaoline und der Kaliumsilikat-Lösung Geosil bzw. auf Basis von Metakaolin, Kieselgel und einer wässrigen KOH-Lösung (DESY-Daten).

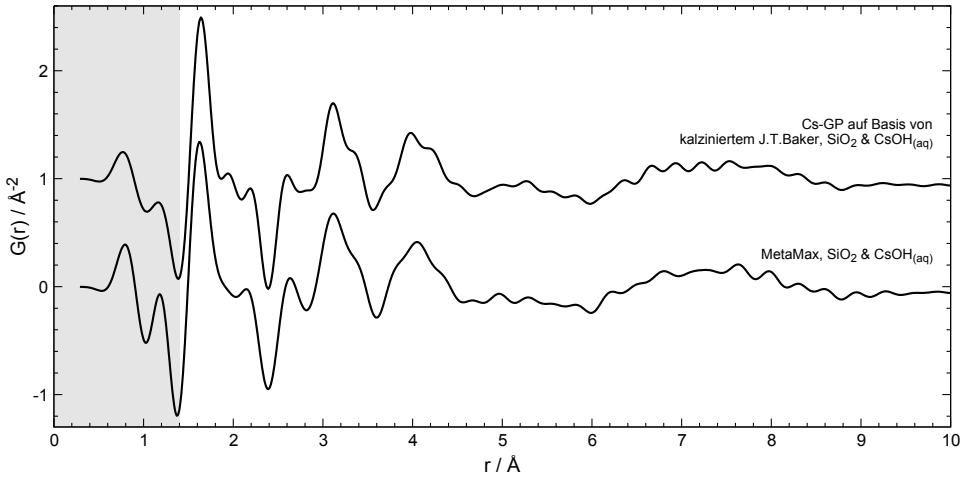


Abbildung 5.27: Paarverteilungsfunktionen von zwei bei Raumtemperatur ausgehärteten Cs-Geopolymeren auf Basis von MetaMax bzw. kalziniertem J.T.Baker (DESY-Daten).

Breite des korrespondierenden Peaks – entsprechend einer höheren Streuung der Werte – zu beobachten. Sonstige Unterschiede zwischen den Datensätzen sind eher gering und schwer zu interpretieren. Die Wahl des Metakaolins hat somit offenbar keinen gravierenden Einfluss auf die Paarverteilungsfunktionen bzw. die interatomaren Abstände. Ähnliches lässt sich auch für die beiden chemisch gleichen Cs-Geopolymere aus Abbildung 5.27 feststellen.

Die Paarverteilungsfunktionen von MetaMax-basierten Geopolymeren mit gemischten Kationenbesetzungen sind in Abbildung 5.28 und Abbildung 5.29 dargestellt. Sie zeigen einen stetigen Übergang zwischen den Daten der Mischreihenendglieder. In Abbildung 5.30 sind des Weiteren die Paarverteilungsfunktionen von Geopolymeren der (Ca, Sr)-Mischreihe und damit von Geopolymeren mit zweiwertigen Erdalkali-Kationen dargestellt. Im Gegensatz zu den Geopolymeren mit Alkali-Kationen zeigen die Röntgendiffraktogramme der Sr enthaltenden Geopolymere Bragg-Peaks und die Paarverteilungsfunktionen ebenfalls eine entsprechende Fernordnung. Ursächlich hierfür ist die Bildung von kristallinem $SrCO_3$ infolge atmosphärischer Karbonisation (siehe auch [15, 186]). Demnach wird Sr nicht unmittelbar in das Alumosilikat-Netzwerk der Geopolymere integriert, sondern vielmehr in Form einer schwerlöslichen Sekundärphase eingeschlossen. Entsprechende Untersuchungen zum Auslaugverhalten ähnlicher Materialien ergaben ein vielversprechendes Rückhaltevermögen für das Sr [15, 37, 43, 186].

Thermische Behandlungen der MetaMax-basierten Geopolymere mit Alkali-Kationen führten in unterschiedlichem Maß zur Bildung kristalliner Phasen, die sich meist der Analcim-Gruppe zuordnen lassen. Eine Ausnahme stellt allerdings das Na-Geopolymer dar, welches röntgenamorph blieb und dessen Ordnung sich lediglich im Bereich bis etwa 10 Å geringfügig erhöhte (siehe Abbildung 5.31 (a)). Dagegen zeigen die übrigen Geopolymere mit K, Rb oder Cs nach einer thermischen Behandlung eine Fernordnung über 30 Å hinaus (Abbildung 5.31 (b)–(d)), welche mit Bragg-Reflexen in den Röntgendiffraktogrammen korrespondiert. Beim Cs-Geopolymer

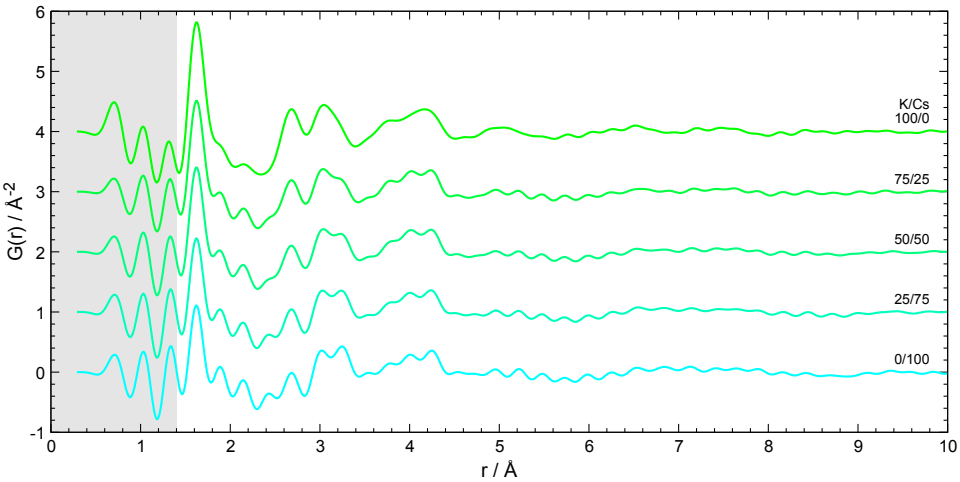


Abbildung 5.28: Paarverteilungsfunktionen diverser bei Raumtemperatur ausgehärteter MetaMax-basierter (K, Cs)-Geopolymere (ESRF-Daten).

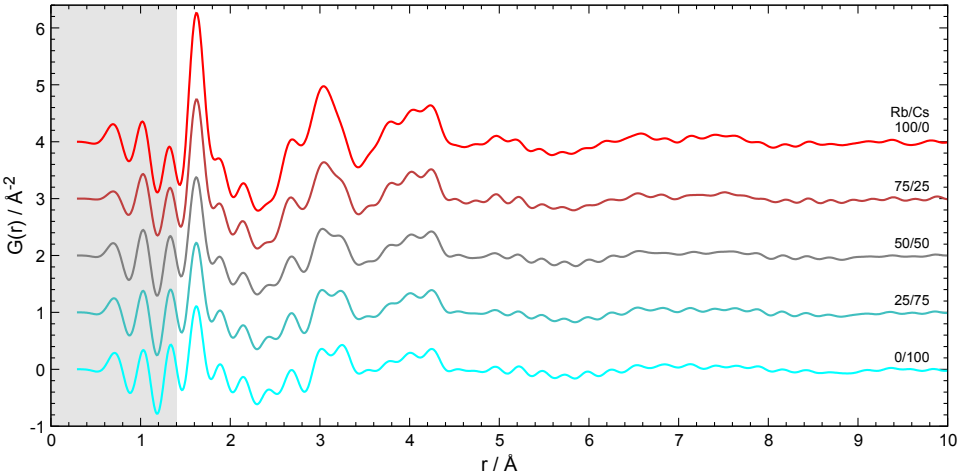


Abbildung 5.29: Paarverteilungsfunktionen diverser bei Raumtemperatur ausgehärteter MetaMax-basierter (Rb, Cs)-Geopolymere (ESRF-Daten).

ist eine solche Fernordnung sogar bereits nach einer thermischen Behandlung bei 150 °C zu erkennen. Die Ausprägung der Signale im Bereich > 6 Å hängt einerseits von der Kristallinität des Materials, andererseits aber auch von den Streueigenschaften der enthaltenen Elemente ab, da schwerere Elemente (mit mehr Elektronen) Röntgenstrahlung stärker streuen.

Den stärksten Effekt hatte eine thermische Behandlung über 3 h bei 1150 °C. Hierdurch bildeten sich wahrscheinlich wegen des Si/Al-Verhältnisses von 2,5 in den meisten Fällen Phasengemische anstelle von Reinphasen aus, da die Vertreter der Analcim-Gruppe (z. B. Leucit $KAlSi_2O_6$ oder Pollucit $CsAlSi_2O_6$, vgl. Anhang C) idealerweise ein Si/Al-Verhältnis von 2,0 besitzen. Qualitative Phasenanalysen anhand der Diffraktogramme ergaben für das K- sowie für das Rb-Geopolymer überwiegende Phasenanteile mit tetragonaler Leucit-Struktur (Raumgruppe $I\,4_1/a$), während die Reflexe im Diffraktogramm des Cs-Geopolymers überwiegend mit einer kubischen Pollucit-Struktur (Raumgruppe $I\,a\,\bar{3}\,d$) übereinstimmten. Die nicht Leucit oder Pollucit zuzuordnenden Reflexe korrespondierten im Fall des Rb- und Cs-Geopolymers mit denen eines Feldspatoids, während die Fremdphase im thermisch behandelten K-Geopolymer nicht identifiziert werden konnte. Fits der Paarverteilungsfunktionen sowie die daraus resultierende Quantifizierung der Phasen sind in Anhang G wiedergegeben.

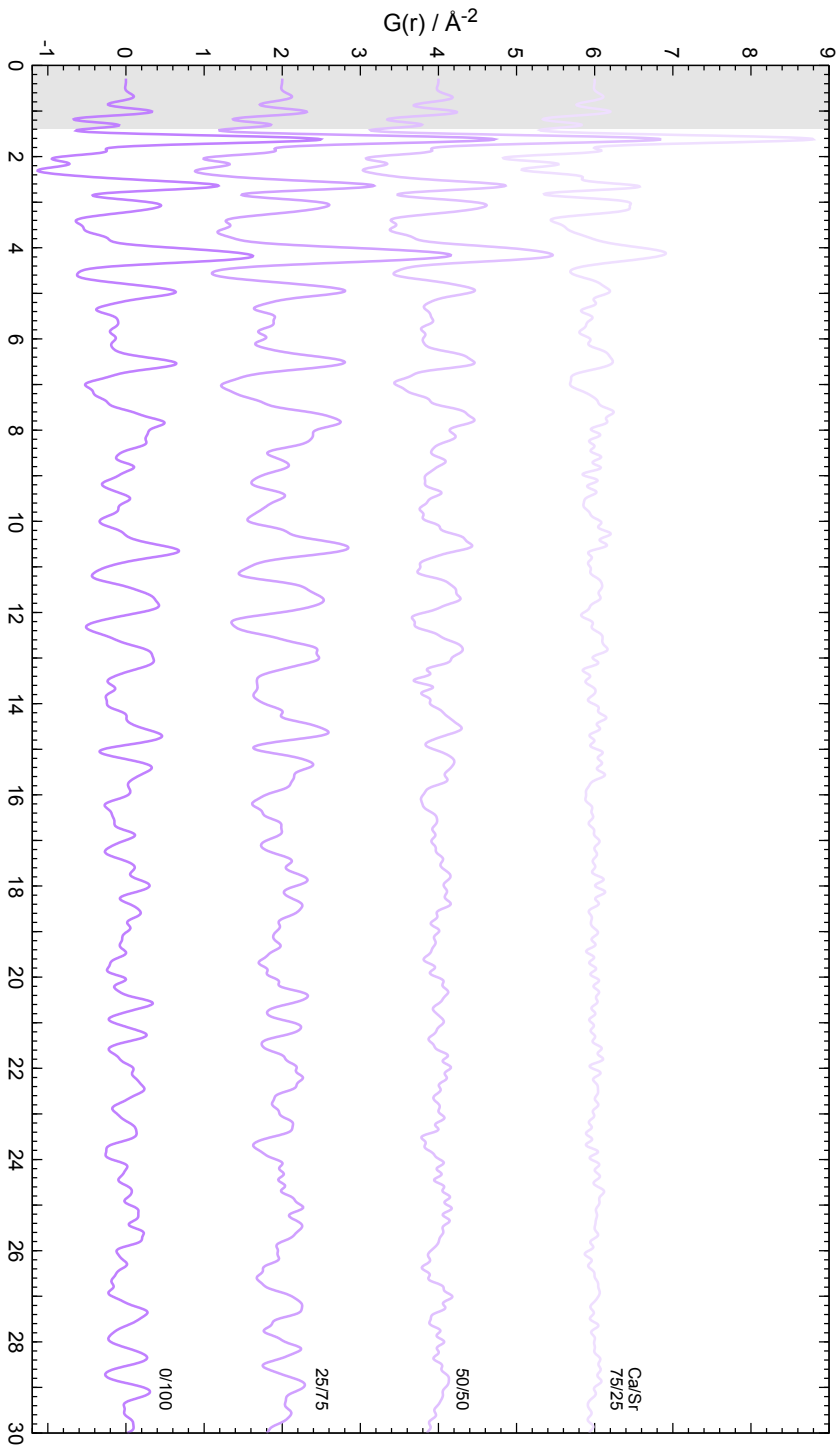


Abbildung 5.30: Paarverteilungsfunktionen diverser bei Raumtemperatur ausgehärteter MetaMax-basierter (Ca, Sr)-Geopolymere (ESRF-Daten).

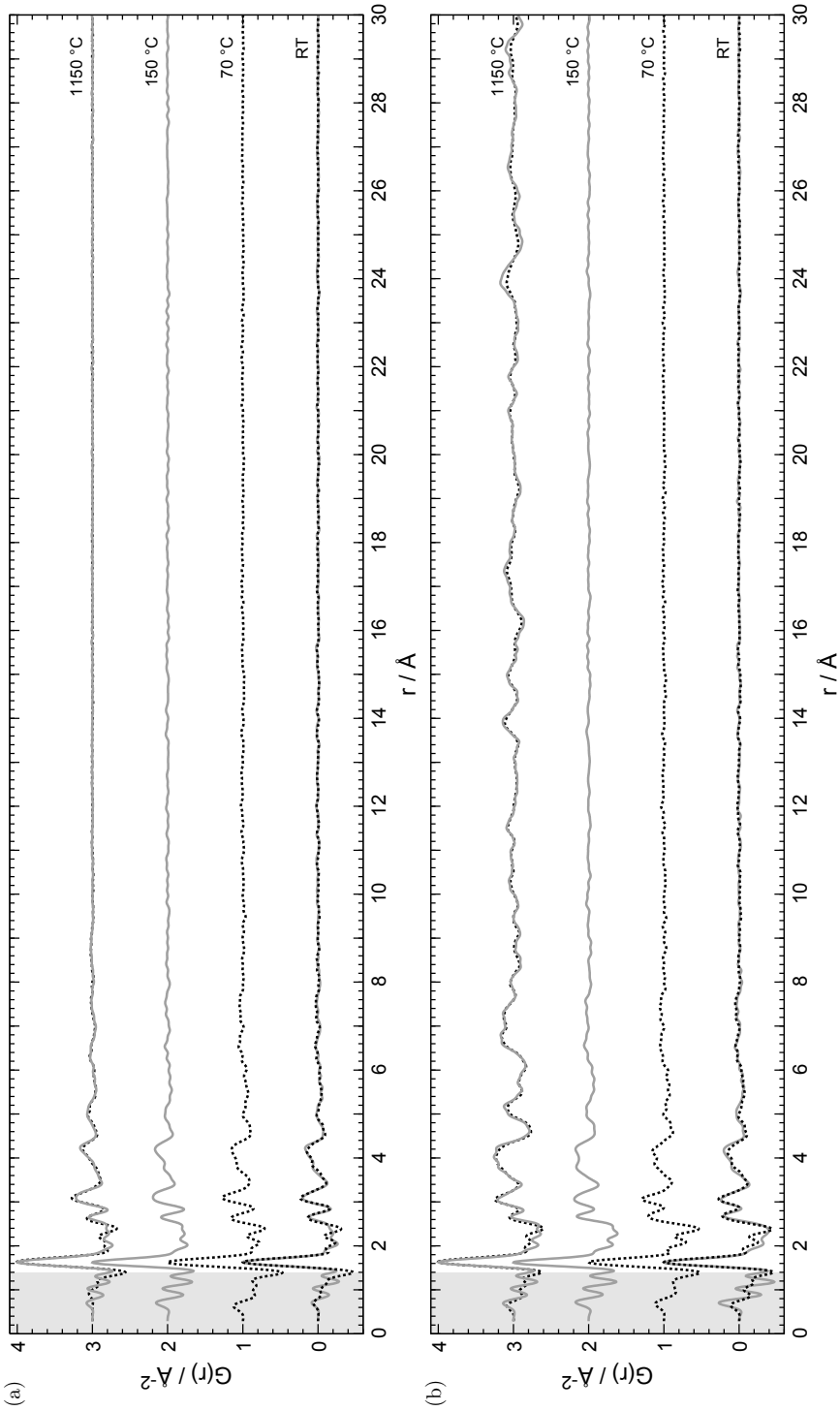


Abbildung 5.31: Einfluss thermischer Behandlungen auf die Paarverteilungsfunktionen von MetaMax-basierten Geopolymeren mit verschiedenen Kationen: (a) Na-Geopolymere, (b) K-Geopolymere, ... (Fortsetzung auf der nächsten Seite.)

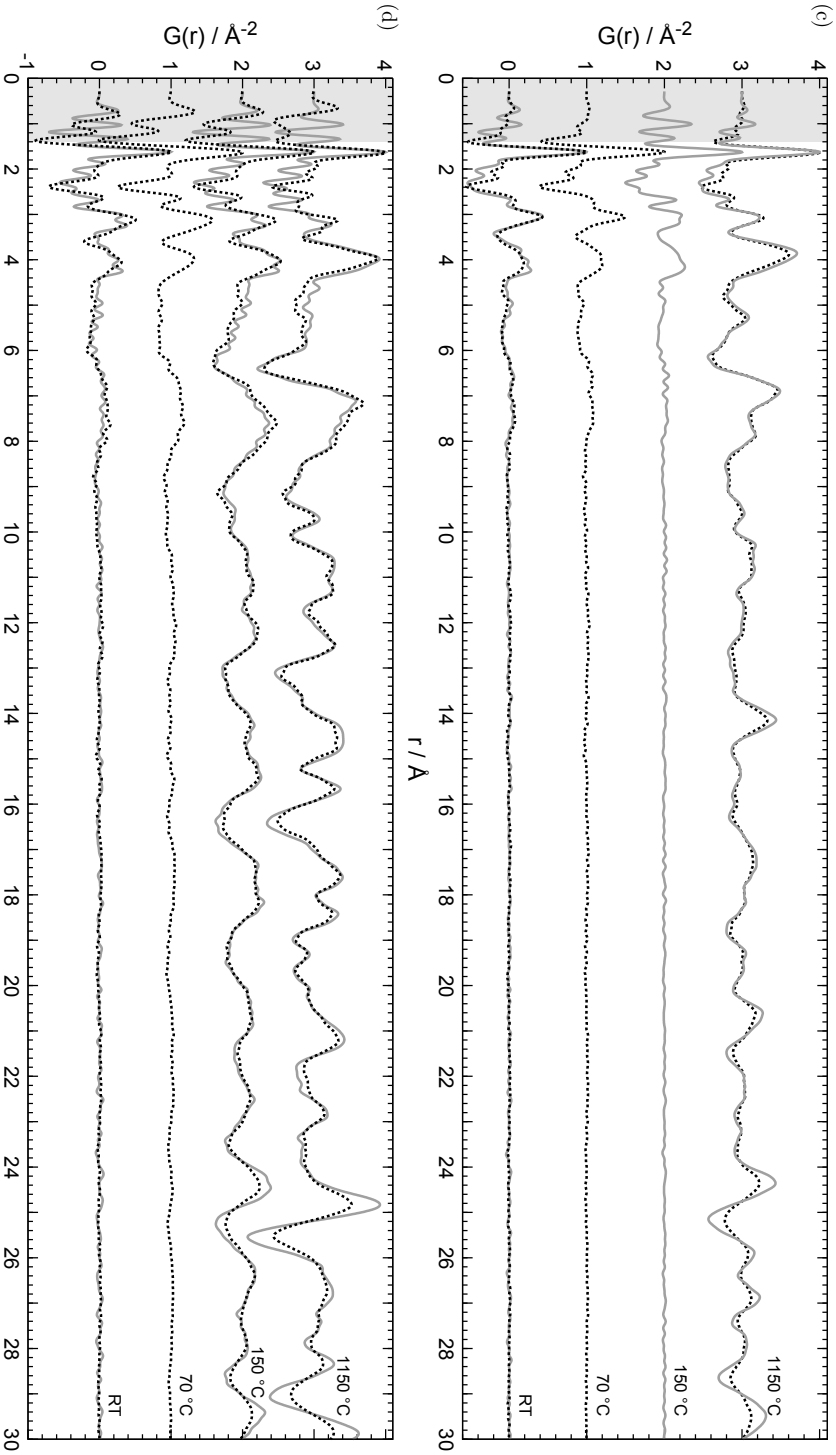


Abbildung 5.31: (Fortsetzung) ... (c) Rb-Geopolymere, (d) Cs-Geopolymere.

Fazit. Abschließend ist Folgendes festzuhalten:

- Die Paarverteilungsfunktionen der nicht-kristallinen Geopolymere ähneln sich unabhängig von der Art der im Alumosilikat-Netzwerk integrierten Kationen stark und lassen sich auf Basis eines gemeinsamen Strukturmodells (hier ausgehend von Leucit) beschreiben.
- Die nicht-kristallinen Geopolymere lassen sich als Materialien bestehend aus Nanopartikeln mit Durchmessern zwischen 8 Å und 10 Å beschreiben.
- Obwohl thermische Behandlungen bei den Cs-Geopolymeren vor allem zur Bildung von Pollucit mit kubischer Symmetrie führten, ließ sich die Paarverteilungsfunktion der thermisch nicht behandelten, amorphen Probe besser auf Basis des Leucit-Strukturmodells mit geringerer Symmetrie und verengten intrastrukturellen Kanälen beschreiben. Die auf eine kurze Längenskala begrenzte strukturelle Ordnung der Geopolymere scheint demnach zu einem partiellen Kollaps des Alumosilikat-Netzwerks zu führen.
- Sr^{2+}-Ionen werden nicht wie die Alkali-Kationen ionisch ins Netzwerk integriert, sondern bilden unter Einfluss von atmosphärischem CO_2 kristallines $SrCO_3$. Im Gegensatz dazu wird allerdings kein $CaCO_3$ oder Ähnliches beobachtet.
- Thermische Behandlungen führen nicht immer zu einer Kristallisation der Geopolymere, erhöhen jedoch die Fernordnung und vergrößern somit die geordneten Bereiche. Bei einer Kristallisation bildeten sich hier meist Phasengemische mit überwiegenden Anteilen von Zeolithen der Analcim-Gruppe.

5.2.3. Spektroskopische Untersuchungen der Nahordnung

Photolumineszenz

Die Photolumineszenz-Spektroskopie wird vorrangig zur Charakterisierung der elektronischen Struktur von Halbleitern und Isolatoren verwendet, indem sowohl intrinsische als auch durch optisch aktive Defekte bedingte elektronische Übergängen untersucht werden. Hier diente diese Methode jedoch in erster Linie dazu einen geeigneten Laser für die Raman-Spektroskopie auszuwählen, bei dem die Photolumineszenz möglichst gering ausfällt und daher ein minimaler Untergrund zu erwarten ist. Abbildung 5.32 zeigt dementsprechend die Photolumineszenz-Spektren ausgewählter Geopolymere. Im Prinzip sind drei verschiedene Kurvenverläufe zu beobachten:

1. Das K-Geopolymer auf Basis des Metakaolins Argical sowie der Kaliumsilikat-Lösung Geosil zeigt eine breite, glockenförmige Kurve mit einem Maximum bei etwa 2,03 eV.
2. Beim Cs-Geopolymer auf Basis des kalzinierten Kaolins J.T.Baker ist in erster Näherung ebenfalls ein breiter, glockenförmiger, jedoch sehr viel flacherer Kurvenverlauf zu beobachten mit einem kleinen, deutlich schmaleren Peak auf der höherenergetischen Flanke. Das Maximum des breiten Signals ist bei 1,55 eV zu finden, während das zweite Maximum

bei etwa 1,79 eV liegt. Generell ist die Lumineszenz jedoch rund eine Größenordnung schwächer ausgeprägt als bei allen anderen hier gezeigten Spektren.

3. Die übrigen fünf Kurven, die alle zu Geopolymeren auf Basis des Metakaolins MetaMax gehören, zeigen wie schon das Cs-Geopolymer auf Basis des kalzinierten Kaolins J.T.Baker eine breite Glockenkurve, die von einem zweiten schmaleren Signal überlagert wird. Dieses zweite Signal mit einem Maximum bei 1,79 eV ist hier jedoch stärker ausgeprägt als im Spektrum des oben genannten Cs-Geopolymers auf Basis des kalzinierten Kaolins J.T.Baker und überragt das erste, dessen Maximum bei 1,55 eV liegt. Die Asymmetrie des zweiten Signals weist auf die Präsenz weiterer Signale in dem Energiebereich zwischen den beiden Maxima hin. Anzahl und Lokalisation dieser Signale sind jedoch nicht eindeutig zu bestimmen.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass die Halbwertsbreiten der breiten Hauptsignale für alle Geopolymere etwa gleich sind. Auch ist in den Spektren aller Geopolymer-Proben ein „Knick“ bei 1,60 eV zu erkennen, der insbesondere in den Spektren höherer Intensität hervorsticht.

Der Vergleich der Wellenlängen bzw. Energien verschiedener Lasertypen mit den Spektren aus Abbildung 5.32 zeigt, dass für das Argical-Geosil-basierte Geopolymer ein He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge λ von 633 nm ($\hat{=}\, E = 1{,}96$ eV) ungeeignet ist, da in diesem Energiebereich die Photolumineszenz nahezu maximal und deshalb mit einem starken Untergrundsignal zu rechnen ist. Ein Halbleiter-Laser mit $\lambda = 784$ nm ($\hat{=}\, E = 1{,}58$ eV) ist hingegen deutlich geeigneter und ist auch gegenüber dem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser mit $\lambda = 532$ nm ($\hat{=}\, E = 2{,}33$ eV) vorzuziehen.

Für die übrigen hier untersuchten Geopolymere sind sowohl mittels des Nd:YAG-Lasers ($\lambda = 532$ nm) als auch mittels des He-Ne-Lasers ($\lambda = 633$ nm) ähnlich gute Ergebnisse zu erwarten. Der Halbleiter-Laser ($\lambda = 784$ nm) erscheint jedoch eher ungeeignet.

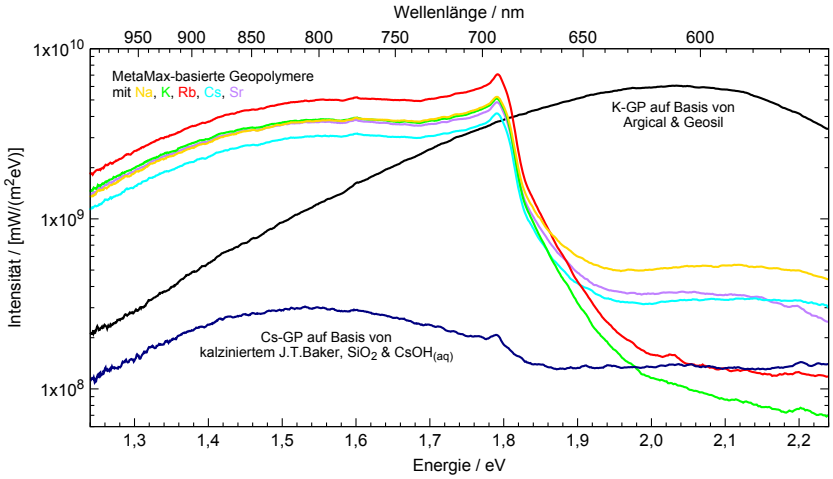


Abbildung 5.32: Photolumineszenz-Spektren ausgewählter Geopolymer-Proben.

Raman-Spektren

Generell wurden bisher nur sehr wenige Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Nahordnung in Geopolymeren veröffentlicht. Die vorhandenen Studien konzentrieren sich zudem auf flugaschebasierte Geopolymere. Im Gegensatz dazu werden hier die Raman-Spektren metakaolinbasierter Geopolymere hinsichtlich der strukturellen Nahordnung analysiert. Dabei wird zur Interpretation der Raman-Banden auf Untersuchungsergebnisse von Zeolithen und Alumosilikatgläsern mit einer erwartungsgemäß ähnlichen strukturellen Nahordnung zurückgegriffen. Die Spektren der Gläser stellen sich in der Regel als Einhüllende entsprechender Zeolith-Spektren bzw. als eine Version der Spektren mit stark verbreiterten Banden dar [79, 80].

Ein grundlegendes Problem der Geopolymere, das auch bei Zeolithen beobachtet wird, ist die ausgeprägte Photolumineszenz bzw. Fluoreszenz, die ein hohes Untergrundsignal hervorruft und so das verhältnismäßig schwache Signal der Raman-Streuung verbirgt [75, 79]. Dieser Effekt konnte schon bei den Raman-Spektren der Aluminiumsilikat-Edukte beobachtet werden (Kapitel 5.1.3). Zur Untersuchung, inwieweit sich die Fluoreszenz durch Verwendung einer anderen Wellenlänge bei den Messungen reduzieren lässt, wurden Raman-Spektren mit unterschiedlichen Lasern aufgenommen. Zudem wurde die Photolumineszenz direkt, in Abhängigkeit von der Wellenlänge des anregenden Lasers gemessen (siehe Kapitel 5.2.3).

Die Raman-Spektren verschiedener Geopolymere auf Basis des Metakaolins MetaMax wurden zum einen mit $\lambda = 633\,\mathrm{nm}$ und zum anderen mit $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ gemessen. Entsprechende Ergebnisse sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Obwohl in den Photolumineszenz-Messungen für beide Wellenlängen ähnliche Intensitäten zu beobachten waren, steigt der Untergrund bei den Messungen, die mit $\lambda = 633\,\mathrm{nm}$ durchgeführt wurden, zu höheren Raman-Verschiebungen hin stark an, während die Fluoreszenz bei $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ nahezu vollständig unterdrückt zu sein scheint. Daneben sind in beiden Fällen vor allem die Raman-Banden von Anatas TiO_2 zu beobachten, die keinerlei Informationen zur Nahordnung im eigentlichen Geopolymer liefern. Sie zeigen sich bei etwa $143\,\mathrm{cm}^{-1}$, $197\,\mathrm{cm}^{-1}$, $396\,\mathrm{cm}^{-1}$, $515\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $638\,\mathrm{cm}^{-1}$ [181]. Zusätzliche Raman-Banden heben sich im Bereich zwischen $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $1100\,\mathrm{cm}^{-1}$, beim Sr-Geopolymer auch bei etwa $180\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $700\,\mathrm{cm}^{-1}$, vom Untergrund ab.

In Abhängigkeit von der Kationenart variieren sowohl die Anzahl der zusätzlichen Signale als auch deren Position und Ausprägung, was wiederum die Vermutung nahelegt, dass es sich um Schwingungen mit Beteiligung der Kationen handelt. Gegen diese Annahme spricht allerdings, dass in Zeolithen die Streckschwingungen von Kationen gegenüber dem Alumosilikat-Gerüst nur im Bereich niedriger Wellenzahlen bei etwa $50\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $250\,\mathrm{cm}^{-1}$ auftreten [75]. Dabei resultieren die verhältnismäßig niedrigen Wellenzahlen aus den schwächeren Bindungen und höheren Atommassen im Vergleich zu den Si–O- und Al–O-Bindungen [75, 81]. Somit ist es unwahrscheinlich, dass die Signale im Bereich zwischen $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $1100\,\mathrm{cm}^{-1}$ Schwingungen mit unmittelbarer Beteiligung der Kationen zuzuordnen sind. Auf der anderen Seite sind Streckschwingungen der Sr^{2+}-Ionen gegenüber dem Alumosilikat-Gerüst durchaus eine plausible Erklärung für das Signal bei rund $180\,\mathrm{cm}^{-1}$ im Raman-Spektrum des Sr-Geopolymers.

Der Bereich zwischen $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $1200\,\mathrm{cm}^{-1}$ wird bei Zeolithen wiederum üblicherweise den asymmetrischen Streckschwingungen von T–O–T- und O–T–O-Gruppen zugeordnet, was

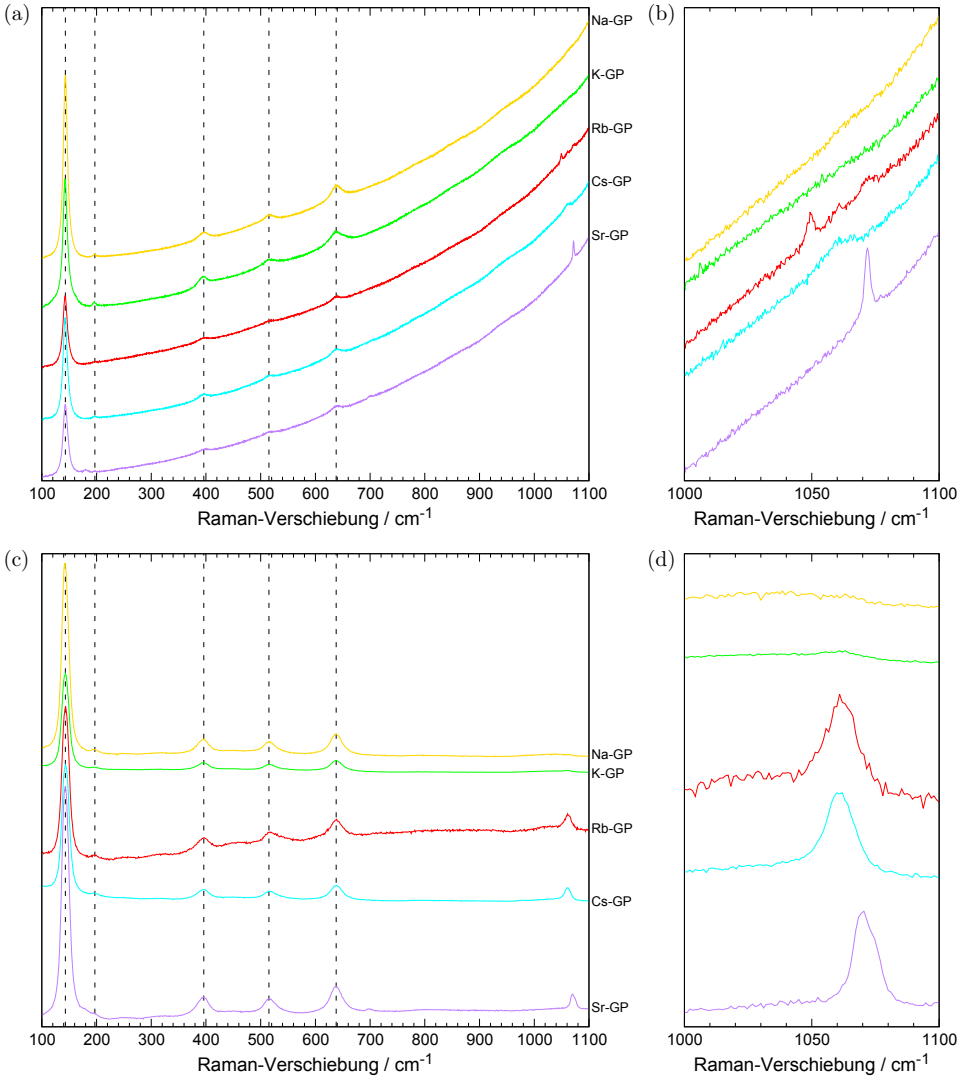


Abbildung 5.33: Raman-Spektren (Rohdaten) der MetaMax-basierten Geopolymere: (a) Messungen mittels eines He-Ne-Lasers mit $\lambda = 633\,\mathrm{nm}$ im Wellenzahlbereich $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1100\,\mathrm{cm}^{-1}$ bzw. (b) $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1100\,\mathrm{cm}^{-1}$; (c) Messungen mittels eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers mit $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ im Wellenzahlbereich $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1100\,\mathrm{cm}^{-1}$ bzw. (d) $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1100\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die gestrichelten Linien markieren die Raman-Banden von Anatas [181].

die Signale in Abbildung 5.33 (b) und (d) erklären würde [75]. Andererseits ist es unlogisch, dass hier nur die Geopolymere mit Sr, Cs und Rb Raman-Banden zeigen, während sich beim Na- sowie beim K-Geopolymer keine Signale vom Untergrund abheben. Generell ist von T–O–T- und O–T–O-Gruppen und deren Schwingungen in allen Geopolymeren auszugehen. Aus diesem Grund ist eine entsprechende Interpretation der Signale fragwürdig und es bleibt ungeklärt, welche Bedeutung die hier beobachteten Raman-Banden letztlich haben. Warum zudem beim Rb-Geopolymer in Abbildung 5.33 (b) drei separate Signale zu beobachten sind, in Abbildung 5.33 (d) dagegen nur ein einzelnes, breiteres Signal und warum das Sr-Geopolymer für die zwei verschiedenen Anregungsfrequenzen bzw. -wellenlängen unterschiedlich breite Signale mit unterschiedlichen Maximalagen zeigt, ist ebenfalls unklar.

Das im Raman-Spektrum des Sr-Geopolymers zu beobachtende Signal bei etwa $700\,\mathrm{cm}^{-1}$ liegt am Anfang eines Bereichs, in dem bei Zeolithen üblicherweise die symmetrischen Streckschwingungen oben genannter T–O–T- und O–T–O-Gruppen zu beobachten sind [75]. Da allerdings die übrigen Geopolymere in Abbildung 5.33 kein Signal an ähnlicher Stelle aufweisen, ist eine solche Zuordnung des Signals nicht verlässlich. Wahrscheinlicher ist, dass die Raman-Banden, die nicht in allen Geopolymeren in ähnlicher Weise zu beobachten sind, auf individuelle Besonderheiten der Proben zurückzuführen sind.

Ebenso wie die MetaMax-basierten Geopolymere zeigt auch das Argical-basierte Geopolymer in Abbildung 5.34 vor allem die Banden von Anatas TiO_2. Das Mineral, welches im Edukt Argical – wie auch bei MetaMax – nur einen Massenanteil von knapp 2 % ausmacht (siehe Kapitel 5.1.1), ist für die Raman-Banden bei $144\,\mathrm{cm}^{-1}$, $197\,\mathrm{cm}^{-1}$, $396\,\mathrm{cm}^{-1}$, $515\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $638\,\mathrm{cm}^{-1}$ verantwortlich [181]. Daneben lassen sich breite Signale bei etwa $255\,\mathrm{cm}^{-1}$, $315\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $465\,\mathrm{cm}^{-1}$, zwischen rund $700\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $940\,\mathrm{cm}^{-1}$ sowie bei $1040\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1060\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachten. Davon heben sich allerdings nur die Signale um $465\,\mathrm{cm}^{-1}$ und bei $1040\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1060\,\mathrm{cm}^{-1}$ auch im mit $\lambda = 633\,\mathrm{nm}$ aufgenommenen Raman-Spektrum vom Untergrund ab. Sämtliche dieser Signale sind wahrscheinlich verschiedenen Biege- und Streckschwingungen im Alumosilikat-Gerüst, genauer gesagt innerhalb von sowie zwischen SiO_4- und AlO_4-Tetraedern, zuzuordnen [75]. Neue Erkenntnisse zur Geopolymer-Struktur ergeben sich daraus allerdings nicht, da sich Aussagen über die Größe der aus den Tetraedern gebildeten Ringe innerhalb des Alumosilikat-Gerüsts kaum sinnvoll machen lassen. Hierfür fallen die Gemeinsamkeiten zwischen den Raman-Spektren des Geopolymers hier und den Spektren verschiedener Zeolithe aus Arbeiten von beispielsweise Dutta *et al.* oder Matson *et al.* zu gering aus [79, 80]. AlO_6-Oktaeder, welche in Kaolinit Raman-Banden bei $144\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ hervorrufen (siehe Kapitel 5.1.3), können wegen der an den gleichen Position befindlichen Raman-Banden von Anatas weder als Teil der Geopolymer-Struktur bestätigt noch ausgeschlossen werden.

Im Widerspruch zu den Ergebnissen der Photolumineszenz-Messungen, welche einen niedrigeren Untergrund im Fall des mit $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ aufgenommenen Raman-Spektrums erwarten ließen, ist hier das Gegenteil zu beobachten. Ein Grund hierfür ist nicht ersichtlich, doch vielleicht lassen sich aus dieser Beobachtung in Kombination mit anderen Untersuchungsergebnissen neue Erkenntnisse gewinnen.

Die in Abbildung 5.35 gezeigten Raman-Spektren eines Cs-Geopolymers auf Basis des kalzi-

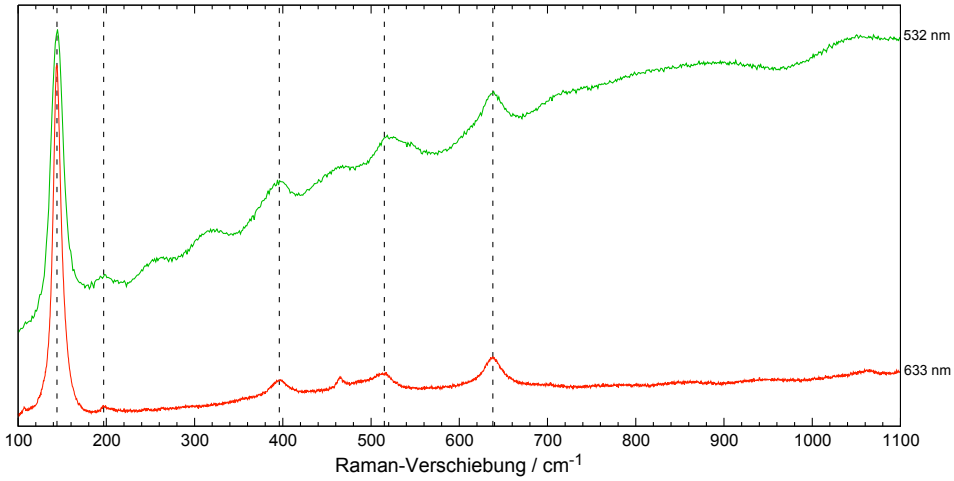


Abbildung 5.34: Raman-Spektren (Rohdaten) eines K-Geopolymers auf Basis des Metakaolins Argical und der Kaliumsilikat-Lösung Geosil. Die Messungen erfolgten unter Verwendung von zwei verschiedenen Wellenlängen zur Schwingungsanregung. Raman-Banden von Anatas sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

nierten Kaolins J.T.Baker weisen ein erstes markantes Signal bei etwa 238 cm^{-1} auf, welches womöglich der Schwingung zwischen Cs^{+}-Ionen und dem Alumosilikat-Gerüst zugeschrieben werden kann [75, 81]. Für die extrem schmalen Peaks im Bereich zwischen 100 cm^{-1} und 200 cm^{-1} gibt es bislang keine schlüssige Erklärung.

Währenddessen zeigen die breiten, sich im gesamten Bereich von 340 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} überlagernden Signale ein absolutes Maximum bei 425 cm^{-1} wie es bei ferrieritähnlichen Strukturen mit 5er-, 6er-, 8er- und 10er-Ringen zu beobachten ist [75, 79]. Die das Maximum umgebenden Signalbeiträge weisen auf zusätzliche 4er- und eventuell 12er-Ringe hin [79]. Insgesamt sprechen die verschiedenen, unterscheidbaren Signale über den gesamten für Biegeschwingungen in Zeolithen typischen Bereich für eine Vielfalt unterschiedlicher Ringstrukturen im Geopolymer.

Ein weiterer Bereich sich überlagernder Raman-Banden liegt zwischen 1000 cm^{-1} und 1200 cm^{-1}, wo sowohl im Fall von Zeolithen als auch bei alumosilikatischen Gläsern asymmetrische Streckschwingungen zu beobachten sind [75]. Hierbei sind die Al–O-Streckschwingungen wegen etwas längerer Bindungen und niedrigerer Kraftkonstanten im Vergleich zu Si–O-Bindungen bei niedrigeren Wellenzahlen zu erwarten [75]. Weitere strukturelle Aussagen sind anhand dieser Schwingungen allerdings nicht möglich.

Symmetrische Streckschwingungen, deren Raman-Banden im Bereich von 700 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} zu erwarten wären, sind beim vorliegenden Geopolymer nur schwach ausgeprägt. Ähnliches kann jedoch auch bei den Zeolithen und Gläsern, deren Spektren zum Vergleich hinzugezogen wurden, beobachtet werden [79, 80].

Zur potenziellen Identifikation von Raman-Banden, die allen Geopolymeren gemeinsam sind, sind in Abbildung 5.36 die Raman-Spektren verschiedener Geopolymere einander gegenübergestellt. Verglichen werden zum einen Geopolymere auf Basis desselben Metakaolins mit

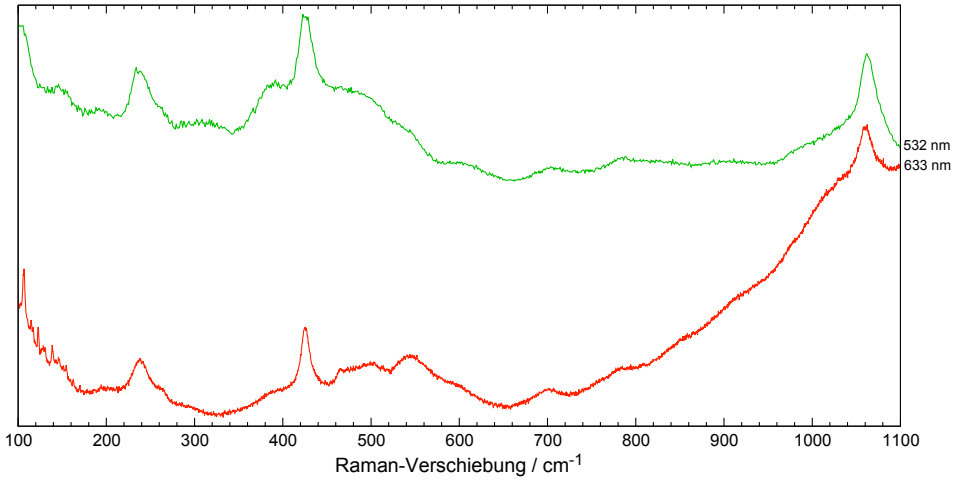


Abbildung 5.35: Raman-Spektren (Rohdaten) eines Cs-Geopolymers auf Basis des kalzinierten Kaolins J.T.Baker, Kieselgels und einer wässrigen CsOH-Lösung. Die Messungen erfolgten unter Verwendung von zwei verschiedenen Wellenlängen zur Schwingungsanregung.

unterschiedlichen Kationen und zum anderen Geopolymere, die mit variierendem Metakaolin, aber alle mit der Kaliumsilikat-Lösung Geosil hergestellt wurden.

Betrachtet man alle Spektren zusammen, so lässt sich offenbar keine Raman-Bande finden, die für alle Metakaolin-basierten Geopolymere in gleicher Weise zu beobachten und somit als „geopolymertypisch“ anzusehen ist. Trotzdem stellt sich beispielsweise der Bereich zwischen $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ für drei der vier Geopolymere gleich dar. Obwohl die Bedeutung bzw. Herkunft der schmalen Peaks unklar bleibt, konnten sie in gleicher Weise bereits beim kalzinierten Kaolin J.T.Baker, beim synthetischen Metakaolin sowie bei Kieselgel beobachtet werden. Daher ist ein Zusammenhang zwischen diesen Signalen und den in die Geopolymer-Struktur integrierten Kationen unwahrscheinlich.

Dagegen liegt das Signal bei knapp $240\,\mathrm{cm}^{-1}$, das bei beiden Geopolymeren auf Basis des kalzinierten Kaolins J.T.Baker zu sehen ist, in dem Bereich, der üblicherweise den Schwingungen vergleichsweise schwerer Kationen gegenüber dem Alumosilikat-Gerüst zugeordnet wird [75, 81]. Da die Geopolymere jedoch unterschiedliche Kationen enthalten und die Raman-Bandenlagen unter anderem von der Masse der schwingenden Atome abhängen, ist es unlogisch diese Schwingungen trotzdem in beiden Fällen an gleicher Position beobachten zu können. Daher ist eine entsprechende Interpretation der Raman-Bande nicht haltbar. Allgemein für Geopolymere typisch scheint die Raman-Bande allerdings auch nicht zu sein, da die Geopolymere, die mit Argical oder dem synthetischen Metakaolin hergestellt wurden, sie nicht ebenfalls aufweisen. Stattdessen scheint sie eduktspezifisch zu sein und – im direkten Vergleich mit dem entsprechenden Raman-Spektrum des Edukts (siehe Kapitel 5.1.3) – auf einen Rest des Ausgangsmaterials nach der Geopolymer-Synthese hinzuweisen.

Eine weitere Gemeinsamkeit zwischen den Raman-Spektren der Geopolymere auf Basis des

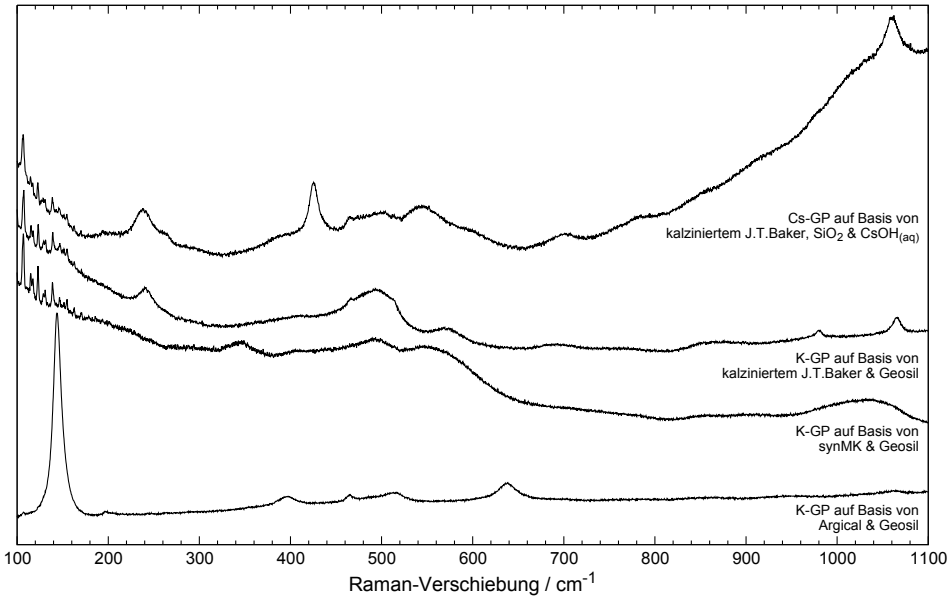


Abbildung 5.36: Raman-Spektren (Rohdaten) diverser Geopolymere: Die oberen beiden Spektren gehören zu Geopolymeren auf Basis des kalzinierten Kaolins J.T.Baker und wurden mit verschiedenen Kationen synthetisiert; die unteren drei Spektren gehören zu Geopolymeren, die mit der Kaliumsilikat-Lösung Geosil und auf Basis variierender Metakaoline hergestellt wurden.

kalzinierten Kaolins J.T.Baker ist die Raman-Bande bei etwa $465\,\mathrm{cm}^{-1}$, die verhältnismäßig schwach, aber schmal ausfällt und in ähnlicher Weise auch im Argical-Geosil-basierten Geopolymer zu beobachten ist. Zudem ist sie im Raman-Spektrum des einen Edukts, nämlich des kalzinierten Kaolins J.T.Baker, nicht jedoch bei Argical zu beobachten. Somit ist sie vermutlich nicht allein auf das Edukt zurückzuführen, kann aber ebenso wenig als geopolymertypisch betrachtet werden, da sie beim Geopolymer auf Basis des synthetischen Metakaolins nicht erkennbar ist.

Im Bereich um etwa $500\,\mathrm{cm}^{-1}$, das heißt im Bereich der Biegeschwingungen vom Alumosilikat-Gerüst, zeigen die oberen drei Raman-Spektren aus Abbildung 5.36 ein lokales Maximum. Das dazugehörige Signal ist jedoch breit und wird von mehreren ähnlich breiten Signalen überlagert, so dass es schwierig ist, den diagnostischen Wert dieses Signal zu beurteilen.

Ebenso schwierig zu interpretieren ist das verhältnismäßig schmale, gut definierte Signal bei etwa $1060\,\mathrm{cm}^{-1}$, das beide auf dem kalzinierten Kaolin J.T.Baker basierenden Geopolymere aufweisen. Es liegt im Bereich der asymmetrischen Streckschwingungen des Alumosilikat-Gerüsts und lässt sich beim Edukt nicht in gleicher Weise beobachten, so dass es offenbar charakteristisch für das Produkt der Geopolymer-Synthese ist. Das Argical-basierte Geopolymer zeigt an ähnlicher Stelle ein etwas schwächeres Signal und auch die MetaMax-basierten Geopolymere zeigten Raman-Banden in diesem Bereich. Rückschlüsse auf die Geopolymer-Struktur ergeben

sich daraus allerdings leider nicht. Es fehlen bis dato geeignete, systematische Untersuchungen, mit deren Hilfe sich die beobachteten Signale den zugrunde liegenden strukturellen Motiven eindeutig zuordnen lassen.

Fazit. Zusammengefasst sind die Raman-Spektren metakaolinbasierter Geopolymere (wellenlängenabhängig) oft stark von Photolumineszenz bzw. Fluoreszenz beeinflusst. Weist der zugrundeliegende Metakaolin zudem gewisse Mengen Anatas auf, so dominieren dessen Signale auch das Raman-Spektrum des daraus synthetisierten Geopolymers. Darüber hinaus lassen die Raman-Spektren der hier untersuchten Geopolymere folgende Aussagen hinsichtlich der Geopolymer-Struktur zu:

- Eine Variation der Kationenbesetzung bei ansonsten unveränderter chemischer Zusammensetzung führte bei den MetaMax-basierten Geopolymeren zu spektralen Unterschieden im Wellenzahlbereich zwischen $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $1100\,\mathrm{cm}^{-1}$ sowie beim Sr-Geopolymer zu zusätzlichen Signalen bei etwa $180\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $700\,\mathrm{cm}^{-1}$. Da die Streckschwingungen von Kationen gegenüber dem Alumosilikat-Gerüst – wie bei Zeolithen beobachtet [75] – nur im Wellenzahlbereich von etwa $50\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $250\,\mathrm{cm}^{-1}$ auftreten, erklärt dieser Schwingungstyp nur das Signal um $180\,\mathrm{cm}^{-1}$.

- Allgemein zeigen die metakaolinbasierten Geopolymere, deren Raman-Spektren nicht durch die Banden von Anatas bestimmt sind, Signale verschiedener Streck- und Biegeschwingungen innerhalb von sowie zwischen TO_4-Tetraedern. Sie sind vergleichbar mit den Schwingungen in Zeolithen und Alumosilikatgläsern, die eine prinzipiell ähnliche strukturelle Nahordnung besitzen. Konkrete Informationen zur Geopolymer-Struktur ergeben sich daraus jedoch meist nicht.

- Mehrere, sich voneinander abgrenzende Signale über den gesamten für Biegeschwingungen in zeolithähnlichen Alumosilikaten typischen Wellenzahlbereich deuten auf die Existenz unterschiedlicher Ringstrukturen im Geopolymer hin.

- Drei hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Eduktwahl variierende Geopolymere zeigen im Bereich zwischen $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ eine Reihe extrem schmaler Peaks, deren struktureller Hintergrund bisher noch unklar ist.

IR-Spektren

Hinweise auf die strukturelle Nahordnung eines Materials lassen sich nicht nur mittels Raman-Spektroskopie, sondern auch mittels IR-Spektroskopie gewinnen. Abbildung 5.37 zeigt entsprechend die IR-Spektren von fünf MetaMax-basierten Geopolymeren mit verschiedenen Kationen.

Grundsätzlich ähneln sich die hier gezeigten Spektren stark. Der Bereich hoher Wellenzahl wird durch einen breiten, asymmetrischen Peak zwischen $2700\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $3700\,\mathrm{cm}^{-1}$ mit einem Maximum bei etwa $3440\,\mathrm{cm}^{-1}$ dominiert. Schultern im Signalverlauf, die weitere Beiträge implizieren, sind bei $3240\,\mathrm{cm}^{-1}$, $2965\,\mathrm{cm}^{-1}$, $2925\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $2855\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu erkennen. Hierbei sind die Signale unterhalb von $3000\,\mathrm{cm}^{-1}$ schwächer ausgeprägt als die beiden Signale bei etwa

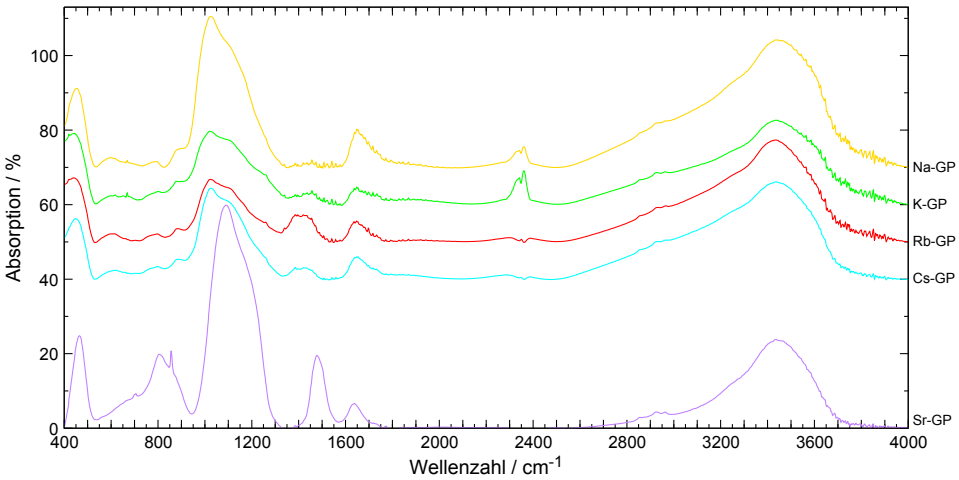


Abbildung 5.37: IR-Spektren MetaMax-basierter Geopolymere mit Na, K, Rb, Cs oder Sr.

3440 cm^{-1} und 3240 cm^{-1}, weisen jedoch eine deutlich geringere Breite auf, und damit auf eine geringere Varianz der zugrunde liegenden Schwingungen hin. Der große Bereich, über den sich das Summensignal erstreckt, sowie die Vielzahl der Signalbeiträge, verhindern eine reproduzierbare Dekonvolution des Signals in seine Einzelsignale durch Anpassen mehrerer, sich überlagernder Gauß-Lorentz-Funktionen (Pseudo-Voigt-Funktionen).

Ursächlich für die Absorption in diesem Wellenzahlbereich um 3440 cm^{-1} sind die Streckschwingungen von OH-Gruppen in strukturell variierender Umgebung [75, 76, 83, 188, 189]. Diese können Teil eines Wasser-Moleküls oder aber an das Alumosilikat-Netzwerk gebunden sein und sich entweder an der Oberfläche einzelner Partikel oder aber innerhalb der Struktur befinden. In allen drei Fällen wird die genaue Wellenzahl der Absorption durch die strukturelle Umgebung, das heißt durch die Art und Anordnung der Nachbaratome bestimmt, weshalb die Wellenzahl dieses Schwingungstyps stark variiert. Die Biegeschwingungen adsorbierter Wasser-Moleküle sind wiederum ursächlich für das Signal um 1640 cm^{-1}, welches ebenfalls eine leichte Asymmetrie aufweist [74, 76, 83, 86].

Weitere Peaks liegen bei 2360 cm^{-1} sowie 2335 cm^{-1} und werden von asymmetrischen Streckbewegungen des CO_2 aus der Luft hervorgerufen [74, 76]. Darüber hinaus sind die Signale zwischen 1300 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} wahrscheinlich der atmosphärischen Karbonisation nicht in die Struktur integrierter Alkali- bzw. Erdalkali-Kationen zuzuschreiben [61, 190, 191]. Dementsprechend korrespondieren die Banden mit symmetrischen Streckbewegungen der O–C–O-Bindungen im ${CO_3}^{2-}$-Ion [76, 83]. Diese Zuordnung des Signals erklärt auch, weshalb an dieser Stelle erste Unterschiede zwischen den Spektren der Alkali-Geopolymere und dem des Erdalkali-Geopolymers auftreten. Das Spektrum des Sr-Geopolymers zeigt ein deutlich schmaleres Signal als die Alkali-Geopolymere und ein Maximum bei etwa 1480 cm^{-1}. Dieses lässt sich auf das bereits mittels XRD identifizierte $SrCO_3$ in der Probe zurückführen. Währenddessen ist die Absorption der Alkali-Geopolymere in diesem Bereich schwächer ausgeprägt und lässt zwei

Maxima bei niedrigeren Wellenzahlen um 1385 cm^{-1} und 1440 cm^{-1} erkennen. Im Fall des Na-Geopolymers sind die Signale nur sehr schwach und deuten so auf eine nahezu vollständige Inkorporation des Na in die Geopolymer-Struktur hin.

Der Bereich niedriger Wellenzahlen unterhalb von etwa 1500 cm^{-1} wird als Fingerabdruck-Bereich (*fingerprint region*) bezeichnet [192] und beinhaltet Deformations- und Gitterschwingungen sowie Valenzschwingungen von Gruppen mit schweren Atomen. Mit Hilfe von Gauß-Lorentz-Funktionen (Pseudo-Voigt-Funktionen) konnte der Signalverlauf der einzelnen Spektren in diesem Bereich modelliert und so die verschiedenen Signalbeiträge voneinander separiert werden (siehe auch Anhang E). Beim Fitten zeigte sich, dass der Gauß-Anteil in den meisten Fällen stark überwiegt, was mit einer Normalverteilung der strukturellen Umgebung in amorphen Materialien erklärt werden kann.

Das stärkste Signal der Geopolymere ist um 1050 cm^{-1} lokalisiert. Es ist asymmetrisch und umfasst mehrere Beiträge. Im Fall des Sr-Geopolymers liegen die maximale Absorption bei 1090 cm^{-1} und eine Schulter bei 1190 cm^{-1}. Das Maximum in den Spektren der Alkali-Geopolymere ist in Richtung niedrigerer Werte verschoben und liegt bei etwa 1025 cm^{-1}. Auf der Seite höherer Wellenzahlen sind mehrere Schultern im Signalverlauf zu beobachten.

Grundsätzlich kann der Bereich von 950 cm^{-1} bis 1270 cm^{-1} der asymmetrischen Streckschwingung ν_{as} (ν_3, T_2 bzw. F_2) der O–T–O-Bindungen (mit T = Si, Al) innerhalb der Tetraeder zugeschrieben werden [75, 76, 191, 193, 194]. Dem überlagert ist der Bereich der externen asymmetrischen Streckschwingungen der T–O–Si-Bindungen zwischen den Tetraedern [75, 83, 86, 195].

Die große Breite des Signals repräsentiert einerseits die amorphe Struktur mit einer daraus resultierenden größeren Varianz der lokalen Ordnung und wird andererseits von der Vielzahl verschiedener Möglichkeiten hinsichtlich der Tetraeder-Verknüpfungen hervorgerufen. Die verschiedenen Spezies können kurz mit Si-$Q^n(m\mathrm{Al})$ beschrieben werden, wobei $n = 0, 1, 2, 3, 4$ angibt, mit wie vielen anderen Tetraedern der betrachtete SiO_4-Tetraeder verknüpft ist, und $m = 0, \ldots, n$ die Anzahl an Al-Nachbarn in der zweiten Koordinationssphäre bezeichnet. In mehreren Studien wurde hierbei ein Anstieg der Wellenzahl mit höherer Konnektivität der Tetraeder und höherem Si/Al-Verhältnis beobachtet [86, 193, 195]. Hinzu kommen die Signale der AlO_4-Tetraeder mit 0 bis 4 Verknüpfungen zu SiO_4-Tetraedern. Dass die Zentren zweier direkt benachbarter Tetraeder beide mit Al besetzt sind, ist entsprechend der Löwenstein-Regel unwahrscheinlich [36].

Wie viele Signalbeiträge unterschiedlichen Ursprungs sich letztlich im Bereich zwischen 950 cm^{-1} und 1270 cm^{-1} überlappen, lässt sich von den Messdaten nicht ablesen und auch dann wäre eine eindeutige Zuordnung der Signalbeiträge zu ihrem zugrunde liegenden Strukturelement kaum möglich. Wegen der großen Breite des Summensignals und seiner hohen Intensität lässt sich allerdings auch keine der Si-$Q^n(m\mathrm{Al})$- oder Al-$q^n(n\mathrm{Si})$-Spezies ausschließen.

Der sich anschließende Bereich zwischen 540 cm^{-1} und 920 cm^{-1} weist die größten Unterschiede im Vergleich der Spektren der Alkali-Geopolymere mit dem des Sr-Geopolymers auf und offenbart damit eine höhere Sensitivität hinsichtlich der Integration ein- bzw. zweiwertiger Kationen in die Struktur. Die Signale der Alkali-Geopolymere in diesem Bereich sind deutlich

schwächer als beim Sr-Geopolymer und lassen sich grob in drei kleinere Bereiche einteilen. Das erste Signal liegt bei etwa 885 cm^{-1}, das zweite besteht aus zwei Beiträgen um 800 cm^{-1} und 765 cm^{-1}, und das dritte Signal umfasst den Bereich zwischen 560 cm^{-1} und 700 cm^{-1} mit einem Maximum um 600 cm^{-1}.

Die Biegeschwingungen von Si–OH-Gruppen an unverknüpften Tetraederecken werden in der Literatur für das Signal bei 885 cm^{-1} verantwortlich gemacht [87, 196, 197]. Demnach kann in den betrachteten Geopolymeren eine in gewissem Maß unvollständige Polymerisation nachgewiesen werden.

Der Bereich zwischen 750 cm^{-1} und 820 cm^{-1} wird den externen symmetrischen Streckschwingungen der T–O–Si-Bindungen verknüpfter Tetraeder zugeschrieben und zeigt eine Verschiebung des Signals zu höheren Werten mit steigendenem Si/Al-Verhältnis [75, 83, 87, 193]. Mit diesem Schwingungstyp sind folglich die beiden Beiträge um 765 cm^{-1} und 800 cm^{-1} zu erklären.

Die symmetrische Streckschwingung ν_s innerhalb der Tetraeder wäre im Bereich von 650 cm^{-1} bis 720 cm^{-1} zu erwarten [75, 193], ist jedoch nach theoretischen Betrachtungen von Weidlein, Müller und Dehnicke nicht IR-aktiv [76]. Abweichungen von der idealen Symmetrie des Tetraeders sind eine mögliche Erklärung, warum trotzdem schwache Signalbeiträge zwischen 650 cm^{-1} und 720 cm^{-1} beobachtet werden können.

Über den gesamten Bereich zwischen 500 cm^{-1} und 750 cm^{-1} spiegeln sich Schwingungen von Ringstrukturen unterschiedlicher Größe (z. B. 4er-, 5er- und 6er-Ringe) wider [75, 88, 193]. Es handelt sich demnach um weitere externe Schwingungen verknüpfter Tetraeder. Je größer die Doppelringe, desto kleiner ist im Allgemeinen die Wellenzahl der entsprechenden Schwingungen [75]. Diese Zuordnung stellt eine weitere Erklärung für die in den Spektren der Alkali-Geopolymere beobachteten Signale zwischen 560 cm^{-1} und 700 cm^{-1} sowie bei 765 cm^{-1} und 800 cm^{-1} dar. Das Auftreten mehrerer Signale über den gesamten Bereich sowie die Breite dieser Signale lassen vermuten, dass in den Geopolymeren viele verschiedene Ringgrößen vertreten sind. Eine endgültige Identifikation der Ringe bzw. die eindeutige Zuordnung der Signale zu einer bestimmten Ringgröße ist nicht möglich, da selbst bei Zeolithen bekannter Struktur und mit klar definierten Ringgrößen die korrespondierenden IR-Signale recht breit und ihre Positionen nicht eindeutig sind.

Beim Sr-Geopolymer sind mindestens drei Beiträge überlagert, die sich auf diese Weise über den gesamten Bereich zwischen 520 cm^{-1} und 920 cm^{-1} erstrecken. Die höchste Absorption ist zwischen 750 cm^{-1} und 910 cm^{-1} zu beobachten, mit einem Maximum bei 805 cm^{-1} und einem äußerst schmalen herausstechenden Peak bei 855 cm^{-1}, der ebenso wie das Signal bei 700 cm^{-1} auf $SrCO_3$ zurückzuführen ist. Den Hauptbeitrag zur Absorption im betrachteten Bereich liefern aber wohl wieder die externen symmetrischen Streckschwingungen der T–O–Si-Verknüpfungen [75, 83, 87, 193].

Schließlich ist am unteren Rand des untersuchten Spektralbereichs eine markante und verhältnismäßig intensive, schmale Bande zwischen 400 cm^{-1} und 515 cm^{-1} zu beobachten. Das Maximum wird in den Spektren der Alkali-Geopolymere bei 450 cm^{-1} und beim Sr-Geopolymer bei 465 cm^{-1} erreicht. Diese Bande ist sowohl der internen asymmetrischen Biege- oder Deformationsschwingung δ_{as} (ν_4, T_2 bzw. F_2) der O–T–O-Gruppe im Tetraeder als auch den

externen Biegeschwingungen der Tetraeder-Verknüpfungen zuzuordnen [74–76, 83, 86, 193–195]. Bei letzteren schwingt das verbindende Sauerstoffatom senkrecht zu der Achse, die von den beiden angrenzenden Tetraeder-Zentren ($T = \mathrm{Al}, \mathrm{Si}$) gebildet wird, und normal zu der Ebene, die von T–O–T aufgespannt wurde [198].

Weitere Variationen der Bandenlagen infolge der Kationensubstitution wären insbesondere unterhalb von $300\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu erwarten. Dieser Bereich enthält die Schwingungen externer schwerer Kationen gegenüber dem Netzwerk [82, 83], konnte jedoch messtechnisch hier nicht erfasst werden.

Das Alumosilikat-Netzwerk, dessen Schwingungen im hier betrachteten Wellenzahl-Bereich vordergründig zu beobachten sind, scheint im Vergleich der Alkali-Geopolymere untereinander keine Unterschiede mit einen nachvollziehbaren Einfluss auf die IR-Spektren aufzuweisen. Lediglich der Vergleich der Alkali-Geopolymere mit dem Sr-Geopolymer ergibt erkennbare Abweichungen, welche jedoch in unbekanntem Maße mit dem $SrCO_3$ in der Probe zusammenhängen.

Auswirkungen thermischer Behandlung. Die Absorption eines thermisch behandelten Cs-Geopolymers ist deutlich stärker ausgeprägt als die einer bei Raumtemperatur ausgehärteten Probe (siehe Abbildung 5.38). Deshalb wurde die Probenmenge der thermisch behandelten Probe auf 1/6 reduziert, um die Form und Intensitätsverhältnisse der Signale nicht zu verfälschen. Trotz der drastisch reduzierten Probenmenge sind die gemessenen Signale, insbesondere die Hauptsignale bei $1025\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $450\,\mathrm{cm}^{-1}$, stärker und schmaler als vor der thermischen Behandlung, was auf eine Kristallisation des Materials unter Bildung von Pollucit $CsAlSi_2O_6$ und eine damit einhergehende höhere strukturelle Ordnung im Material zurückzuführen ist. Die Bildung von Pollucit zeigte sich einerseits bereits im entsprechenden Röntgendiffraktogramm

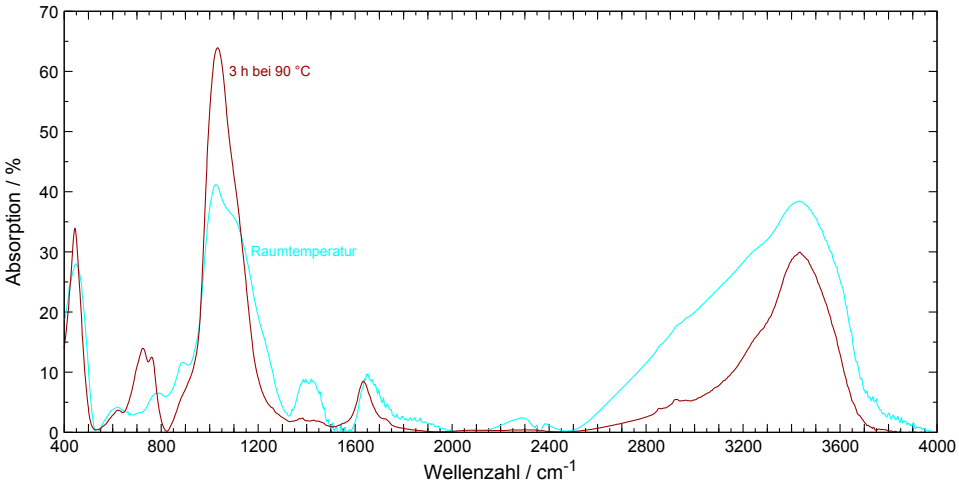


Abbildung 5.38: IR-Spektren von zwei MetaMax-basierten Cs-Geopolymeren vor und nach einer thermischen Behandlung über 3 h bei 90 °C. In Folge der erhöhten Temperatur kristallisierte die Probe unter Bildung von Pollucit.

(vgl. Kapitel 5.2.2) und spiegelt sich andererseits in den Signalen bei 650 cm^{-1}, 700 cm^{-1}, 730 cm^{-1} und 767 cm^{-1} wider, die vor der thermischen Behandlung nicht zu beobachten waren. Signale an diesen Stellen lassen sich nicht nur bei Pollucit, sondern auch bei den strukturell eng verwandten Mineralen Leucit $KAlSi_2O_6$ und Analcim $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ beobachten [83]. Inwieweit noch amorphe Anteile in der Probe enthalten sind, kann anhand der Daten nicht beurteilt werden.

Eine weitere Folge der thermischen Behandlung ist die Abschwächung der Signale von H_2O-Molekülen und OH-Gruppen bei etwa 3500 cm^{-1} und 1650 cm^{-1}, die sich sowohl auf die Breite als auch auf die Fläche der Signale auswirkt und mit der Verdunstung von Wasser bei erhöhter Temperatur korrespondiert.

Si/Al = 2,0. Der Effekt eines verminderten molaren Si/Al-Verhältnisses auf das Produkt einer Geopolymerisationsreaktion (siehe Abbildung 5.39) scheint ähnlich wie der einer thermischen Behandlung zu sein. Im Vergleich zum Spektrum des Geopolymers mit Si/Al = 2,5 wurde das Spektrum des Geopolymers mit Si/Al = 2,0 nur mit der halben Probenmenge aufgenommen und zeigt dennoch eine starke Absorption. Bemerkenswert ist, dass die Signale um 730 cm^{-1}, hier noch stärker ausgeprägt sind als bei der thermisch behandelten Probe. Sie können folglich wieder als Hinweis auf die Bildung von Pollucit gewertet werden, welche sich mittels Röntgendiffraktometrie bestätigen ließ.

Sowohl im Fall des thermisch behandelten Cs-Geopolymers als auch beim Cs-Geopolymer mit Si/Al = 2,0 sind die Signale im Wellenzahlbereich zwischen 540 cm^{-1} und 800 cm^{-1} wieder auf die externen symmetrischen Streckschwingungen der Tetraeder-Verknüpfungen sowie die Schwingungen der resultierenden Ringe zurückzuführen [75, 83, 87, 193]. Des Weiteren

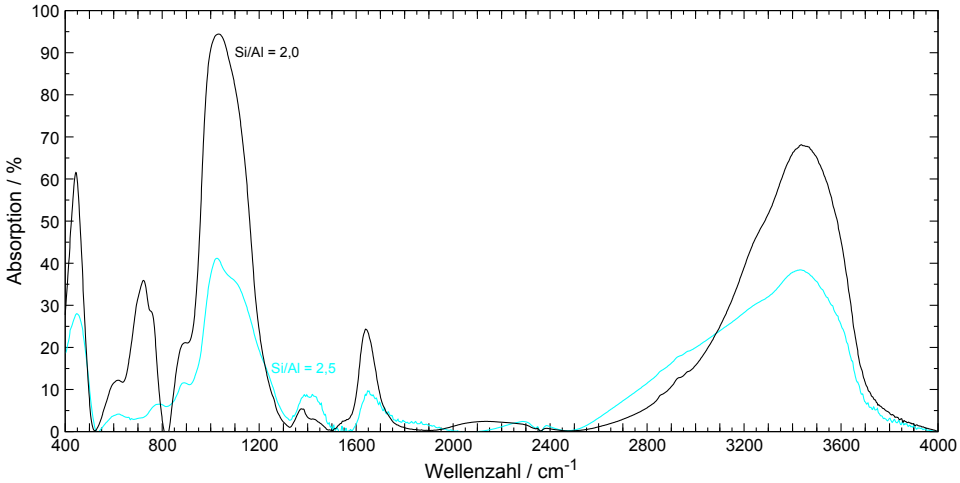


Abbildung 5.39: IR-Spektren zweier MetaMax-basierter Cs-Geopolymere mit unterschiedlichen molaren Si/Al-Verhältnissen. Die Probe mit Si/Al = 2,0 kristallisierte unter Bildung von Pollucit.

ist in beiden Fällen trotz der offensichtlichen Bildung von Pollucit, kein ideales Netzwerk aus vollständig, das heißt stets vierfach verknüpften Tetraedern entstanden, da das Signal bei $885\,\mathrm{cm}^{-1}$, welches auf unverknüpfte Tetraeder-Ecken hindeutet, in beiden Spektren zu beobachten ist [87, 196, 197].

Fazit. Abschließend lassen sich anhand der IR-Spektren einige generelle Aussagen ableiten:

- Geopolymere setzen sich aus SiO_4- und AlO_4-Tetraedern zusammen, deren Schwingungen im IR-Spektrum zu ähnlichen Signalen führen wie zeolithische Strukturen. Die Lage der internen Tetraeder-Schwingungen ist weitestgehend unbeeinflusst von der Kristallinität des Materials, jedoch sind die Signale bei den röntgenamorphen Geopolymeren breiter. Demnach ist die Nahordnung von Geopolymeren und Zeolithen weitgehend gleich, auch wenn sie in den Geopolymeren eine ihrer Amorphie entsprechende höhere Variabilität aufweist und daher breitere IR-Signale hervorruft.

- Zweiwertige Erdalkali-Kationen wie Sr^{2+} führen im Vergleich zu den einwertigen Alkali-Kationen zu einer Verschiebung des Signals bei etwa $1050\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu höheren Werten. Dieses Signal korreliert mit den internen sowie externen asymmetrischen Streckschwingungen der Tetraeder, sodass von Veränderungen innerhalb der Tetraeder sowie auch ihrer Verknüpfungen auszugehen ist.

- Der Wellenzahlbereich zwischen $540\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $800\,\mathrm{cm}^{-1}$, in dem sich die Schwingungen von Ringstrukturen widerspiegeln, ist besonders sensitiv gegenüber thermischer Behandlungen oder einer Veränderung des Si/Al-Verhältnisses. Auch ist die geringe Absorption der Geopolymere in diesem Bereich ein Indiz für strukturelle Unterschiede im Vergleich zu Pollucit und ähnlichen Kristallstrukturen.

- Das Signal um $885\,\mathrm{cm}^{-1}$, welches Si–OH-Biegeschwingungen und damit eine im gewissen Umfang unvollständige Polymerisation anzeigt, ist auch nach einer thermischen Behandlung noch nachweisbar, obwohl das entsprechende Röntgendiffraktogramm der Probe eine hohe Kristallinität mit Pollucit als einziger Phase erkennen lässt. Die IR-Spektren weisen somit auf Unvollkommenheiten im Alumosilikat-Netzwerk der amorphen Geopolymere und möglicherweise auch im auskristallisierten Pollucit hin.

- Die atomare Struktur der Geopolymere beinhaltet Wasser und Hydroxyl-Gruppen. Obwohl ein Teil des Wassers auch im KBr gebunden sein kann, zeigen die Veränderungen im Spektrum nach thermischer Behandlung des Geopolymers, dass dies nicht für das gesamte Wasser gilt.

MAS-NMR-Spektren

Untersuchungen des Alumosilikat-Gerüsts. Inwiefern unterschiedliche Alkali-Kationen einen Einfluss auf die Nahordnung im Alumosilikat-Gerüst haben, wurde mittels MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Entsprechende ^{27}Al- und ^{29}Si-Spektren diverser Geopolymer-Proben

mit unterschiedlichen Kationen sind in Abbildung 5.40 dargestellt. Hierbei erscheinen die ^{27}Al-Spektren der MetaMax-basierten Geopolymere mit K, Rb, Cs und Sr sehr ähnlich und mit Ausnahme von letzterem sogar nahezu deckungsgleich. Währenddessen weist das Spektrum des Argical-basierten Na-Geopolymers anstelle von drei ähnlich starken Al(IV)-, Al(V)- und Al(VI)-Signalen ein klar dominierendes Al(IV)-Signal bei 58 ppm auf. Al(V) und Al(VI) tragen hingegen beim Na-Geopolymer weniger als 10 % zur integralen Gesamtintensität bei und das Signal von Al(V) verschwindet nahezu vollständig im Untergrundrauschen (siehe auch Anhang I). Die Dominanz des Al(IV)-Signals steht im Einklang mit den bisher veröffentlichten Strukturmodellen von Geopolymeren, welche ausschließlich 4fach durch O koordiniertes Al enthalten [23, 61].

Alle anderen hier untersuchten Geopolymere zeigen neben Al(IV) bei 57 ppm bis 60 ppm ähnlich große Anteile von Al(V) und Al(VI) mit Signalen bei etwa 31 ppm bis 32 ppm und 4 ppm bis 6 ppm. Solch zusätzliche Beiträge werden im Allgemeinen als Folge einer unvollständigen Reaktion und somit als Signal von nicht umgesetztem Metakaolin interpretiert [23]. Dementsprechende Fits, ausgehend von den Al(IV)-, Al(V)- und Al(VI)-Signalen des Metakaolins und einem zusätzlichen Al(IV)′-Signal für das sich bildende Geopolymer, ergaben eine höhere Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten als Fits mit nur einem Signal je Al-Koordination. Bei den Fits wurden sämtliche Parameter des neuen Signals (Amplitude, Position, Breite und Gewichtung zwischen Gauß- und Lorentz-Funktion), jedoch nur Amplitude und Position der vom Metakaolin stammenden Signale verfeinert, sodass die Linienform der letztgenannten Signale erhalten blieb. Die Ergebnisse dieser Fits mit allen Parametern sind in Anhang I zusammengefasst.[8]

Eine Übersicht, wie sich die Verteilung der Al-Koordinationen durch die Geopolymer-Synthese verändert, gibt Tabelle 5.6. Demnach liegen in den MetaMax-basierten Reaktionsprodukten noch immer rund 90 % des Aluminiums in vergleichbarer struktureller Umgebung wie im Edukt vor. Geht man nun davon aus, dass dieser Prozentsatz mit der Menge an nicht umgesetztem Metakaolin übereinstimmt, so ist die trotzdem zu beobachtende Verschiebung des Beugungsmaximums in den Röntgendiffraktogrammen (siehe Kapitel 5.2.2) zu Werten wie sie für Geopolymere typisch sind, nicht nachvollziehbar. Eine mögliche Erklärung für diese widersprüchlichen Beobachtungen besteht darin, dass in Extremfällen mit stark ungeordneten Al-Umgebungen bis zu 90 % der Al-Kerne nicht zum NMR-Spektrum beitragen [105]. Dieser Umstand stellt wiederum die Sinnhaftigkeit, die integralen Intensitäten der verschiedenen Al-Koordinationen als Maß für ihre relativen Häufigkeiten zu betrachten, insgesamt in Frage, da in den vorliegenden röntgenamorphen Strukturen stets auch von einer nicht abschätzbaren Menge Al in stark ungeordneter Umgebung auszugehen ist. Eine andere Erklärung besteht in einer möglichen Integration von Al(V) und Al(VI) in die Geopolymer-Struktur.

Die zum Teil sehr unterschiedlichen Verteilungen der Al-Koordinationen sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das Na-Geopolymer mit dem Metakaolin Argical, die übrigen Geopolymere jedoch mit MetaMax synthetisiert wurden. Obwohl sowohl die Elementanalysen

[8] Auf Fits mit *CzSimple*-Linien wurde an dieser Stelle wegen des hohen zeitlichen Aufwands für die Berechnungen zur Verfeinerung der Modelle verzichtet.

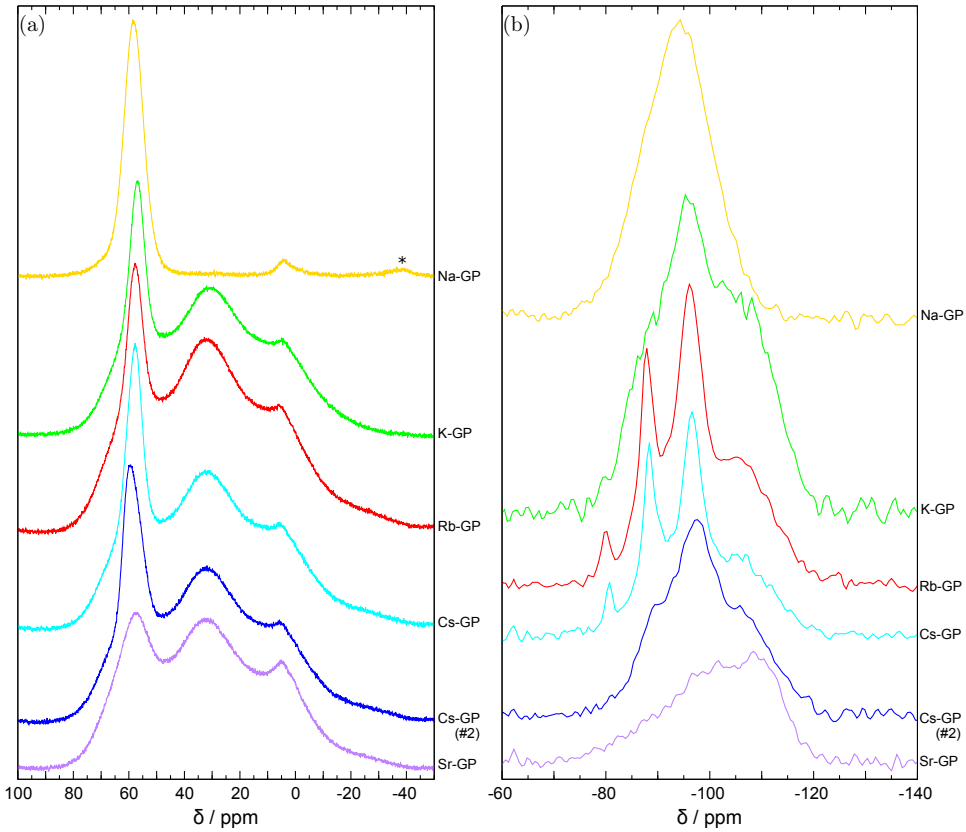


Abbildung 5.40: (a) ^{27}Al- und (b) ^{29}Si-MAS-NMR-Spektren diverser Geopolymere mit unterschiedlichen Kationen. Seitenbanden sind mit $*$ gekennzeichnet.

Tabelle 5.6: Verteilung der Al-Koordinationen gemäß der integralen Intensität ihrer Signale in den ^{27}Al-MAS-NMR-Spektren der Geopolymere. Zum Vergleich sind zusätzlich die Werte des Metakaolins MetaMax angegeben. Die gezeigten Ergebnisse entsprechen Fits mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

		Al(IV)′	Al(IV)	Al(V)	Al(VI)
Argical-basiertes	Na-Geopolymer	92 %		1 %	7 %
MetaMax-basiertes	K-Geopolymer	12 %	16 %	41 %	31 %
	Rb-Geopolymer	7 %	18 %	42 %	32 %
	Cs-Geopolymer	11 %	17 %	41 %	31 %
	Cs-Geopolymer (#2)	9 %	19 %	41 %	31 %
	Sr-Geopolymer	8 %	16 %	41 %	34 %
	MetaMax		20 %	47 %	34 %

mittels XRF und EDX als auch die Phasenanalyse mittels XRD nur scheinbar unbedeutende Unterschiede zwischen beiden Metakaolinen ergaben, liefert ein erneuter Blick auf die Untersuchungsergebnisse der Nahordnung Anhaltspunkte dafür, dass Argical und MetaMax unterschiedlicher sind als es zunächst den Anschein erweckt. In den Rohdaten der Raman-Spektren liegen die Fluoreszenzmaxima von Argical und MetaMax bei sehr unterschiedlichen Wellenzahlen, obwohl sich die Banden im Fingerabdruck-Bereich der Spektren gleichen (vgl. Kapitel 5.1.3). Darüber hinaus konnten Künzel *et al.* Unterschiede in den ^{27}Al-MAS-NMR-Spekren beider Metakaoline feststellen, auch wenn diese dort wesentlich schwächer ausgeprägt sind als die in den hier gezeigten Spektren der Syntheseprodukte [39].

Im Vergleich der MetaMax-basierten Geopolymere untereinander sowie mit dem Ausgangsmaterial sind nur äußerst geringfügige Unterschiede hinsichtlich der Signallagen zu beobachten. Diese Unterschiede, die < 3 ppm sind, können zum Teil auf unvermeidbare, systematische Messungenauigkeiten zurückgeführt werden. Andererseits kommen als Ursache unterschiedliche Anordnungen der O-Atome in der ersten Koordinationssphäre sowie sowohl kompositionelle als auch strukturelle Unterschiede in der zweiten Koordinationssphäre in Betracht. Korrelationen zwischen der Beschaffenheit der zweiten Koordinationssphäre und der Lage der ^{27}Al-NMR-Signale sind allerdings bisher – insbesondere für feste Alumosilikate (siehe Kapitel 2.5.5) – nicht dokumentiert.

In Abbildung 5.40 (b) sind die ^{29}Si-Spektren derselben Geopolymer-Proben wie im Fall der ^{27}Al-Spektren aus Abbildung 5.40 (a) dargestellt. Sie zeigen generell im Bereich zwischen -80 ppm und -120 ppm eine sehr breite Verteilung stark überlappender Signale, die sich meist kaum voneinander abgrenzen. Lediglich in zwei der hier gezeigten ^{29}Si-Spektren, nämlich dem des Rb-Geopolymers sowie eines der beiden Cs-Geopolymere, heben sich drei schmale Peaks mit Maxima bei etwa -80 ppm, -88 ppm und -96 ppm deutlich vom Rest des jeweiligen Spektrums ab. Solch schmale Signale sind in der Regel entweder bei kristallinen Substanzen mit wiederkehrenden genau definierten Umgebungen oder aber bei mobilen Silikat-Spezies in Lösungen zu beobachten [105]. Amorphie und/oder eine fehlende Si/Al-Ordnung führen hingegen in der Regel zur Verbreiterung der ^{29}Si-Signale [105]. Dennoch lassen sich auch bei amorphem Silicagel zum Teil einzelne Signale voneinander unterscheiden und den verschiedenen Q^n(0Al)-Spezies (kurz: Q^n) zuordnen [105].

Entsprechend dieser und der Beobachtung glasartiger Einschlüsse in den REM-Bildern der beiden betreffenden Geopolymere, stammen die drei schmalen Peaks wahrscheinlich von Resten des in der Geopolymer-Synthese verwendeten Kieselgels und damit von unvollständig polymerisierten/verknüpften SiO_4-Gruppen ohne Al in der zweiten Koordinationssphäre. Folglich ließe sich das Signal um -80 ppm Q^1, das um -88 ppm Q^2 und das um -96 ppm Q^3 zuordnen. In der Konsequenz korrespondiert dann die breite Schulter bei etwa -106 ppm mit Q^4, wobei sich die höhere Breite dieses Signals wiederum mit einem zusätzlichen Beitrag von Q^4(1Al) neben dem von Q^4(0Al) erklären lässt. Die übrigen $Q^4(m\text{Al})$-Spezies, das heißt Q^4(2Al), Q^4(3Al) und Q^4(4Al), liefern in der Regel Beiträge bei höheren chemischen Verschiebungen und damit im gleichen Bereich wie die Signale von Q^0, Q^1, Q^2 und Q^3 [105, 106]. Wo genau sich die Signale verschiedener $Q^n(m\text{Al})$-Spezies mit $n = 1, \ldots, 3$ und $m \leq n$ einordnen lassen, ist bisher

allerdings scheinbar nur für Lösungen dokumentiert [105]. Eine Unterscheidung dieser Signale von denen von $Q^n(0Al)$ mit $n = 0, \ldots, 4$ und $Q^4(mAl)$ mit $m = 0, \ldots, 4$ ist in vielen Fällen wegen ihrer höheren Breite im Vergleich zu den Signalen der gelösten Spezies wahrscheinlich gar nicht möglich. Dementsprechend können sich hinter den Signalverläufen der Geopolymere aus Abbildung 5.40 (b) bis zu 15 verschiedene Einzelsignale bzw. Spezies verbergen, deren Position, Amplitude und Breite nicht genau festzulegen sind. Aussagekräftige Fits der Spektren sind somit ohne einschränkende Annahmen unmöglich.

Warum sich die ^{29}Si-Spektren der beiden amorphen Cs-Geopolymere in Abbildung 5.40 (b) stark unterscheiden, ist unklar, denn beide Geopolymere wurden auf die gleiche Weise und mit gleicher chemischer Zusammensetzung bei Raumtemperatur hergestellt. Als Ursache für die offensichtlichen, strukturellen Unterschiede der Syntheseprodukte kommen lediglich die unterschiedliche Materialmenge bei der Synthese und damit einhergehende Unterschiede im Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sowie eine daraus resultierende unterschiedliche Abführung der Reaktionswärme an die Umgebung in Betracht. Im Gegensatz zu den ^{29}Si-Spektren sind die zugehörigen ^{27}Al-Spektren aus Abbildung 5.40 (a) nahezu deckungsgleich. Lediglich das Al(IV)-Signal im unteren Spektrum weist eine Verschiebung des Maximums um knapp 2 ppm zu höheren Werten sowie eine leichte Asymmetrie auf. Hinsichtlich der Nahordnung der Al-Atome scheinen sich strukturelle Unterschiede folglich auf die 4fach durch O koordinierten Al-Atome zu beschränken.

Bemerkenswert ist an dieser Stelle außerdem, dass obwohl sich die ^{29}Si-Spektren des K-Geopolymers sowie des zweiten Cs-Geopolymers (untere Kurve) stärker ähneln als die des K-Geopolymers und des ersten Cs-Geopolymers (obere Kurve), dies bei den ^{27}Al-Spektren umgekehrt ist. Hier sind die NMR-Spektren vom K-Geopolymer und dem ersten Cs-Geopolymer fast deckungsgleich, während zwischen dem K-Geopolymer und dem zweiten Cs-Geopolymer dieselben Unterschiede wie zwischen den beiden Cs-Geopolymeren bestehen.

Die ^{27}Al- und ^{29}Si-Spektren zweier kristallisierter Cs-Geopolymere mit Pollucit-Struktur, welche Al ausschließlich in 4facher Koordination enthält, sind in Abbildung 5.41 dargestellt. Bei der einen Probe lässt sich die Kristallisation auf eine thermische Behandlung (3 h bei 90 °C) zurückführen, bei der anderen stellt das molare Verhältnis Si/Al = 2,0, was der idealen Stöchiometrie von Pollucit entspricht, eine plausible Erklärung für die spontane Kristallisation der Probe dar.[9]

Im Einklang mit den Röntgendiffraktogrammen, die eine höhere Kristallinität der thermisch behandelten Probe zeigen, ist auch in den ^{27}Al-Spektren das schmalere Signal als Zeichen einer geordneteren Struktur für die aufgeheizte Probe zu beobachten. Jedoch zeigt diese Probe zusätzliche, wenn auch (mit jeweils etwa 10 % integraler Intensität) relativ schwache Beiträge von Al(V) und Al(VI), die sich wahrscheinlich auf das von der idealen Stöchiometrie abweichende Si/Al-Verhältnis von 2,5 zurückführen lassen. Die Fits beider ^{27}Al-Spektren sind in Anhang I gezeigt.

Im Vergleich der Pollucit-Spektren mit dem Spektrum des amorphen Na-Geopolymers sind

[9] Andererseits konnte anhand des K-Geopolymers beobachtet werden, dass eine thermische Behandlung nicht zwangsläufig zur Kristallisation des Materials und/oder einem einzelnen Al(IV)-Signal führt.

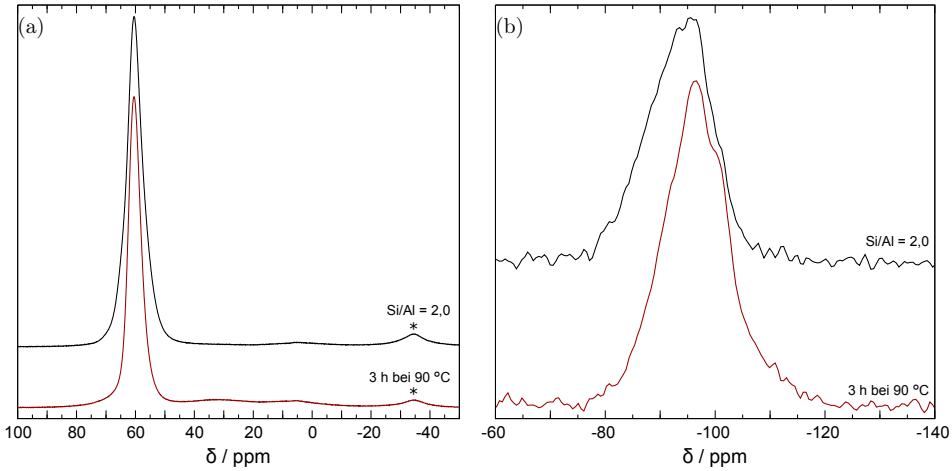


Abbildung 5.41: (a) ^{27}Al- und (b) ^{29}Si-MAS-NMR-Spektren kristallisierter Cs-Geopolymere mit Pollucit-Struktur. Seitenbanden sind mit $*$ gekennzeichnet.

die Al(IV)-Signale der kristallinen Pollucite nur 2 ppm bis 4 ppm schmaler. Dies spricht im Umkehrschluss wiederum dafür, dass trotz Amorphie die Nahordnung des Al im Na-Geopolymer nur wenig variabler als in einer kristallinen Struktur wie Pollucit ist.

In den ^{29}Si-Spektren der kristallisierten Geopolymere (siehe Abbildung 5.41 (b)) ist wie bereits in den ^{27}Al-Spektren das Gesamtsignal des thermisch behandelten Geopolymers schmaler als das des thermisch unbehandelten mit Si/Al = 2,0. Die Verschiebung des Gesamtsignalschwerpunkts beim oberen Spektrum zu höheren ppm-Werten ist dem reduzierten Si/Al-Verhältnis und der entsprechend anderen Verteilung der $Q^n(m\mathrm{Al})$-Spezies zuzuschreiben, ohne dass diese Verteilung aufgeschlüsselt werden könnte.

Kationen im Geopolymer-Netzwerk. Neben dem Alumosilikat-Gerüst wurde auch die Integration der Kationen in die Geopolymer-Struktur mittels MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Entsprechende ^{23}Na-, ^{87}Rb- und ^{133}Cs-MAS-NMR-Spektren sind im Folgenden dargestellt.

^{23}Na: Abbildung 5.42 zeigt das ^{23}Na-MAS-NMR-Spektrum des amorphen Argical-basierten Geopolymers, dessen negative Ladungen der AlO_4-Gruppen allein durch Na^+-Ionen kompensiert werden. Die Lage des Signals bei etwa -2 ppm sowie fehlende Seitenbanden und ein nicht erkennbarer Einfluss der Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung deuten auf eine Hydratisierung der Kationen hin, welche im Einklang mit der Geopolymer-Synthese bei Raumtemperatur und Aushärtung der Probe in einem geschlossenen Probengefäß steht. Zudem kann das gemessene Signal durch eine einzelne Gauß-Lorentz-Funktion mit dominierendem Lorentz-Anteil (xG/$(1-x)$L mit $x = 0{,}11$) modelliert werden, wobei sich Lorentz-Funktionen vorzugsweise zur Modellierung von NMR-Signalen in Flüssigkeiten eignen, während sich Signale in Festkörpern meist besser durch Gauß-Funktionen beschreiben lassen [105]. Die Signalbreite (FWHM) beträgt rund 14 pmm. Dass sich das Spektrum mit einer einzelnen Gauß-Lorentz-Funktion geringer Breite beschreiben lässt, deutet wiederum auf eine sehr ähnliche Umgebung aller Na^+-Ionen

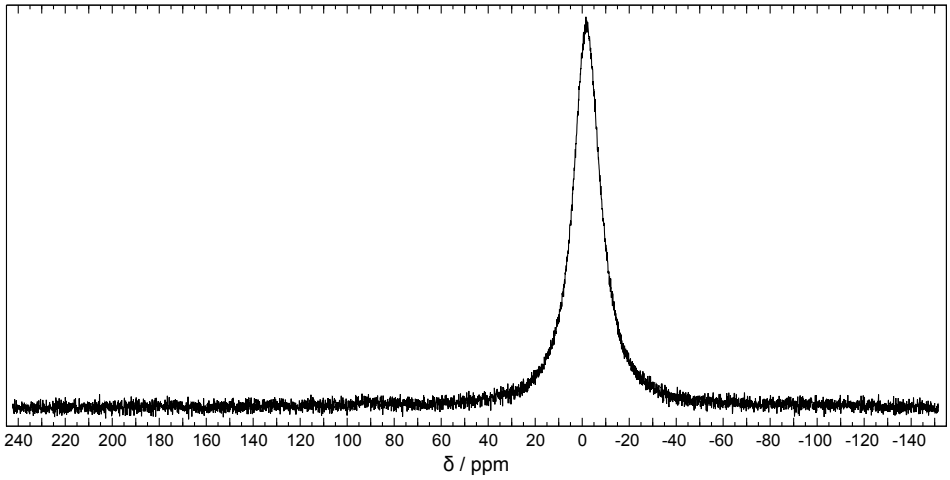


Abbildung 5.42: ^{23}Na-MAS-NMR-Spektrum eines Na-Geopolymers.

hin und steht im Einklang mit den übrigen Untersuchungsergebnissen wie beispielsweise dem vorherrschenden Al(IV)-Signal im dazugehörenden ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrum.

^{87}Rb: Verglichen mit dem oben gezeigten ^{23}Na-Spektrum erscheint das entsprechende ^{87}Rb-Spektrum eines Geopolymers mit Rb^+ als einziger Kationenart deutlich komplexer (Abbildung 5.43). Das zu beobachtende (Summen-)Signal ist verhältnismäßig breit und zeigt drei lokale Maxima. Zum komplexen Signalverlauf trägt einerseits das größere Quadrupol-Moment im Vergleich zum ^{23}Na bei, das durch die Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung eine größere Signalverbreiterung zur Folge hat und somit auch eher Signale mit einer komplexen Linienform hervorruft. Andererseits sind Rb^+-Ionen deutlich größer als Na^+-Ionen, so dass sie voraussichtlich – wie bereits für K^+-Ionen beobachtet (siehe [99]) – eher ohne Hydrathülle in die Struktur integriert werden. Ohne Hydrathülle als 1. Koordinationssphäre und ihrem abschirmenden Effekt wirkt sich das umgebende Alumosilikat-Netzwerk unmittelbar und damit stärker auf die Resonanzen der ^{87}Rb-Kerne aus. Die Vielzahl unterschiedlicher atomarer Umgebungen, die wiederum aus der Unordnung bzw. Amorphie der Netzwerkstruktur resultiert, sowie die verschiedenen Möglichkeiten der Kationen sich dazu zu positionieren erhöhen ebenfalls die Signalbreite oder führen bei wiederkehrenden atomaren Konstellationen zu eigenständigen, sich abhebenden Signalen. Dies passt zu der hier zu beobachtenden Signalform, die sich weder als eine einzelne Gauß-Lorentz-Funktion noch durch ein einzelnes Signal mit durch die Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung bestimmter Linienform modellieren lässt. Ohne weitere Spektren bei anderen Magnetfeldstärken und/oder Rotationsgeschwindigkeiten ist es anhand der vorliegenden Signalform nicht möglich zu beurteilen, ob die drei lokalen Maxima zu separaten Signalen und dementsprechend unterscheidbaren Kationenumgebungen gehören oder ob auch ein Dublett in Folge der Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung zum Gesamtsignal beiträgt. Dass in der Literatur kaum Vergleichsdaten für ^{87}Rb in Festkörpern zu finden sind, erschwert die Interpretation des ^{87}Rb-Spektrums zusätzlich.

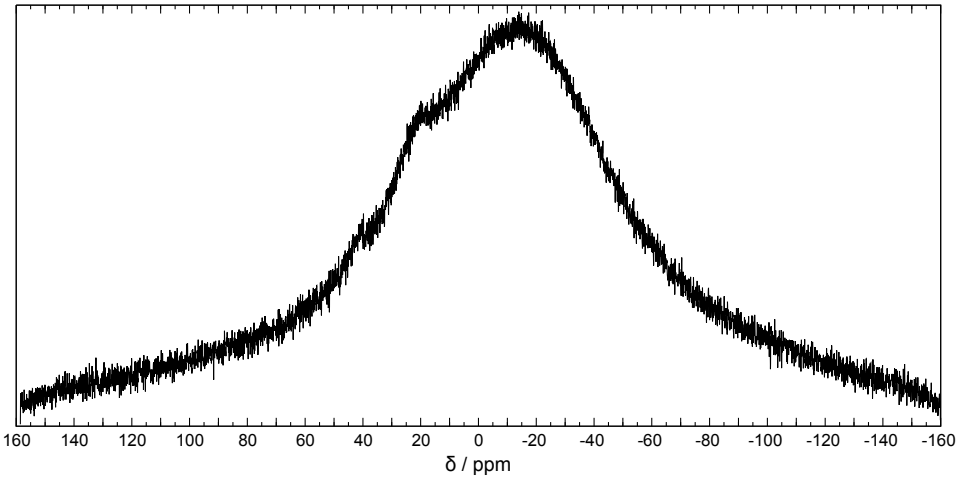


Abbildung 5.43: ^{87}Rb-MAS-NMR-Spektrum eines Rb-Geopolymers.

Auch mit Hilfe eines *Inversion-Recovery*-Experiments ist keine Unterscheidung einzelner Signalbeiträge anhand unterschiedlicher Relaxationszeiten möglich, da die Spektren eine gleichmäßige Änderung der Signalform aufweisen. Demnach setzt sich das Spektrum entweder aus einem einzelnen Signal mit drei lokalen Maxima oder aber aus mehreren Signalen mit fast identischen longitudinalen Relaxationszeiten zusammen. Obwohl letzteres zunächst unwahrscheinlich erscheint, spricht die Signalform, die keiner für die Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung typischen Linienform entspricht, für diese These. Die Lage des Gesamtsignalschwerpunkts nahe 0 ppm und damit nahe der Signallage von Rb^+ in D_2O kann ein Hinweis auf eine Hydratisierung der Kationen sein, andererseits ist das Signal deutlich breiter als es unter diesen Umständen zu erwarten wäre. Ohne weitere Vergleichsspektren sind gesicherte Aussagen über die Art der Integration des Rubidiums in die Geopolymer-Struktur letztlich nicht möglich.

^{133}Cs: Im Gegensatz zu ^{23}Na und ^{87}Rb besitzt ^{133}Cs nur ein sehr kleines Quadrupol-Moment, welches daher die NMR-Spektren und insbesondere die Signalform der Zentralübergänge kaum beeinflussen sollte. Demnach ist eine Verbreiterung der Signale nur im Fall prinzipiell ähnlicher Cs^+-Umgebungen mit einer kontinuierlichen Streuung struktureller Abweichungen zu erwarten. Stärker abweichende Cs^+-Umgebungen führen wiederum zu separaten Signalen, da die Resonanzen von ^{133}Cs sehr sensibel auf Veränderungen reagieren und der Spektralbereich, in dem Signale zu beobachten sind, dementsprechend breit ist. Die Sensitivität der ^{133}Cs-Resonanzen erklärt, warum sich die vier ^{133}Cs-MAS-NMR-Spektren in Abbildung 5.44 sowohl hinsichtlich der Signalanzahl als auch der -lagen deutlich voneinander unterscheiden.

Die beiden amorphen Cs-Geopolymere (blaue Spektren in Abbildung 5.44) sind chemisch gleich und wurden auf die gleiche Weise synthetisiert. Sie unterscheiden sich lediglich in der Materialmenge bei der Herstellung sowie im Synthesezeitpunkt. Trotzdem weisen beide Spektren hinsichtlich Signallage, -form und integraler Intensität sehr deutliche Unterschiede auf. Während das hellblaue Spektrum mit einem Maximum bei etwa 64 ppm nahezu perfekt symmetrisch

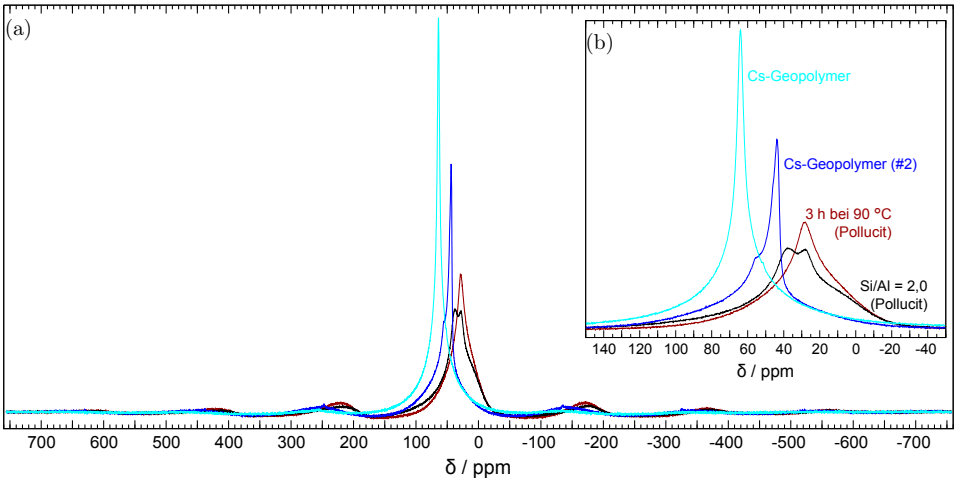


Abbildung 5.44: (a) ^{133}Cs-MAS-NMR-Spektren von zwei amorphen und zwei zu Pollucit kristallisierten Cs-Geopolymeren. In der rechten Bildhälfte ist (b) der zentrale Bereich des Spektrums vergrößert dargestellt.

Die ppm-Skala ist mittels Adamantan auf den IUPAC-Standard referenziert und weist eine Verschiebung von rund 20 ppm gegenüber der Referenzierung mittels einer 1-molaren, wässrigen CsCl-Lösung auf.

ist, zeigt das dunklere Spektrum eine deutliche Schulter auf der Seite größerer chemischer Verschiebung. Trotz seiner Symmetrie und nur einer erkennbaren Spezies in den *Inversion-Recovery*-Daten (siehe Abbildung 5.45 (a)) – wobei der minimale Signalbeitrag bei 51 ppm vernachlässigt wird – ist das hellblaue Spektrum nicht mit nur einer Gauß-Lorentz-Funktion beschreibbar, da es eine zu schmale Spitze im Vergleich zum sehr breiten Fuß aufweist. Zudem zeigen die Seitenbanden, welche Ausdruck des 1. Satellitenübergangs sind, im Gegensatz zum Hauptsignal keine Spitze, dafür aber eine größere Breite. Da die Signale des 1. Satellitenübergangs jedoch stets schmaler als das Signal des Zentralübergangs sein sollten (siehe Anhang H), setzt sich das Hauptsignal höchstwahrscheinlich aus mindestens zwei Signalen mit gleicher Position und longitudinaler Relaxationszeit, aber unterschiedlichen Breiten bzw. Linienformen (Gauß-Lorentz-Gewichtung) zusammen.

Das dunklere blaue Spektrum zeigt eine prinzipiell ähnliche Signalform mit einem Maximum bei 44 ppm, aber zusätzlich eine ausgeprägte Schulter bei etwa 56 ppm. Die *Inversion-Recovery*-Daten (siehe Abbildung 5.45 (b)) weisen auf mindestens zwei Beiträge mit unterschiedlichen longitudinalen Relaxationszeiten hin. Linienform, Position und Breite dieser Signale lässt sich jedoch wegen ihrer starken Überlagerung schwer definieren. Auf welche strukturellen Merkmale die verschiedenen Beiträge zurückzuführen sind und wodurch ihre Position in den Spektren letztlich bestimmt wird, ist ausgehend von der derzeitigen Datenlage nicht ermittelbar. Grundsätzlich stellen die Anzahl und Art der nächsten (und übernächsten) Atomnachbarn sowie ihre Entfernung zum ^{133}Cs mögliche Einflussfaktoren in Bezug auf die ^{133}Cs-Resonanzen dar. Dementsprechend können Wasser-Moleküle und Hydroxyl-Gruppen sowie eine potenzielle Si/Al-Ordnung im Alumosilikat-Netzwerk bei ansonsten gleicher chemischer Zusammensetzung

Auswirkungen auf die Spektren haben. Die in Abbildung 5.44 zu beobachtende geringe Breite der einzelnen Signale lässt allerdings gleichzeitig auf eine geringe Varianz der strukturellen Umgebung innerhalb einer Probe, das heißt auf prinzipiell sehr ähnliche Atomanordnungen rund um die Cs^+-Ionen, und damit auf insgesamt eher homogene Proben schließen.

Neben den Spektren der beiden amorphen Cs-Geopolymere sind in Abbildung 5.44 die Spektren zweier kristallisierter Cs-Geopolymere mit Pollucit-Struktur dargestellt. Erstere wurde im Gegensatz zu den amorphen Cs-Geopolymeren thermisch behandelt (3 h bei 90 °C), während die andere ein Si/Al-Verhältnis von 2,0 anstelle von 2,5 besitzt. Beide Spektren weisen ein Maximum bei etwa 28 ppm sowie eine breite Schulter auf der Seite geringerer chemischer Verschiebung auf. Insgesamt ist der Signalverlauf auf der Seite größerer chemischer Verschiebung jedoch flacher. Des Weiteren ist im schwarzen Spektrum ein zweites lokales Maximum bei 38 ppm zu beobachten, welches auf eine zusätzliche ^{133}Cs-Spezies hindeutet.

Auch die *Inversion-Recovery*-Daten beider Pollucite (siehe Abbildung 5.45 (c) und (d)) zeigen zwei bzw. drei Signalbeiträge, welche in Abhängigkeit von der Zeit zwischen den beiden Pulsen der *Inversion-Recovery*-Pulssequenz zum Teil unterschiedliche Vorzeichen haben und sich somit leichter voneinander abgrenzen lassen. Obwohl die beiden Signale bei 28 ppm und 38 ppm in den Spektren des bei Raumtemperatur gebildeten Pollucits nahezu gleichzeitig ihr Vorzeichen wechseln (siehe in Abbildung 5.45 (d) das Spektrum mit einer Relaxationszeit von 0,4 s zwischen dem 180°- und 90°-Puls), ist das Verhältnis der Signalamplituden vor und nach dem Nulldurchgang ungleich und deutet damit auf zwei separate Signalbeiträge hin. Hierbei erscheint die longitudinale Relaxationszeit des Signals bei kleinerer chemischer Verschiebung größer, da die Amplitude dieses Signals (im Betrag) vor dem Nulldurchgang größer und anschließend kleiner als die des Signals bei 38 ppm ist. Ebenso relaxiert das dritte Signal, welches für die Schulter um 10 ppm verantwortlich ist, deutlich langsamer als beide Signale bei größerer chemischer Verschiebung. Die Zeit des Nulldurchgangs für dieses Signal ist jedoch wegen der starken Überlappung mit den beiden anderen Signalen ebenso wenig eindeutig bestimmbar wie die genaue Signallage, -breite und -form.

Die beiden Signale, die in den Spektren beider Pollucite an jeweils den gleichen Positionen zu beobachten sind, scheinen in beiden Fällen auch die gleichen Relaxationszeiten zu besitzen. Aus diesem Grund lassen sich in beiden Proben die gleichen Cs-Spezies annehmen. Obwohl die Kristallstruktur von Pollucit nur eine kristallographische Cs-Position enthält, lassen sich weitere NMR-Signale leicht durch unterschiedliche Si/Al-Konstellationen um das Cs^+-Ion herum erklären.[10] Auf diese Weise kann dann auch ein verändertes Si/Al-Verhältnis zu einem zusätzlichen Signal wie das bei 38 ppm im Fall des bei Raumtemperatur gebildeten Pollucits führen. Eine andere potenzielle Erklärung für das zusätzliche Signal bei 38 ppm stellen Wasser-Moleküle oder Hydroxyl-Gruppen in der Umgebung der Cs^+-Ionen dar, welche in der thermisch behandelten Probe nicht mehr zu erwarten sind. Da zudem für die thermisch behandelte Probe eine höhere Kristallinität festgestellt wurde (siehe Kapitel 5.2.2), stellt eine zusätzliche, weniger geordnete Cs-Umgebung in der thermisch nicht behandelten Probe eine dritte plausible

[10] In Röntgenbeugungsdaten sind solch unterschiedliche Si/Al-Konstellationen wegen der sehr ähnlichen Streueigenschaften von Si und Al nicht erkennbar.

Erklärung dar. Alle drei möglichen Erklärungen liefern allerdings keinen Hinweis darauf, warum die Spektren der übrigen thermisch nicht behandelten Proben mit Si/Al = 2,5 kein Signal bei 38 ppm zeigen.

Insgesamt weisen die hier gezeigten ^{133}Cs-MAS-NMR-Spektren eine hohe Variabilität und Sensitivität gegenüber strukturellen Unterschieden auf, die sich in den Messergebnissen anderer Methoden nicht beobachten lassen. Trotz nahezu gleicher Zusammensetzungen der untersuchten Proben, scheint die Nahordnung, das heißt die Anordnung der Atome rund um die ^{133}Cs-Kerne, so stark zu variieren, dass dies Auswirkungen auf die entsprechenden NMR-Spektren hat. Gerade diese hohe Sensitivität der ^{133}Cs-Resonanzen bezüglich einer Vielzahl möglicher Einflussfaktoren macht es wiederum schwierig gerade den Einflussfaktor, der die Signalverschiebung oder -verbreiterung verursacht, zu identifizieren. Verlässliche Aussagen zur Interpretation der beobachteten Signale werden sich nur mittels weiterer Vergleichsspektren, die verschiedene Einflussfaktoren systematisch abbilden, treffen lassen.

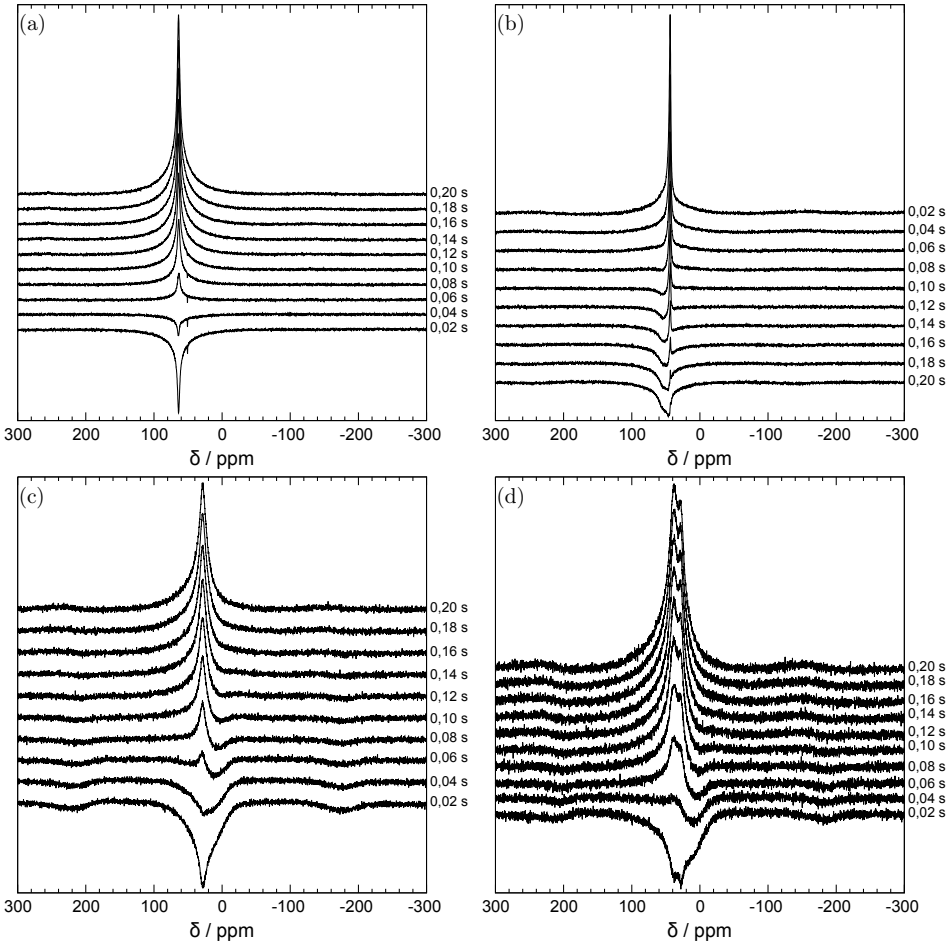


Abbildung 5.45: ^{133}Cs-MAS-NMR-Spektren von *Inversion-Recovery*-Experimenten an (a)/(b) amorphen und (c)/(d) kristallisierten Cs-Geopolymer-Proben. Die Spektren in (b) sind in umgekehrter Reihenfolge aufgetragen, da die Signale zu Beginn bereits invertiert sind.

Fazit. Zusammenfassend lieferte die MAS-NMR-Spektroskopie folgende Erkenntnisse.

- Ausgehend von den integralen Intensitäten der MAS-NMR-Signale der verschiedenen Al-Spezies zeigt der Großteil der hier untersuchten Geopolymere neben dem für gewöhnlich beobachteten Al(IV) auch Al(V) und Al(VI). Demnach scheinen bei den MetaMax-basierten Geopolymeren rund 90 % des Al wie im Ausgangsmaterial vorzuliegen. Eine alternative Erklärung zur quasi nicht erfolgten Reaktion stellt eine unbekannte Menge an Al in so stark ungeordneter Umgebung dar, dass dieses Al extrem breite MAS-NMR-Signale hervorruft, welche sich nicht mehr vom Untergrund abheben. Eine dritte mögliche Erklärung ist, dass auch Al(V)- und Al(VI)-Spezies Teil der Geopolymer-Struktur sind.
- Das Argical-basierte Na-Geopolymer weist im Gegensatz zu den MetaMax-basierten Geopolymeren im ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrum etwa 92 % Al(IV) auf.
- In ihren ^{29}Si-MAS-NMR-Spektren zeigten zwei der untersuchten MetaMax-basierten Geopolymere sich deutlich vom Rest der Kurve abhebende, schmale Signale, deren Ursache in Wasserglaseinschlüssen vermutet wird. Ein Teil des in die Synthese eingebrachten Kieselgels hat demnach nicht an der Reaktion teilgenommen.
- Im ^{23}Na-MAS-NMR-Spektrum des Argical-basierten Na-Geopolymers ist nur eine Spezies erkennbar, bei der es sich offenbar um hydratisierte Na^+-Ionen mit entsprechend wenig variierender struktureller Umgebung handelt.
- Das ^{87}Rb-MAS-NMR-Spektrum ist komplex und deutet auf mehrere, nicht näher zu bestimmende Spezies hin.
- Die ^{133}Cs-MAS-NMR-Spektren der hier untersuchten amorphen sowie der kristallisierten Cs-Geopolymere stellten sich als äußerst sensitiv gegenüber strukturellen Unterschieden dar.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden alumosilikatische Geopolymere auf Basis verschiedener Metakaoline und mit unterschiedlicher Kationenbesetzung mittels diverser, einander ergänzender Methoden strukturell charakterisiert. Dabei wurden sowohl die molekularen Grundbausteine der Geopolymere als auch ihre Verknüpfung bestimmt und darüber hinaus der Übergang von der Nah- zur Fernordnung sowie die Mikrostruktur untersucht. Verglichen wurden sowohl verschiedene Geopolymere untereinander als auch Geopolymere mit den Edukten (den ebenfalls amorphen Metakaolinen) sowie mit den meist kristallisierten Produkten nach thermischer Behandlung.

Im Fokus der hier durchgeführten Untersuchungen standen insbesondere Geopolymere der Zusammensetzung $M_n[-(SiO_2)_{2,5}-AlO_2]_n$, 5,5 H_2O mit $M = \mathrm{Na, K, Rb, Cs}$ sowie analoge Geopolymere mit Ca und/oder Sr (bei halber Kationenbesetzung entsprechend $M/\mathrm{Al} = 0{,}5$). Zur strukturellen Charakterisierung wurden XRD, PDF-Analysen, Raman- und IR-Spektroskopie, Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie, SEM und ergänzend PL-Spektroskopie sowie TG-DSC eingesetzt. Die bei Raumtemperatur entstandenen Produkte der exothermen Geopolymerisationsreaktionen zeigten dabei im Allgemeinen eine amorphe Struktur, deren Ordnung auf weniger als 10 Å und damit auf den Bereich der Nahordnung begrenzt war. Die Sr enthaltenden Geopolymere wiesen dagegen kristallines $SrCO_3$ als Nebenphase auf.

Zum Teil auch bei relativ niedrigen Temperaturen $< 100\,°C$ sowie trotz eines nicht der idealen Stöchiometrie entsprechenden Si/Al-Verhältnisses von 2,5 konnte eine Kristallisation der Cs-Geopolymere zu Pollucit sowie der Rb- und K-Geopolymere zum strukturell verwandten Leucit beobachtet werden. Dadurch lassen sich Geopolymere, sollten sie sich als solche letztlich als für die nukleare Entsorgung ungeeignet erweisen, eventuell auch als Vorstufe für eine Pollucit-Keramik als weitere potenzielle Abfallform für radioaktives Cs einsetzen. Gleichzeitig deutet die beobachtete Kristallisation auf eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen den amorphen Geopolymeren und den genannten kristallinen Phasen hin. Obwohl sich bei einigen Geopolymer-Proben infolge thermischer Behandlungen neben Pollucit und Leucit ein Feldspatoid bildete, sind dessen primäre und sekundäre Baueinheiten (TO_4-Tetraeder und 6er-Ringe) auch in den Kristallstrukturen von Pollucit und Leucit zu finden. Letzteres ist womöglich ein Grund dafür, weshalb sich die Paarverteilungsfunktionen der amorphen Geopolymere mit nur einem Strukturmodell fitten ließen.

Ausgehend vom Kristallstrukturmodell tetragonalen Leucits sowie der Annahme, dass sich die limitierte Ordnung der Geopolymere als eine Art Nanopartikel mit definiertem Durchmesser beschreiben lässt, konnten Strukturmodelle entwickelt werden, die die Paarverteilungsfunktionen der amorphen Geopolymere zufriedenstellend näherten. Anschließend ließen sich aus den entwickelten Strukturmodellen wiederum die partiellen Paarverteilungsfunktionen einzelner Atompaare berechnen und damit die interatomaren Abstände innerhalb der Geopolymere bestimmen und zuordnen. Dabei offenbarten sich verkürzte Cs–O-Abstände, die zusammen mit den verengten Hohlräumen im Alumosilikat-Gerüst (im Vergleich zu den kristallinen Re-

ferenzstrukturen Leucit und Pollucit) eine mögliche Erklärung für die in der Regel niedrigen Auslaugraten von Cs aus metakaolinbasierten Geopolymeren liefern.

Die Paarverteilungsfunktionen der übrigen Alkali-Geopolymere inklusive derer mit gemischter Kationenbesetzung deuten außerdem ebenso wie die daraus abgeleiteten Strukturmodelle auf eine prinzipiell einheitliche Struktur hin, die sich Kationen variierender Größe durch leichte Deformationen des Alumosilikat-Gerüsts bei Bedarf stetig anpasst. Unterschiede zwischen den Datensätzen fielen dabei geringer aus als im Vergleich bisher veröffentlichter PDF-Daten verschiedener Quellen. Mit den hier vorgestellten PDF-Analysen liefert diese Arbeit erstmals Paarverteilungsfunktionen von Geopolymeren einheitlicher Stöchiometrie mit vier verschiedenen Alkali- sowie zwei verschiedenen Erdalkali-Kationen im direkten Vergleich.

In den gewählten Strukturmodellen unberücksichtigt, jedoch für einen guten Fit der Paarverteilungsfunktionen offenbar auch nicht notwendig, blieb die Beobachtung, dass die ^{27}Al-MAS-NMR-Spektren der MetaMax-basierten Geopolymere neben dem Signal von Al(IV) auch deutliche Beiträge von Al(V) und Al(VI) aufwiesen. Die Beobachtung dieser Spezies wird typischerweise als Indiz für eine unvollständige Umsetzung des Metakaolins in der Geopolymerisationsreaktion gewertet. Dabei war der Beitrag dieser Signale zur integralen Gesamtintensität hier derart hoch, dass sich scheinbar nur für etwa 10 % des Aluminiums eine neue strukturelle Umgebung in 4facher Koordination durch Sauerstoff ergeben hat. Weitere 16 % bis 19 % des Aluminiums lagen in den Syntheseprodukten wie schon im Metakaolin als Al(IV) vor. Eine andere Erklärung für die hohen Anteile der Al(V)- und Al(VI)-Signale am NMR-Spektrum bietet eine unbekannt große Menge an Al in so stark ungeordneter Umgebung, dass sich dessen Signalbeiträge wegen ihrer großen Breite nicht mehr vom Untergrund abheben. Im vorliegenden Fall erscheint diese Erklärung ebenfalls plausibel, da die Untersuchungsergebnisse der anderen Charakterisierungsmethoden keine Hinweise auf überwiegende Anteile von nicht umgesetztem Metakaolin liefern. Ob und wie die nachgewiesenen AlO_5- und AlO_6-Polyeder eventuell Teil der Geopolymer-Struktur sind, ist noch unklar.

Statt Reste des Metakaolins konnten bei zwei der Geopolymer-Proben, die Al(V)- und Al(VI)-Signale im ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrum aufwiesen, mittels SEM Einschlüsse beobachtet werden, bei denen es sich – auch unter Berücksichtigung der dazugehörigen ^{29}Si-MAS-NMR-Spektren – wahrscheinlich um Wasserglas bzw. nicht aufgelöstes Kieselgel handelt. Die Mikrostruktur der die Einschlüsse umgebenden Matrix sowie der übrigen MetaMax-basierten Geopolymere erschien rau und zerklüftet. Allerdings bestätigte sich der Eindruck einer das Material durchdringenden, schwammartigen Hohlraumstruktur bei höherer Vergrößerung nicht. Während SEM-Aufnahmen der Oberfläche zudem suggerieren, dass das Material aus sphärischen Partikeln ähnlicher Größe aufgebaut ist, lässt sich ein solcher aus einzelnen Partikeln bestehender Aufbau an einer Bruchfläche nicht erkennen. Dies bedeutet auch, dass die im Modell für die Fits der Paarverteilungsfunktionen angenommenen Nanopartikel mit etwa 1 nm Durchmesser folglich entweder schlicht zu klein sind um mit Hilfe gegebener Mittel beobachtet werden zu können oder aber keine Partikel im eigentlichen Sinne darstellen, das heißt keine räumliche Begrenzung des Materials, sondern lediglich eine Begrenzung der strukturellen Ordnung beschreiben. In diesem Fall handelt es sich bei den an der Geopolymeroberfläche beobachteten Partikeln mit

etwa 40 nm Durchmesser vermutlich um Makromoleküle als Ausdruck des polymeren Charakters der Geopolymere.

Neben dem für die meisten Synthesen eingesetzten Metakaolin MetaMax wurden hier auch verschiedene andere Metakaoline für die Geopolymer-Synthese verwendet und sowohl die strukturellen Unterschiede der Edukte als auch der Produkte herausgearbeitet. Während sich dabei die interatomaren Abstände unabhängig von der Metakaolinwahl kaum unterschieden, konnten insbesondere mikrostrukturell relativ große Unterschiede im Vergleich diverser Geopolymere beobachtet werden. Neben den oben erwähnten Wasserglas-Einschlüssen und sphärischen Partikeln an der Materialoberfläche wurden bei Geopolymeren auf Basis anderer Metakaoline natürlichen Ursprungs lamellare Strukturen beobachtet, die vermutlich auf Reste des Ausgangsmaterials zurückzuführen sind. Eine glasartige Mikrostruktur zeigte dagegen ein Geopolymer auf Basis synthetischen Metakaolins.

Ebenso variabel zeigten sich die Ergebnisse bei der Untersuchung der Nahordnung mittels Raman-Spektroskopie. Hier wurden bereits bei den Edukten deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren festgestellt, die sich vor allem in unterschiedlich starker und in unterschiedlichen Wellenzahlbereichen auftretender Fluoreszenz äußerten. Zudem stellte sich heraus, dass ein Massenanteil von nur etwa 2 % Anatas in den Metakaolinen bzw. 0,5 % bis 0,7 % in den resultierenden Geopolymeren ausreicht, damit die zugehörigen Signale das Raman-Spektrum im Fingerabdruck-Bereich dominieren und andere Signale verbergen. Andererseits konnten bei den Raman-Spektren der Geopolymere ohne nennenswerte Anatas-Beimengungen durchaus Unterschiede beobachtet werden, auch wenn sich deren Ursache und strukturelle Bedeutung aufgrund unzureichender Vergleichsdaten oft nicht klären ließ. Erwähnenswert ist allerdings, dass sich prinzipiell keine Raman-Signale von AlO_6-Oktaedern wie bei Kaolinit abhoben, und dass sich auch mittels IR-Spektroskopie nicht die von AlO_6-Oktaedern typischen Al–O-Streckschwingungen beobachten ließen. Bei den Geopolymeren mit Anatas sind solche Signale womöglich zu schwach und deshalb nicht erkennbar, bei den anderen Geopolymeren ist eventuell kein oder deutlich weniger Al(VI) enthalten.

In Bezug auf die Grundbausteine der Geopolymer-Struktur, zeigte ein Argical-Na-Geopolymer im Gegensatz zu den MetaMax-basierten Geopolymeren fast ausschließlich Al(IV) im ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrum und damit die laut Literatur im Allgemeinen zu erwartende Al-Spezies. Ein Grund für die abweichende Struktur der MetaMax-basierten Geopolymere ist nicht ersichtlich.

Untersuchungen der Kationenintegration in das Alumosilikat-Gerüst der Geopolymer-Struktur wurden mittels MAS-NMR-Spektroskopie durchgeführt und ergaben nur für Na Hinweise auf eine Hydratisierung. Beim Rb wurde dagegen eine komplexe Signalform mit mehreren lokalen Maxima beobachtet, die mehr als nur eine Spezies in nicht lösungsähnlicher Umgebung als Ursache vermuten lässt. Die ^{133}Cs-MAS-NMR-Spektren verschiedener Geopolymere bzw. daraus hervorgegangener Pollucite zeigten wiederum unterschiedlich geformte und lokalisierte Signale, deren korrekte Interpretation nicht abschließend geklärt werden konnte. Eine lösungsähnliche Umgebung und damit Hydratisierung der Cs^+-Ionen ist jedoch nicht wahrscheinlich.

Da die durchgeführten Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie und TG-DSC ebenso wie die Volumenzunahmen infolge thermischer Behandlungen dennoch auf gewisse Mengen Wasser

in der Struktur hindeuten, scheinen OH-Gruppen und H_2O-Moleküle für Geopolymere keine strukturrelevante Rolle zu besitzen und sich eher zufällig im Material zu verteilen. Hinweise auf eine Konzentration des Wassers in Poren gab es nicht. Vielmehr erweckten die thermisch behandelten und infolgedessen aufgeblähten Proben den Eindruck einer allgemeinen, nicht auf lokale Bereiche begrenzten Volumenexpansion.

Generelles Fazit der hier zusammengetragenen Untersuchungsergebnisse ist, dass metakaolinbasierte Geopolymere kein einheitliches Bild abgeben. Zum Teil liefert bereits eine einzelne Probe unterschiedliche Ergebnisse in Abhängigkeit von der Probenpräparation oder dem untersuchten Teil der Probe (Oberfläche oder Inneres/Bruchfläche). Zudem widersprechen Ergebnisse unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden in Kombination mit ihrer typischerweise angenommenen Bedeutung einander in Teilen. Auf eine einzelne Methode begrenzt lassen sich dagegen oft strukturelle Gemeinsamkeiten finden. Beobachtete Unterschiede lassen sich wiederum oft nicht zufriedenstellend interpretieren und verlangen weitergehende Untersuchungen insbesondere auch im Bereich der Grundlagenforschung, um Rückschlüsse von bekannten Strukturen bzw. Strukturmerkmalen auf Merkmale der Geopolymer-Struktur ziehen zu können. Andererseits sind hier erstmals Messdaten solch vieler verschiedener Geopolymere mit unterschiedlichen Kationenbesetzungen und/oder auf Basis unterschiedlicher Metakaoline zusammengetragen und analysiert.

Festhalten lässt sich, dass es bei Geopolymeren ähnlich wie bei alumosilikatischen Gläsern offenbar durchaus unterschiedliche Strukturen bei praktisch identischer Pauschalzusammensetzung gibt und dass sich auch nur geringfügige Variationen bei Edukten oder Syntheseparametern merklich auf das Syntheseprodukt auswirken können. Unterschiede zwischen den amorphen Geopolymeren und ihren kristallinen Analoga bestehen nicht nur in der fehlenden Fernordnung, sondern äußern sich unter anderem in verzerrten TO_4-Tetraedern, einer Deformation der Ringstrukturen im Alumosilikat-Gerüst und womöglich auch in zusätzlichen AlO_5- und AlO_6-Gruppen sowie vielen verschiedenen Ringgrößen.

Obwohl in dieser Arbeit erstmals Strukturmodelle amorpher Geopolymere gezeigt sind, die nicht nur die Bedeutung gewonnener Messergebnisse veranschaulichen, sondern aus den Messergebnissen selbst (genauer gesagt aus den Paarverteilungsfunktionen) durch Verfeinerung verwandter Kristallstrukturmodelle abgeleitet wurden, spiegeln auch diese Modelle wahrscheinlich nur einen Teil der Realität wider. So blieben in den neuen Strukturmodellen Al(V)- und Al(VI)-Spezies ebenso unberücksichtigt wie möglicherweise vorhandene Ringe aus einer ungeraden Anzahl von TO_4-Tetraedern oder H_2O-Moleküle. Andererseits verdeutlichen sie die strukturelle Ähnlichkeit zu den zeolithischen Kristallstrukturen von Pollucit und Leucit und stellen zudem die ersten dreidimensionalen Strukturmodelle alumosilikatischer Geopolymere dar.

Zur Eingrenzung welche Faktoren für welche strukturellen Unterschiede zwischen den verschiedenen Geopolymeren verantwortlich sind und wie sich unterschiedliche Messergebnisse hinsichtlich ihrer strukturellen Bedeutung im Einzelnen interpretieren lassen, sind weiterführende Untersuchungen notwendig. Dabei stellen sich zusätzlich unter anderem folgende Fragen: Lassen sich bei ausreichend hoher Vergrößerung sphärische Partikel an der Oberfläche aller

Geopolymere beobachten? Wie sieht die Mikrostruktur der thermisch behandelten Geopolymere im Inneren, das heißt in einer Bruchfläche aus? Hängt die Beobachtung von Kaolinit-Lamellen im Geopolymer vom eingesetzten Metakaolin oder von der Art ab, wie SiO_2 in die Reaktion eingeht? Ist die Existenz von Al(V)- und Al(VI)-Spezies im Reaktionsprodukt allein abhängig vom eingesetzten Metakaolin? Sind diese Spezies wiederum tatsächlich auf Reste des Edukts zurückzuführen oder werden sie in die Geopolymer-Struktur integriert? Viele dieser Fragen können wahrscheinlich bereits durch weitere Messungen mittels hier verwendeter Methoden beantwortet werden. Auf andere Fragen lassen sich mittels neuer Methoden Antworten finden. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass Geopolymere eine deutlich diversere Struktur aufweisen als häufig angenommen wird und dass diese immer noch nicht erschöpfend verstanden ist.

Ob sich alumosilikatische bzw. metakaolinbasierte Geopolymere letztlich für die Entsorgung bestimmter Radionuklide eignen, lässt sich auf Basis der hier vorgestellten Ergebnisse nicht abschließend beurteilen. Die offensichtliche Variabilität der Geopolymer-Struktur erschwert es für die nukleare Entsorgung wichtige Eigenschaften – wie beispielsweise die Auslaugbeständigkeit hinsichtlich der Radionuklide ^{137}Cs und ^{90}Sr – vorherzusagen. Auch deuten einige Untersuchungsergebnisse auf Schwierigkeiten hin, ein gleichbleibendes Syntheseresultat mit konstanten Eigenschaften zu gewährleisten. Trotz gleicher Edukte und prinzipiell gleichem Vorgehen bei der Synthese führten in mindestens einem Fall womöglich eine geringfügig andere Umgebungstemperatur oder Luftfeuchtigkeit oder auch die andere Probenmenge mit folglich anderem Oberfläche/Volumen-Verhältnis und abweichender Reaktionswärmeabfuhr zu einem strukturell anderem Syntheseprodukt. Inwiefern sich diese strukturellen Unterschiede auf das Verhalten der Geopolymere auswirkt, ist noch unklar. Solange aber kein konstantes Syntheseresultat oder ein vernachlässigbarer Einfluss struktureller Unterschiede auf die Eigenschaften und das Verhalten der Geopolymere gewährleistet ist, erscheint der Einsatz von Geopolymeren in der nuklearen Entsorgung nicht sinnvoll. In weiteren Studien bleibt zu untersuchen, ob ein robustes System mit konstanten Eigenschaften gefunden werden kann.

Anhang

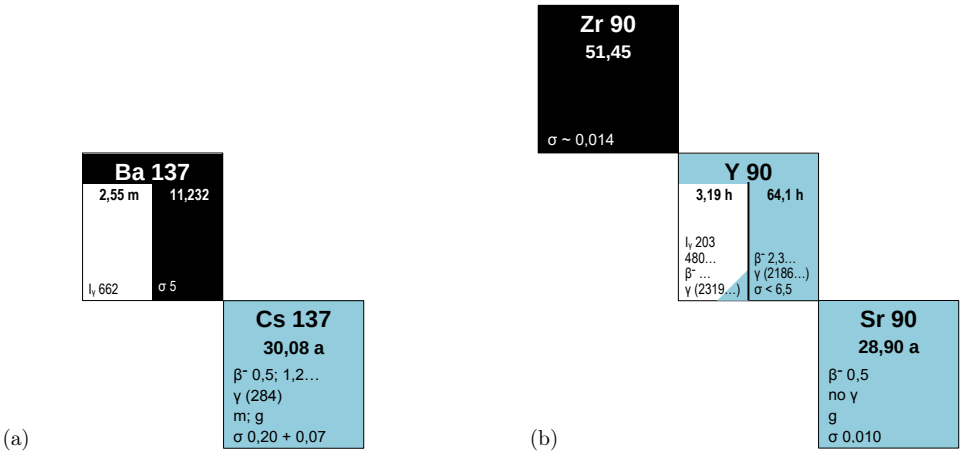
A. Spaltprodukte ^{137}Cs und ^{90}Sr

Sowohl Cs als auch Sr besitzen eine hohe Löslichkeit in Wasser, jedoch wird ihre Mobilität in der Geosphäre durch ihre bevorzugte Adhäsion an Tonminerale eingeschränkt [2]. Über die Nahrung oder Trinkwasser können Radioisotope beider Elemente (wie ^{137}Cs und ^{90}Sr) in den menschlichen Organismus gelangen. Cs und damit auch ^{137}Cs reichert sich wegen seiner chemischen Ähnlichkeit zu K vor allem in Muskelgewebe an und verursacht dort durch die ionisierende Strahlung Zellschäden. Zudem führt es durch Störung des Kaliumhaushalts zu Problemen bei der Übertragung von Nervenreizen. Die chemische Ähnlichkeit zwischen Sr und Ca verursacht insbesondere bei Kindern die Anreicherung von ^{90}Sr im Knochengewebe. Dort wird die Blutbildung gestört und es können Knochenkrebs und Leukämie hervorgerufen werden [2, 16].

Abbildung A.1 zeigt Ausschnitte aus der Karlsruher Nuklidkarte (8. Auflage) für die Radionuklide ^{137}Cs und ^{90}Sr mit den an den Zerfallsreihen beteiligten Nukliden. Sowohl ^{137}Cs als auch ^{90}Sr sind β^--Strahler mit Halbwertszeiten von etwa 30 Jahren. Zudem werden für beide beim Zerfall der Tochternuklide γ-Quanten frei.

Das Nuklid ^{137}Cs ist charakterisiert durch drei mögliche Übergänge mit unterschiedlichen Endpunktsenergien (vgl. Abbildung A.2 (a)). Die mit 94,7 % wahrscheinlichste β^--Emission erfolgt unter Freisetzung von 0,514 MeV und endet im metastabilen Zustand ^{137m}Ba. Im Folgenden werden beim Übergang in den stabilen Grundzustand 0,662 MeV in Form eines γ-Quants frei. Dieser Übergang besitzt eine Halbwertszeit von 2,55 Minuten. In etwa 5,3 % der Fälle geht ^{137}Cs direkt in den stabilen Grundzustand von ^{137}Ba über und emittiert dabei ein β^--Partikel mit bis zu 1,176 MeV. Diese Emission besitzt die höchste Energie in der Zerfallsreihe von ^{137}Cs. Mit einer Wahrscheinlichkeit von nur 0,0006 % erfolgt ein Zerfall von ^{137}Cs in einen angeregten Zustand von ^{137}Ba, begleitet durch die Emission eines β^--Partikels mit bis zu 0,892 MeV und anschließender Emission eines γ-Quants mit 0,284 MeV beim Übergang in den Grundzustand.

^{90}Sr zerfällt unter Aussendung eines β^--Partikels mit maximal 0,546 MeV zu ^{90}Y im Grundzustand. Der Zerfall von ^{90}Y erfolgt wiederum ebenfalls unter Emission eines β^--Partikels zu ^{90}Zr mit drei möglichen Endpunktsenergien (vgl. Abbildung A.2 (b)). Der direkte Übergang in den Grundzustand mit Freisetzung von 2,279 MeV ist am wahrscheinlichsten. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,0115 % erfolgt der Zerfall zunächst in angeregte Zustände von ^{90}Zr mit anschließender Emission von γ-Quanten mit 2,186 MeV bzw. 1,761 MeV beim Übergang in den stabilen Grundzustand von ^{90}Zr.



(a) (b)

Abbildung A.1: Ausschnitte aus der Karlsruher Nuklidkarte (8. Auflage) für die Radionuklide (a) ^{137}Cs und (b) ^{90}Sr mit den an den Zerfallsreihen beteiligten Nukliden [199].

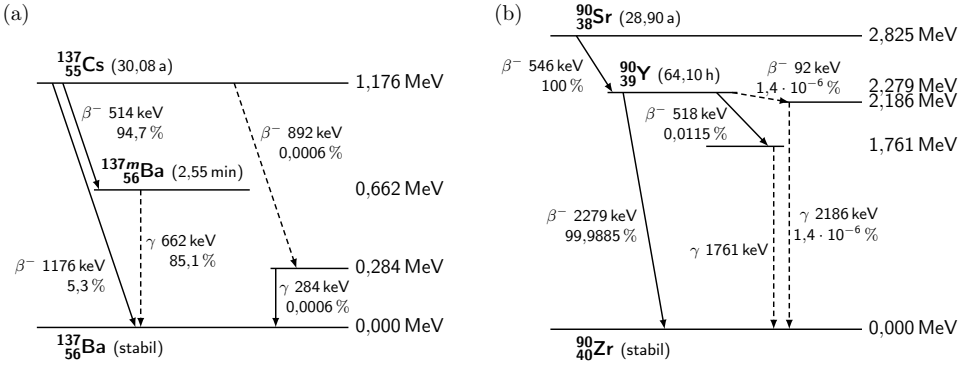


Abbildung A.2: Termschemata für die Zerfallsreihen von (a) ^{137}Cs und (b) ^{90}Sr sowie ihrer Tochternuklide (nach [199, 200]).

B. Verwendete Chemikalien

Tabelle B.1: Übersicht verwendeter Chemikalien inklusive in dieser Arbeit verwendeter Bezeichnungen sowie Angaben der Hersteller bzw. Lieferanten.

Bezeichnung	Erläuterungen
J.T.Baker	Kaolin, Powder; U.S.P-F.C.C.; 500 g; 2242-01; Batch No: 0000062941; J.T.Baker, Avantor Performance Materials
Argical	Argical-M 1200S; 2 kg; 31106501-09; Charge 0000120237; AGS Mineraux, Imerys
Satintone	Satintone W/Whitetex; 1 kg; Batch#31125G005; BASF Corporation
MetaMax	MetaMax; 1 kg; Batch#31025G022; BASF Corporation
Alfa Aesar	Aluminum silicate; Powder; $Al_2Si_2O_7 \cdot 2\,H_2O$; 14231; LOT: F24X024; Alfa Aesar
TEOS	Tetraethoxysilane, 99,9 %; $(C_2H_5O)_4Si$; 40251; LOT: T17A046; 100 g; Alfa Aesar
ANN	Aluminum nitrate nonahydrate, low mercury, Puratronic, 99,999 % (metals basis); Crystalline; $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$; 43145; LOT: 10184372; 100 g; Alfa Aesar
Ethanol	Ethanol absolute, reag. ISO, reag. Ph. Eur., $\geqslant$ 99,8 % (GC), liquid (clear, colorless); 32205-2,5L; Lot SZBE0990V; Sigma-Aldrich
Kieselgel	Silica gel 60; 0,063 mm – 0,100 mm; 1.15101.1000; LOT: TA1690801 402 & TA1939201 434; Merck
NaOH	Sodium hydroxide, pellets, 99,99 % (metals basis); 45780; LOT: H29X033; Alfa Aesar
KOH	Potassium hydroxide, 99,98 % (metals basis), 85 % min; Pellets; 44273; LOT: J29Y020; Alfa Aesar
CsOH	Cesium hydroxide hydrate, 99,9 % (metals basis), $CsOH \cdot x\,H_2O$ (15 – 20 % H_2O); 13233; LOT: F07Z026 & M06A010 & S25A022; Alfa Aesar
$Sr(OH)_2$	Strontium hydroxide octahydrate, 99 % (metals basis); crystalline; $Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$; 100 g; 41351; LOT C18X037; Alfa Aesar
$Ca(OH)_2$	Calcium hydroxide; for analysis; EMSURE; ACS, Reag. Ph Eur; 1.02047.0500; LOT K44366747410; Merck
$RbOH_{(aq)}$	Rubidium hydroxide solution, 50 wt.% in H_2O, 99,9 % trace metals basis; 243892-25G; LOT: 01226LHV; Sigma-Aldrich
Geosil	Geosil 14515; Wöllner GmbH & Co KG

C. Kristallstrukturen der Analcim-Gruppe

Analcim $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$, Leucit $KAlSi_2O_6$ und Pollucit $CsAlSi_2O_6$ sind Zeolithe, deren Kristallstrukturen wegen ihrer Homöotypie (zum Teil auch Isotypie) in der IMA-Klassifikation (*International Mineralogical Association*) in der Abteilung „Gerüstsilikate (Tektosilikate) mit zeolithischem H_2O“ zur Analcim-Gruppe zusammengefasst werden [187, 201]. Die Strukturmodelle lassen sich leicht ineinander überführen [157, 202]. Ihre Unterschiede beruhen im Wesentlichen auf der Größe der im Alumosilikat-Netzwerk integrierten Kationen, da diese die Kationenposition bestimmt und in manchen Fällen zu einer Verzerrung des Netzwerks führt.

Modifikationen von Analcim, Leucit und Pollucit mit maximaler Symmetrie lassen sich der kubischen Raumgruppe $I\,a\,\bar{3}\,d$ (Nr. 230) zuordnen. Daneben existieren tetragonale, im Fall von Analcim zudem orthorhombische, monokline und trikline Modifikationen [202]. Im Folgenden soll zunächst der Aufbau der kubischen Struktur (Raumgruppe $I\,a\,\bar{3}\,d$) beschrieben und im Anschluss daran die tetragonale Struktur (Raumgruppe $I\,4_1/a$, Nr. 88) daraus abgeleitet werden.

In beiden Fällen setzt sich das Alumosilikat-Netzwerk aus Ringen mit 4, 6 oder 8 TO_4-Tetraedern (mit $T = \mathrm{Si}, \mathrm{Al}$) zusammen, welche wiederum dreidimensional miteinander verknüpft sind (Abbildung C.1) [187]. Im Fall der kubischen Struktur sind die 4er- und 6er-Ringe regelmäßig geformt (Abbildung C.1 (a)), während die 8er-Ringe stark in $\langle 100 \rangle$-Richtung verzerrt sind (Abbildung C.1 (b)). Im tetragonalen Strukturmodell sind auch die 6er-Ringe gelängt. Entlang der $\langle 111 \rangle$-Richtung bilden die 6er-Ringe – im kubischen Fall – geradlinige Kanäle, in deren Zentrum sich die Positionen der Wasser-Moleküle (bei Analcim) bzw. größerer Kationen wie K^+, Rb^+ und Cs^+ (bei Leucit und Pollucit) befinden [187]. Na^+-Ionen rücken aufgrund ihrer geringen Größe näher an die TO_4-Tetraeder heran (siehe auch Abbildung C.2 (a)). Die 8er-Ringe bilden nicht-geradlinige Kanäle [187].

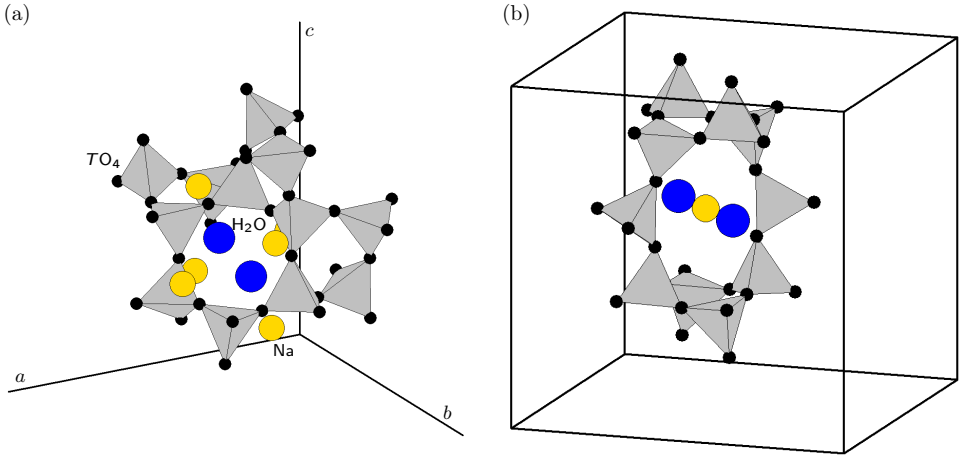


Abbildung C.1: Ringstrukturen im kubischen Kristallstrukturmodell von Analcim nach Taylor [203]. Verknüpfungen der (a) 4er- und 6er-Ringe sowie der (b) 4er- und 8er-Ringe. Die 6er-Ringe haben einen Durchmesser von etwa 6,8 Å, während die 8er-Ringe Abmessungen von etwa 4,4 Å × 6,8 Å besitzen.

Der strukturelle Unterschied zwischen den kubischen Modifikationen von Analcim, Leucit und Pollucit wird anhand von Abbildung C.2 (a) ersichtlich. K^+- und Cs^+-Ionen (wie auch Rb^+) besetzen wegen ihres größeren Radius nicht die gleichen Position wie die Na^+-Ionen, sondern die Positionen, die sonst von Wasser-Molekülen eingenommen werden [157, 187, 202]. Die Na^+-Positionen bleiben dabei unbesetzt.

Bei Raumtemperatur ist für Leucit jedoch eine tetragonale Struktur (Raumgruppe $I\,4_1/a$) stabiler, da die K^+-Ionen etwas zu klein für die Gitterlücken der kubischen Struktur sind. Als Folge wird das Alumosilikat-Netzwerk durch leichte Rotationen und Verschiebungen der Tetraeder verzerrt (siehe Abbildung C.2 (b)), so dass sich kleinere Gitterlücken und somit auch kürzere K–O-Abstände ergeben [157].

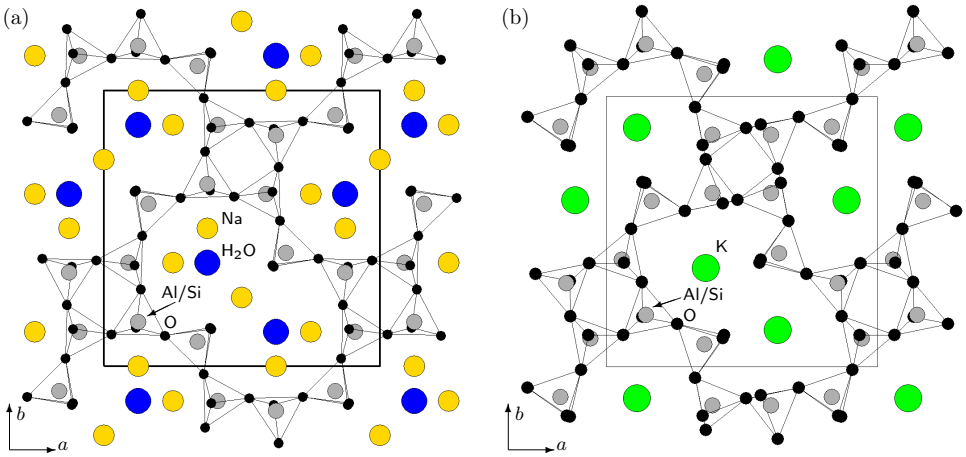


Abbildung C.2: Kristallstrukturen von (a) Analcim (Taylor, [203]) und (b) Leucit (Mazzi *et al.*, COD Nr. 96-900-0486, [157]). Dargestellt ist der Bereich gegeben durch $-0{,}3 < (x, y) < 1{,}3$ und $-0{,}03 < z < 0{,}3$.

D. IR-Spektrum des Kaolins J.T.Baker

Das IR-Spektrum des Kaolins J.T.Baker (Abbildung D.1) bestätigt die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie. Es sind sowohl im Fingerabdruck-Bereich unterhalb von etwa 1500 cm^{-1} die typischen Banden von Kaolinit zu sehen als auch die vier zu erwartenden Signale zwischen 3600 cm^{-1} und 3700 cm^{-1}, die von in die Struktur integrierten H_2O-Molekülen und OH-Gruppen herrühren (siehe auch Tabelle D.1) [82, 109].

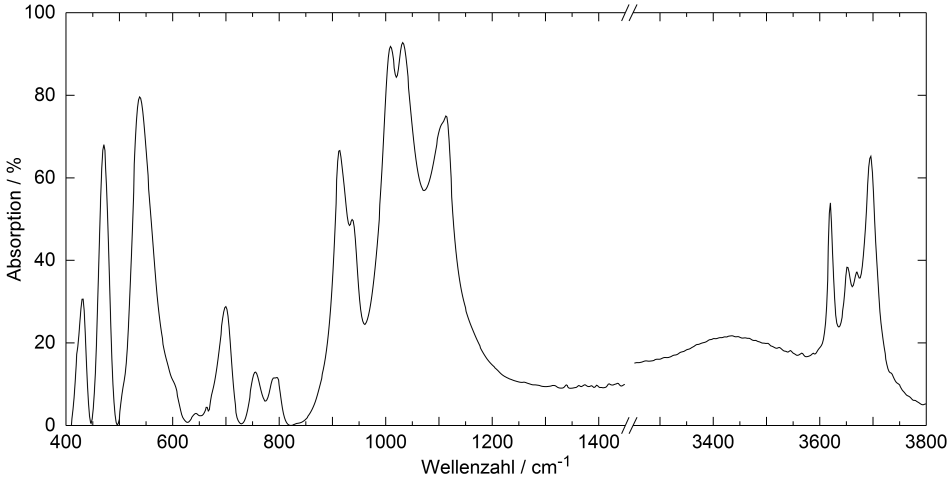


Abbildung D.1: IR-Spektrum des Kaolins J.T.Baker.

Tabelle D.1: Kaolinit-Banden.

Bandenlage in cm^{-1}	Zuordnung
431	vermutlich asymmetrische Biegeschwingung in SiO_4-Tetraedern (eigentlich IR-inaktiv nach [76, 194])
471	*T*–O–*T*-Biege- & Streckschwingung [109, 204]
538	Al–O-Streckschwingung in AlO_6-Oktaedern [109, 204]
700, 755, 796	Si–O- & Al–O-Streckschwingungen [109, 204]
913, 941	Al–O–H-Biegeschwingungen [109, 204]
1009, 1032	Si–O–Si- & Si–O–Al-Gitterschwingungen [204]
1114	Si–O-Streckschwingung [204]
3620, 3652, 3669, 3695	O–H-Streckschwingungen [82, 109]

E. IR-Spektren-Fits

Die im Folgenden gezeigten Fits bieten lediglich einen Anhaltspunkt zur Bestimmung der Signalanzahl und -lagen, da sich meist mehrere, durch die Amorphie der Geopolymere breite Signalbeiträge überlappen. Je mehr Signale zur Beschreibung eines aus mehreren Beiträgen zusammengesetzten Peaks genutzt werden, desto genauer lässt sich der Peak im Allgemeinen nähern. Dabei steigt jedoch die Zahl gleichwertiger Lösungen, so dass ihre Beliebigkeit zunimmt. Deshalb wurde in den gezeigten Fits auf eine möglichst geringe Anzahl an Signalen, die die Messkurve dennoch möglichst genau abbilden, geachtet.

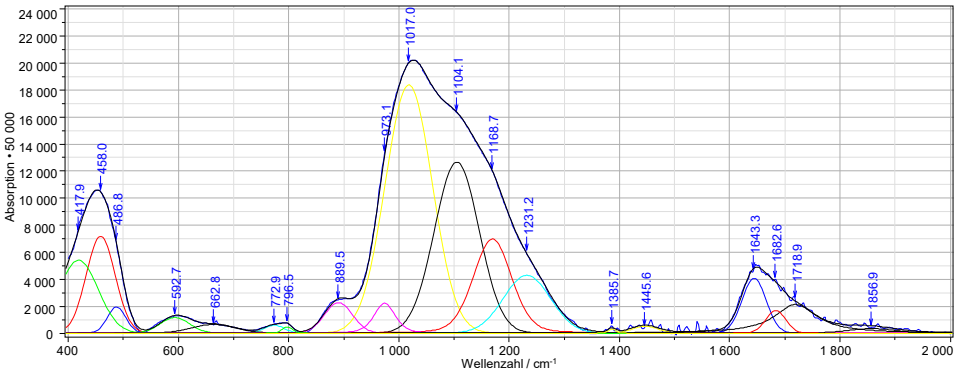


Abbildung E.1: Fit des IR-Spektrums vom MetaMax-basierten Na-Geopolymer (Probenmenge: 3,1 mg).

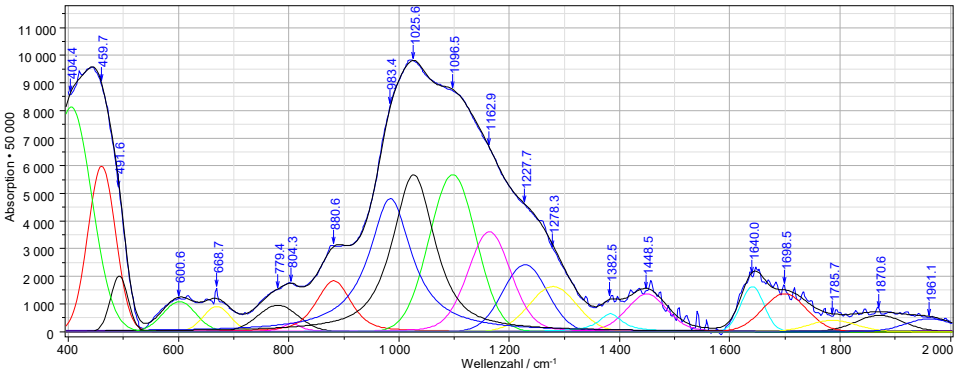


Abbildung E.2: Fit des IR-Spektrums vom MetaMax-basierten K-Geopolymer (Probenmenge: 3,1 mg).

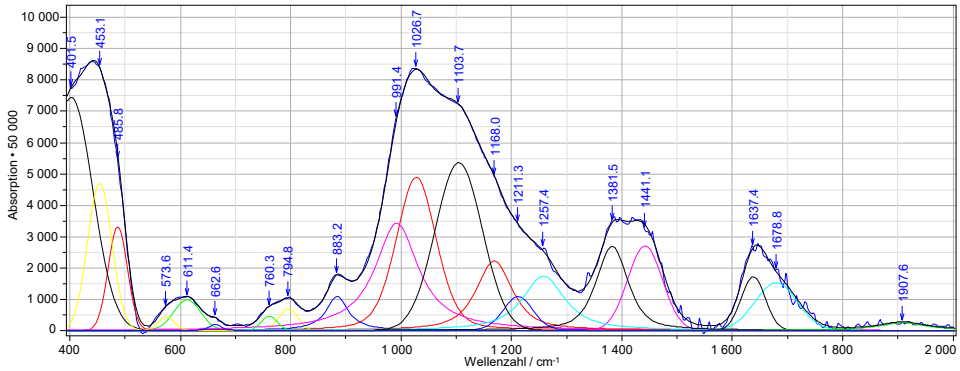
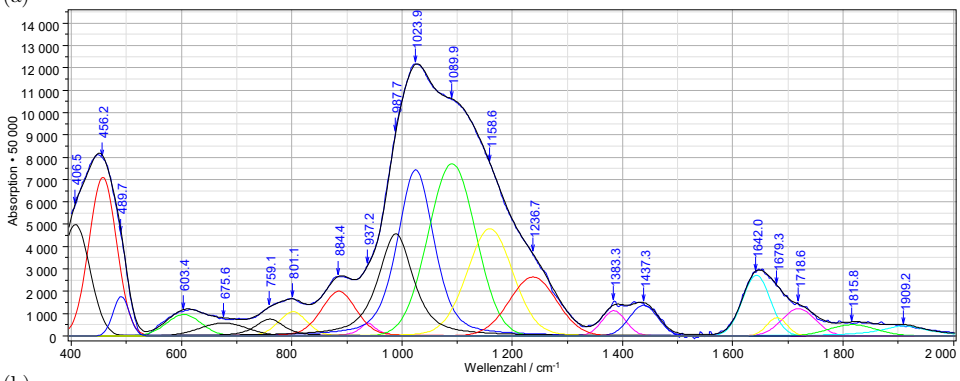


Abbildung E.3: Fit des IR-Spektrums vom MetaMax-basierten Rb-Geopolymer (Probenmenge: 3,3 mg).

(a)



(b)

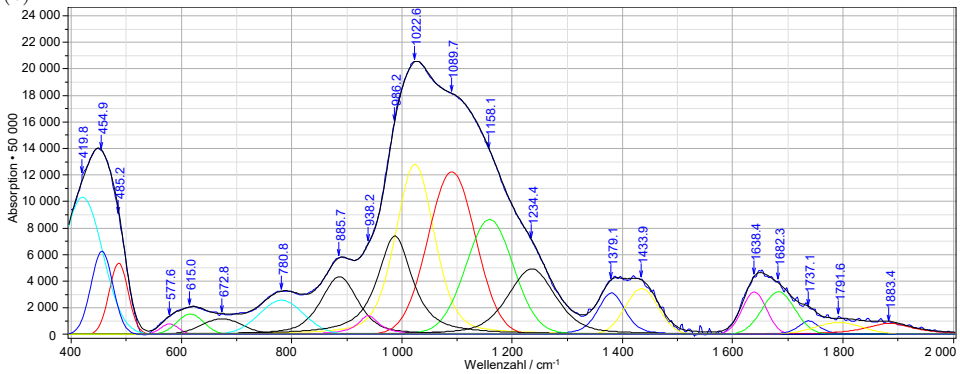


Abbildung E.4: Fit der IR-Spektren vom MetaMax-basierten Cs-Geopolymer (Probenmenge: (a) 2,9 mg, (b) 4,3 mg).

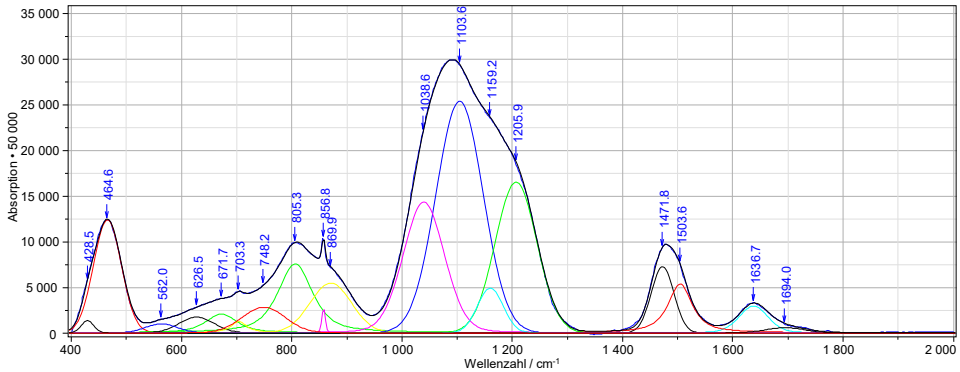


Abbildung E.5: Fit des IR-Spektrums vom MetaMax-basierten Sr-Geopolymer (Probenmenge: 0,9 mg).

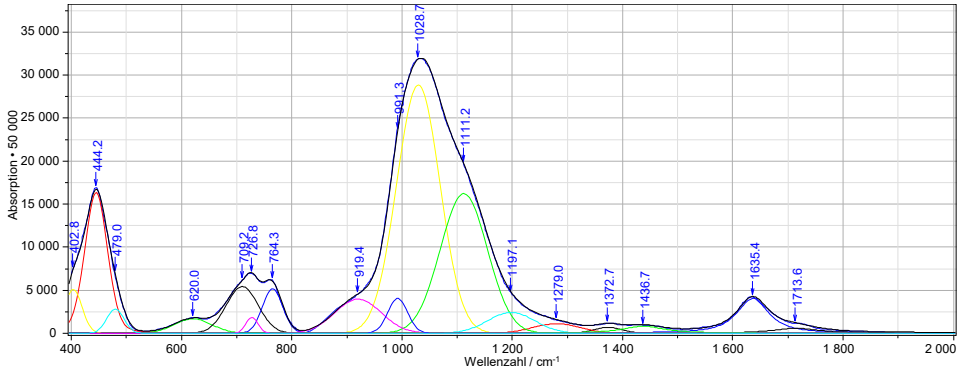


Abbildung E.6: Fit des IR-Spektrums vom MetaMax-basierten Cs-Geopolymer nach 3 h bei 90 °C (Probenmenge: 0,5 mg).

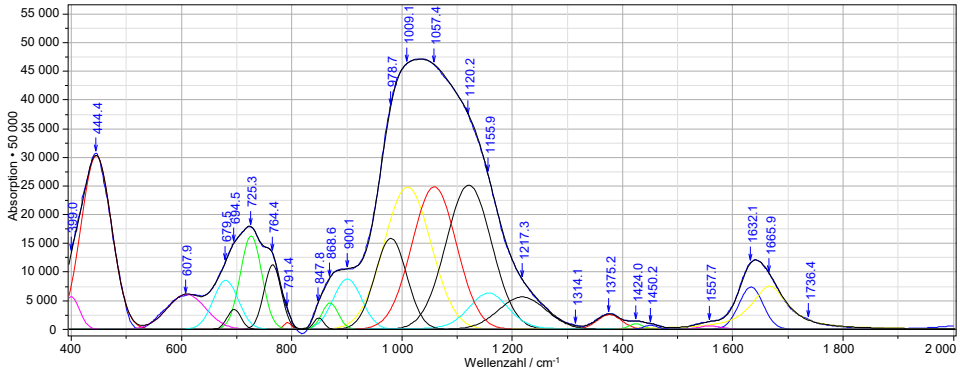


Abbildung E.7: Fit des IR-Spektrums vom MetaMax-basierten Cs-Geopolymer mit Si/Al = 2,0 (Probenmenge: 1,6 mg).

F. Vergleich der Synchrotron-Beamlines

Gesamtstreuexperimente (*total scattering experiments*) wurden sowohl an der ESRF als auch am DESY durchgeführt. Um die Vergleichbarkeit der Daten trotz unterschiedlicher Messaufbauten zu untersuchen, wurden für eine Reihe von Proben Messungen in beiden Forschungseinrichtungen durchgeführt. Exemplarisch sind in Abbildung F.1 die gemessenen Intensitäten einer kristallisierten Geopolymer-Probe mit Pollucit-Struktur dargestellt. Die Grafik zeigt sowohl die Daten, die mittels CuKα-Strahlung ($\lambda = 1{,}541\,874$ Å, *Bruker AXS D4 ENDEAVOR*) gewonnen wurden, als auch die gestreuten Intensitäten der Synchrotronstrahlung mit Wellenlängen von $\lambda = 0{,}190\,895$ Å (ESRF) und $\lambda = (0{,}207\,21 \pm 0{,}000\,01)$ Å (DESY). Des Weiteren wurden von derselben Probe auch Beugungsdaten mit Hilfe eines Diffraktometers, das für Einkristalle konzipiert ist, aufgenommen. Das Einkristall-Diffraktometer *SuperNova* von *Agilent Technologies* arbeitet mit MoKα-Strahlung ($\lambda = 0{,}710\,806$ Å) und besitzt einen Flächendetektor ähnlich wie die Messaufbauten an der ESRF sowie am DESY. Im Gegensatz zu den sonst in dieser Arbeit genutzten Pulverröntgendiffraktometern, erlaubt das Einkristallröntgendiffraktometer die Untersuchung der in einer Kapton-Kapillare präparierten Pulverprobe, wie sie bereits für die Synchrotronexperimente eingesetzt wurde. Auf diese Weise war es möglich, dieselbe Probe nach der Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung unverändert zu untersuchen.

Abbildung F.1 zeigt, dass die Peakbreiten in den am DESY gewonnenen Daten deutlich größer ist, als in den anderen drei Datensätzen. Hierfür werden zwei mögliche Ursachen angenommen: Eine geringere Auflösung des Detektors oder aber die partielle Amorphisierung der Probe. Zur Überprüfung der ersten These, wurden in Tabelle F.1 einige Kenngrößen zusammengetragen, die die Auflösung der Detektoren bzw. ihrer Messergebnisse beschreiben und vergleichen lassen. Im Pulverröntgendiffraktogramm der CuKα-Strahlung liegen die beiden stärksten Reflexe, welche den Netzebenen 321 und 400 entsprechen, – in Übereinstimmung mit Literaturdaten – bei etwa $2\theta_{321} = 24{,}4°$ und $2\theta_{400} = 26{,}1°$ bzw. Q-Werten von $1{,}72\,\text{Å}^{-1}$ und $1{,}84\,\text{Å}^{-1}$. Entsprechend der Bragg-Gleichung (siehe Gleichung 2.2) treten diese Reflexe bei Verwendung anderer Wellenlängen bei anderen Winkelwerten auf. Die Länge des Q-Vektors bleibt dagegen konstant. Wie in Abbildung F.2 gezeigt, kann mit Hilfe der Winkel, unter denen die Reflexe zu erwarten sind, und dem jeweiligen Abstand zwischen Probe und Detektor, wiederum der daraus resultierende Abstand der zwei Reflexe auf dem Detektor gemäß der Gleichung

$$\Delta a = a_{400} - a_{321} = l \cdot [\tan(2\theta_{400}) - \tan(2\theta_{321})] \tag{F.1}$$

berechnet werden. Dieser Abstand im Vergleich zur Pixelgröße der verschiedenen Detektoren erlaubt wiederum eine Beurteilung der Auflösung der verschiedenen experimentellen Konfigurationen.

Anhand von Tabelle F.1 wird deutlich, dass der Abstand zwischen den hier betrachteten Hauptreflexen des Pollucits bei der ESRF größer und die Pixelgröße des Detektors kleiner ist als am DESY. Die Auflösung der DESY-Daten ist somit geringer. Ob die starke Peakverbreiterung allein auf diese schlechtere Auflösung zurückzuführen ist, lässt sich anhand der Beugungsdaten, welche mit Hilfe des Einkristall-Diffraktometers *SuperNova* gewonnen wurden, beurteilen. Bei einer Wellenlänge von 0,710 806 Å und einem Abstand zwischen Probe und Detektor

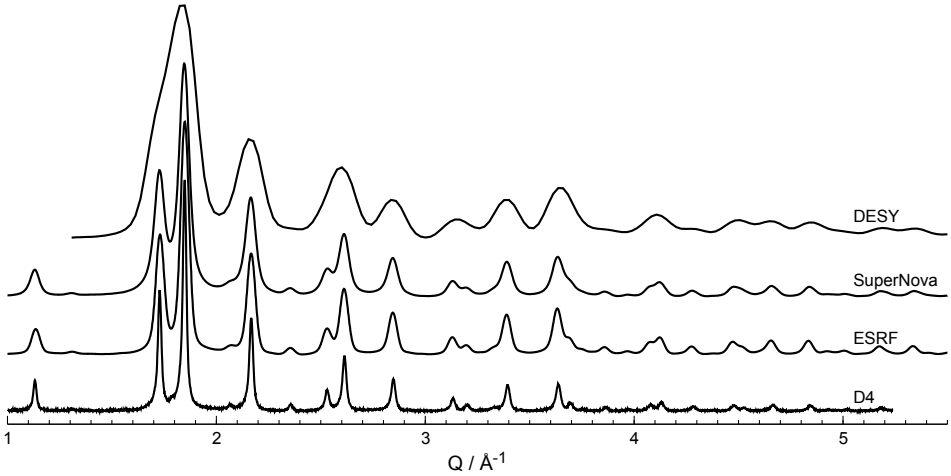


Abbildung F.1: Untergrundkorrigierte Röntgenbeugungsdaten eines kristallisierten Cs-Geopolymers mit Pollucit-Struktur unter Verwendung unterschiedlicher experimenteller Aufbauten.

von ca. 100 mm ist der Abstand zwischen den Hauptreflexen hier ähnlich wie der Wert der ESRF. Dagegen ist die Pixelgröße des Detektors kleiner als bei der ESRF, auch wenn bei der Umwandlung der 2D-Daten vom Flächendetektor in ein eindimensionales Pulver-Diffraktogramm stets zwei Pixel gekoppelt betrachtet wurden, was zu einer virtuellen Pixelgröße von 62 µm im Fall des Einkristall-Diffraktometers führt. Dennoch zeigen die Messdaten eine klare Trennung der beiden Hauptreflexe und insgesamt ein sehr ähnliches Ergebnis wie die Daten von der ESRF. Damit kann eine Amorphisierung des Pollucits in Folge der Synchrotronstrahlung ausgeschlossen werden und die Verbreiterung der Peaks in dem am DESY gemessenenen Diffraktogramm ist allein auf das geringere Auflösungsvermögen des Messaufbaus zurückzuführen.

Als Folge der reduzierten Auflösung der DESY-Beugungsdaten gegenüber den ESRF-Daten sind auch in den berechneten Paarverteilungsfunktionen $G(r)$ leichte Unterschiede möglich. Abbildung F.3 zeigt beispielhaft die aus den in Abbildung F.1 gezeigten Diffraktogrammen berechneten Paarverteilungsfunktionen. Die strukturelle Fernordnung des Materials, die sich bereits in den ausgeprägten Bragg-Reflexen zeigte, spiegelt sich auch in den Paarverteilungsfunktionen $G(r)$ durch das Auftreten unterscheidbarer Peaks bis hin zu hohen r-Werten wider. Ebenso lässt sich die geringere Auflösung der DESY-Daten im Vergleich zu den ESRF-Daten anhand verbreiterter und zum Teil miteinander verschmelzender Peaks (z. B. bei 3,2 Å) beobachten.

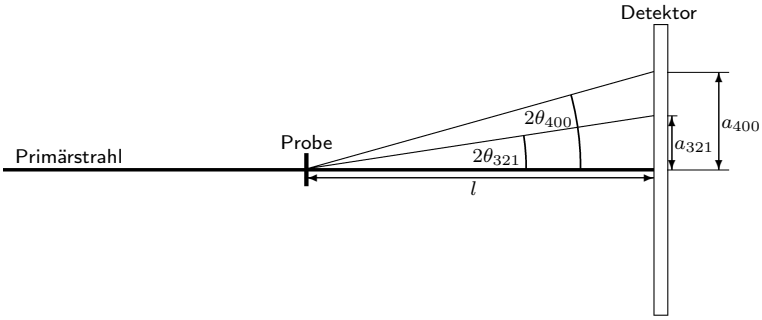


Abbildung F.2: Skizze des Messaufbaus zur Berechnung des Abstands $\Delta a = a_{400} - a_{321}$ zwischen den beiden Hauptreflexen von Pollucit.

Tabelle F.1: Für das Auflösungsvermögen relevante Kenngrößen der unterschiedlichen hier genutzten Messaufbauten.

	D4	ESRF	DESY	SuperNova
Röntgenquelle	CuKα	Synchrotron	Synchrotron	MoKα
Wellenlänge λ in Å	1,541874	0,190895	0,20721	0,710806
Den Reflexen der Netzebenen 321 und 400 in Pollucit zuzuordnende Winkel ...				
... $2\theta_{321}$ in ° ($\hat{=}\, Q_{321} = 1{,}72\,\text{Å}^{-1}$)	24,4	3,0	3,3	11,2
... $2\theta_{400}$ in ° ($\hat{=}\, Q_{400} = 1{,}84\,\text{Å}^{-1}$)	26,1	3,2	3,5	12,0
Abstand l in mm		380	191	100
Abstand Δa in mm		1,37	0,75	1,40
Pixelgröße in µm		100	200	31 · 2

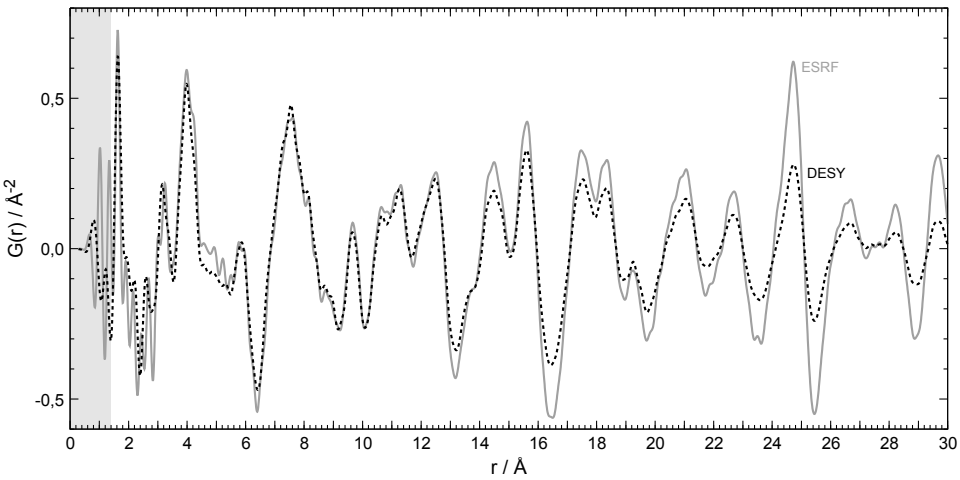


Abbildung F.3: Paarverteilungsfunktionen eines kristallisierten Cs-Geopolymers mit Pollucit-Struktur entsprechend den ESRF- und DESY-Daten aus Abbildung F.1.

G. PDF-Fits und Übersicht vergleichbarer Literatur-Daten

Nachfolgend dargestellt sind die Fits der Paarverteilungsfunktionen vom Metakaolin MetaMax sowie von verschiedenen Geopolymeren, ausgehend vom Kaolinit-Strukturmodell von Bish und Von Dreele (COD Nr. 96-900-9231, [33]) bzw. vom Leucit-Kristallstrukturmodell nach Mazzi *et al.* (COD Nr. 96-900-0486, [157]). Aufgetragen sind jeweils die experimentelle Paarverteilungsfunktion $G_{\text{obs}}(r)$, die anhand des Modells berechnete Paarverteilungsfunktion $G_{\text{calc}}(r)$ sowie die Differenzfunktion $G_{\text{diff}}(r)$. Der jeweils angegebene R_w-Wert stellt ein Maß für die Abweichung zwischen Experiment und Modell dar und wurde von *PDFgui* entsprechend der Gleichung

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} w(r_i)\left[G_{\text{obs}}(r_i) - G_{\text{calc}}(r_i)\right]^2}{\sum_{i=1}^{N} w(r_i) G_{\text{obs}}^2(r_i)}} \tag{G.1}$$

berechnet [156, 205].

Unterhalb der Abbildungen sind jeweils die zugehörigen Fit-Parameter inklusive ihrer von *PDFgui* abgeschätzten Standardabweichungen (Werte in Klammern) tabellarisch aufgeführt. Obwohl die Absolutwerte der ausgegebenen Standardabweichungen unter anderem wegen fehlender initialer Unsicherheiten der gemessenen Intensitäten kritisch zu betrachten sind, wurden sie hier der Vollständigkeit und Nachvollziehbarkeit halber aus den Fit-Ergebnissen übernommen, da insbesondere unverhältnismäßig hohe Werte auf Instabilitäten im Fit durch Korrelationen zwischen den verfeinerten Parametern hindeuten. Wurde die Anzahl der verfeinerten Parameter reduziert, führte dies zu kleineren Standardabweichungen bei den verbliebenen verfeinerten Parametern.

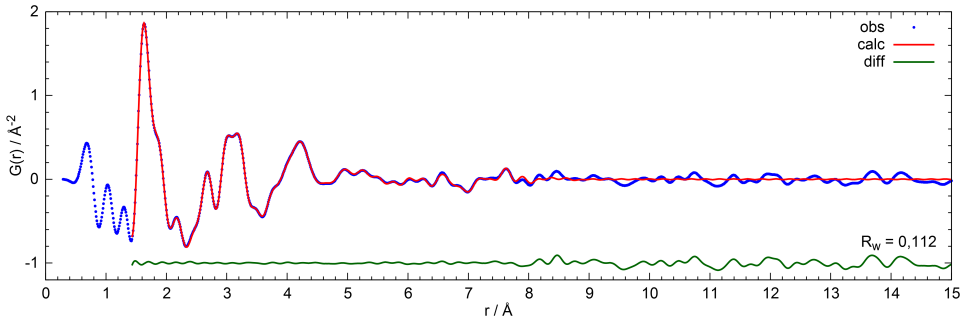


Abbildung G.1: PDF-Fit von MetaMax (ESRF-Daten).

Tabelle G.1: Parameter zum Fit aus Abbildung G.1.

Fit-Bereich in Å:	$r = 1{,}4 - 15{,}0$
Dämpfungsparameter in $Å^{-1}$:	$Qdamp = 0{,}0169$
Daten-Skalierungsfaktor:	$dscale = 0{,}606436$ (0,32)
	Kaolinit
Gitterparameter in Å:	$a = 6{,}01448$ (0,0017)
	$b = 8{,}40107$ (0,0021)
	$c = 7{,}92459$ (0,0029)
	$\alpha = 87{,}2574$ (0,036)
	$\beta = 118{,}3130$ (0,022)
	$\gamma = 87{,}5867$ (0,039)
*delta2** in $Å^2$:	1,50907 (27)

* zur Beschreibung korrelierter atomarer Bewegungen

Nanopartikel-Durchmesser in Å: $spdiameter = 9{,}56031$ (2,4)

	x	y	z	$u_{11} = u_{22} = u_{33}$ in $Å^2$	occ
Al1	0,240568 (6e+3)	0,478382 (2,3e+3)	0,505658 (2,5e+3)	0,0052484 (0,015)	1
Al2	0,761468 (6e+3)	0,352439 (2,3e+3)	0,488411 (2,5e+3)	0,0052484 (0,015)	1
Si1	0,0236243 (6e+3)	0,327734 (2,3e+3)	0,0855501 (2,5e+3)	1,22246e-5 (5,7e-5)	1
Si2	0,538327 (6e+3)	0,179847 (2,3e+3)	0,0865075 (2,5e+3)	1,22246e-5 (5,7e-5)	1
O1	0,0445358 (6e+3)	0,324158 (2,3e+3)	0,303061 (2,5e+3)	1,57306e-7 (3,8e-7)	1
O2	0,154363 (6e+3)	0,641178 (2,3e+3)	0,321382 (2,5e+3)	1,57306e-7 (3,8e-7)	1
O3	0,00638 (6e+3)	0,504263 (2,3e+3)	0,0165963 (2,5e+3)	1,57306e-7 (3,8e-7)	1
O4	0,200315 (6e+3)	0,234920 (2,3e+3)	0,0171039 (2,5e+3)	1,57306e-7 (3,8e-7)	1
O5	0,211999 (6e+3)	0,773803 (2,3e+3)	0,0268807 (2,5e+3)	1,57306e-7 (3,8e-7)	1
O6	0,0500085 (6e+3)	0,967403 (2,3e+3)	0,291781 (2,5e+3)	1,57306e-7 (3,8e-7)	1
O7	0,902165 (6e+3)	0,168062 (2,3e+3)	0,590413 (2,5e+3)	1,57306e-7 (3,8e-7)	1
O8	0,0171196 (6e+3)	0,470291 (2,3e+3)	0,582611 (2,5e+3)	1,57306e-7 (3,8e-7)	1
O9	0,0215885 (6e+3)	0,877653 (2,3e+3)	0,577386 (2,5e+3)	1,57306e-7 (3,8e-7)	1

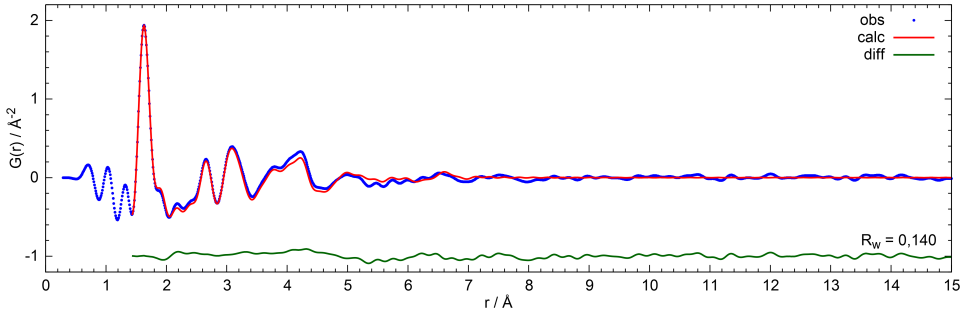


Abbildung G.2: PDF-Fit vom MetaMax-basierten, bei Raumtemperatur ausgehärteten Na-Geopolymer (ESRF-Daten).

Tabelle G.2: Parameter zum Fit aus Abbildung G.2.

Fit-Bereich in Å:	$r = 1{,}4 - 15{,}0$
Dämpfungsparameter in Å^{-1}:	$Qdamp = 0{,}0169$
Daten-Skalierungsfaktor:	$dscale = 0{,}401067$ (0,3)
	Leucit
Gitterparameter in Å:	$a = b = 12{,}9756$ (0,52)
	$c = 13{,}5094$ (0,87)
$delta2^*$ in Å^2:	2,42918 (0,061)

* zur Beschreibung korrelierter atomarer Bewegungen

Nanopartikel-Durchmesser in Å: $spdiameter = 8{,}25089$ (3,6)

	x	y	z	$u_{11} = u_{22} = u_{33}$ in Å^2	occ
Na	0,396672 (0,089)	0,375668 (0,074)	0,12161 (0,057)	0,00738002 (0,082)	0,8571
Al1	0,0391539 (0,026)	0,403541 (0,032)	0,1658 (0,061)	0,00211934 (18)	0,2857
Al2	0,16583 (0,031)	0,614248 (0,065)	0,133385 (0,033)	0,00211934 (18)	0,2857
Al3	0,37788 (0,035)	0,649968 (0,027)	0,0965533 (0,043)	0,00211934 (18)	0,2857
Si1	0,0391539 (0,026)	0,403541 (0,032)	0,1658 (0,061)	0,00217457 (6,7)	0,7143
Si2	0,16583 (0,031)	0,614248 (0,065)	0,133385 (0,033)	0,00217457 (6,7)	0,7143
Si3	0,37788 (0,035)	0,649968 (0,027)	0,0965533 (0,043)	0,00217457 (6,7)	0,7143
O1	0,137153 (0,073)	0,333439 (0,044)	0,0983944 (0,028)	0,000214058 (0,014)	1,0000
O2	0,0904724 (0,051)	0,511844 (0,043)	0,130028 (0,034)	0,000214058 (0,014)	1,0000
O3	0,140284 (0,051)	0,678777 (0,037)	0,234956 (0,047)	0,000214058 (0,014)	1,0000
O4	0,157889 (0,053)	0,706812 (0,03)	0,0425175 (0,083)	0,000214058 (0,014)	1,0000
O5	0,280945 (0,039)	0,582914 (0,04)	0,149474 (0,052)	0,000214058 (0,014)	1,0000
O6	0,487106 (0,05)	0,593772 (0,059)	0,175406 (0,036)	0,000214058 (0,014)	1,0000

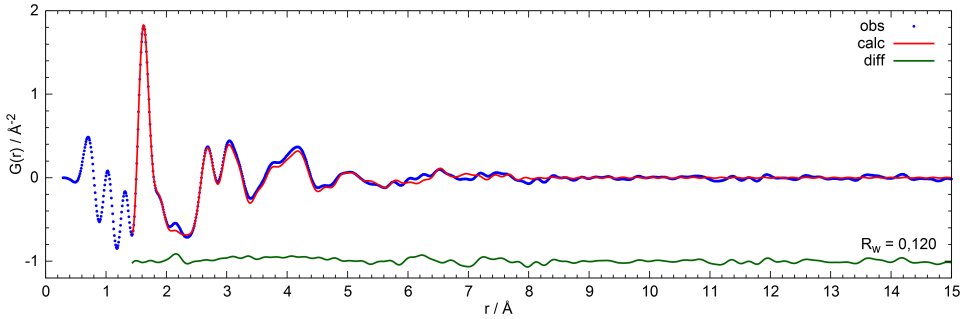


Abbildung G.3: PDF-Fit vom MetaMax-basierten, bei Raumtemperatur ausgehärteten K-Geopolymer (ESRF-Daten).

Tabelle G.3: Parameter zum Fit aus Abbildung G.3.

Fit-Bereich in Å:	$r = 1{,}4 - 15{,}0$
Dämpfungsparameter in Å^{-1}:	$Qdamp = 0{,}0169$
Daten-Skalierungsfaktor:	$dscale = 0{,}517326$ (0,18)
	Leucit
Gitterparameter in Å:	$a = b = 12{,}9659$ (0,36)
	$c = 13{,}3393$ (0,58)
*delta2** in Å^2:	2,42371 (0,071)

* zur Beschreibung korrelierter atomarer Bewegungen

Nanopartikel-Durchmesser in Å: $spdiameter = 9{,}35777$ (3,3)

	x	y	z	$u_{11} = u_{22} = u_{33}$ in Å^2	occ
K	0,38253 (0,035)	0,377104 (0,044)	0,110595 (0,051)	0,0247645 (0,14)	0,8571
Al1	0,0411683 (0,019)	0,407843 (0,032)	0,158758 (0,035)	0,00813171 (0,64)	0,2857
Al2	0,161914 (0,025)	0,622293 (0,023)	0,135248 (0,027)	0,00813171 (0,64)	0,2857
Al3	0,378052 (0,015)	0,64968 (0,017)	0,0943271 (0,023)	0,00813171 (0,64)	0,2857
Si1	0,0411683 (0,019)	0,407843 (0,032)	0,158758 (0,035)	0,00636471 (0,19)	0,7143
Si2	0,161914 (0,025)	0,622293 (0,023)	0,135248 (0,027)	0,00636471 (0,19)	0,7143
Si3	0,378052 (0,015)	0,64968 (0,017)	0,0943271 (0,023)	0,00636471 (0,19)	0,7143
O1	0,138862 (0,024)	0,329715 (0,015)	0,0955203 (0,021)	0,000286859 (0,012)	1,0000
O2	0,0815384 (0,02)	0,520097 (0,02)	0,135895 (0,024)	0,000286859 (0,012)	1,0000
O3	0,136902 (0,025)	0,684329 (0,025)	0,239645 (0,02)	0,000286859 (0,012)	1,0000
O4	0,151524 (0,022)	0,689682 (0,024)	0,0366333 (0,014)	0,000286859 (0,012)	1,0000
O5	0,285266 (0,027)	0,576483 (0,02)	0,152501 (0,022)	0,000286859 (0,012)	1,0000
O6	0,487104 (0,014)	0,593623 (0,017)	0,175971 (0,021)	0,000286859 (0,012)	1,0000

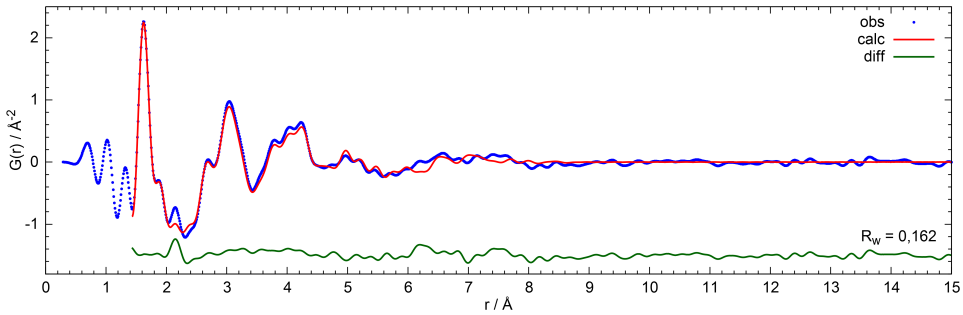


Abbildung G.4: PDF-Fit vom MetaMax-basierten, bei Raumtemperatur ausgehärteten Rb-Geopolymer (ESRF-Daten).

Tabelle G.4: Parameter zum Fit aus Abbildung G.4.

Fit-Bereich in Å:	$r = 1{,}4 - 15{,}0$
Dämpfungsparameter in $Å^{-1}$:	$Qdamp = 0{,}0169$
Daten-Skalierungsfaktor:	$dscale = 0{,}845554$ (0,16)
	Leucit
Gitterparameter in Å:	$a = b = 13{,}0295$ (0,19)
	$c = 13{,}4336$ (0,54)
$delta2^*$ in $Å^2$:	2,43622 (0,15)

* zur Beschreibung korrelierter atomarer Bewegungen

Nanopartikel-Durchmesser in Å: $spdiameter = 9{,}34313$ (1,7)

	x	y	z	$u_{11} = u_{22} = u_{33}$ in $Å^2$	occ
Rb	0,381102 (0,023)	0,385241 (0,013)	0,114011 (0,012)	0,0101798 (0,02)	0,8571
Al1	0,0389319 (0,012)	0,406524 (0,012)	0,160321 (0,012)	0,000910897 (1,5)	0,2857
Al2	0,157251 (0,015)	0,625623 (0,014)	0,133953 (0,0088)	0,000910897 (1,5)	0,2857
Al3	0,379855 (0,011)	0,651922 (0,0091)	0,0947949 (0,015)	0,000910897 (1,5)	0,2857
Si1	0,0389319 (0,012)	0,406524 (0,012)	0,160321 (0,012)	0,00110685 (0,58)	0,7143
Si2	0,157251 (0,015)	0,625623 (0,014)	0,133953 (0,0088)	0,00110685 (0,58)	0,7143
Si3	0,379855 (0,011)	0,651922 (0,0091)	0,0947949 (0,015)	0,00110685 (0,58)	0,7143
O1	0,131045 (0,017)	0,333861 (0,018)	0,0854978 (0,017)	0,000283689 (0,0082)	1,0000
O2	0,0785714 (0,017)	0,523314 (0,02)	0,122475 (0,021)	0,000283689 (0,0082)	1,0000
O3	0,135411 (0,031)	0,678285 (0,022)	0,244854 (0,016)	0,000283689 (0,0082)	1,0000
O4	0,152264 (0,02)	0,688366 (0,016)	0,0350519 (0,011)	0,000283689 (0,0082)	1,0000
O5	0,288779 (0,011)	0,580775 (0,015)	0,150298 (0,02)	0,000283689 (0,0082)	1,0000
O6	0,486332 (0,013)	0,590707 (0,014)	0,177686 (0,019)	0,000283689 (0,0082)	1,0000

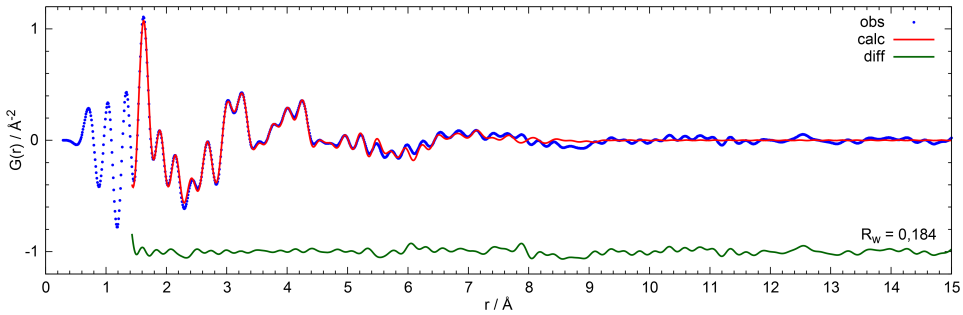


Abbildung G.5: PDF-Fit vom MetaMax-basierten, bei Raumtemperatur ausgehärteten Cs-Geopolymer (ESRF-Daten).

Tabelle G.5: Parameter zum Fit aus Abbildung G.5.

Fit-Bereich in Å:	$r = 1{,}4 - 15{,}0$
Dämpfungsparameter in $Å^{-1}$:	$Qdamp = 0{,}0169$
Daten-Skalierungsfaktor:	$dscale = 0{,}360557$ (0,14)
	Leucit
Gitterparameter in Å:	$a = b = 12{,}9548$ (0,0017)
	$c = 13{,}8949$ (0,0042)
*delta2** in $Å^2$:	2,43123 (4)

* zur Beschreibung korrelierter atomarer Bewegungen

Nanopartikel-Durchmesser in Å: $spdiameter = 9{,}96189$ (3,2)

	x	y	z	$u_{11} = u_{22} = u_{33}$ in $Å^2$	occ
Cs	0,404328 (0,011)	0,380958 (0,013)	0,107909 (0,011)	0,0108189 (0,024)	0,8571
Al1	0,0499907 (0,019)	0,402833 (0,012)	0,178495 (0,012)	3,34529e-5 (0,15)	0,2857
Al2	0,154979 (0,0061)	0,61519 (0,012)	0,14043 (0,016)	3,34529e-5 (0,15)	0,2857
Al3	0,378559 (0,013)	0,63931 (0,011)	0,103087 (0,014)	3,34529e-5 (0,15)	0,2857
Si1	0,0499907 (0,019)	0,402833 (0,012)	0,178495 (0,012)	3,38673e-5 (0,058)	0,7143
Si2	0,154979 (0,0061)	0,61519 (0,012)	0,14043 (0,016)	3,38673e-5 (0,058)	0,7143
Si3	0,378559 (0,013)	0,63931 (0,011)	0,103087 (0,014)	3,38673e-5 (0,058)	0,7143
O1	0,135174 (0,00021)	0,326882 (0,00021)	0,0961581 (0,00017)	2,99785e-8 (1,3e-7)	1,0000
O2	0,0813392 (9,1e-5)	0,519997 (0,00014)	0,135964 (0,00014)	2,99785e-8 (1,3e-7)	1,0000
O3	0,136357 (0,00013)	0,679299 (0,00016)	0,242445 (0,00019)	2,99785e-8 (1,3e-7)	1,0000
O4	0,141449 (5,4e-5)	0,719391 (0,00018)	0,0468547 (0,00019)	2,99785e-8 (1,3e-7)	1,0000
O5	0,287596 (7,3e-5)	0,571769 (0,00013)	0,156507 (9,1e-5)	2,99785e-8 (1,3e-7)	1,0000
O6	0,492841 (7,7e-5)	0,59012 (7,4e-5)	0,173778 (0,00012)	2,99785e-8 (1,3e-7)	1,0000

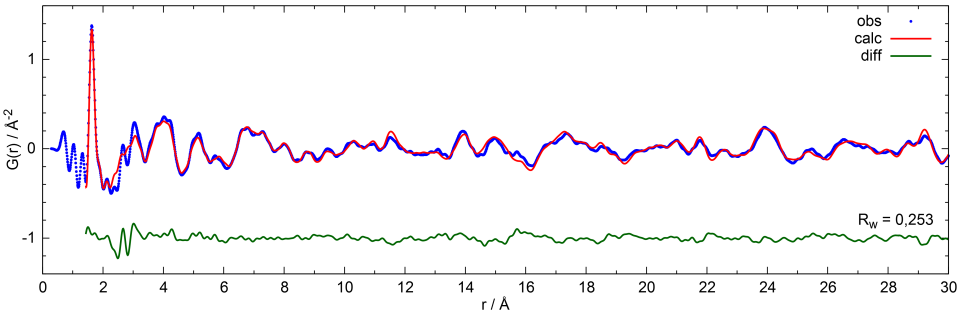


Abbildung G.6: PDF-Fit vom MetaMax-basierten K-Geopolymer nach thermischer Behandlung für 3 h bei 1150 °C (ESRF-Daten).

Tabelle G.6: Parameter zum Fit aus Abbildung G.6.

Fit-Bereich in Å:	$r = 1{,}4 - 30{,}0$
Dämpfungsparameter in $Å^{-1}$:	$Qdamp = 0{,}0169$
Daten-Skalierungsfaktor:	$dscale = 0{,}234997$ (0,078)
	Leucit
Gitterparameter in Å:	$a = b = 13{,}076$ (0,059)
	$c = 13{,}7571$ (0,11)
*delta2** in $Å^2$:	2,48893 (0,27)

* zur Beschreibung korrelierter atomarer Bewegungen

	x	y	z	$u_{11} = u_{22} = u_{33}$ in $Å^2$	occ
K	0,357282 (0,052)	0,366805 (0,04)	0,10241 (0,034)	0,134176 (0,2)	0,8571
Al1	0,0596658 (0,012)	0,398702 (0,012)	0,166473 (0,011)	0,0153928 (96)	0,2857
Al2	0,165644 (0,013)	0,609152 (0,013)	0,130599 (0,014)	0,0153928 (96)	0,2857
Al3	0,387782 (0,019)	0,640783 (0,014)	0,0840819 (0,014)	0,0153928 (96)	0,2857
Si1	0,0596658 (0,012)	0,398702 (0,012)	0,166473 (0,011)	0,0154082 (36)	0,7143
Si2	0,165644 (0,013)	0,609152 (0,013)	0,130599 (0,014)	0,0154082 (36)	0,7143
Si3	0,387782 (0,019)	0,640783 (0,014)	0,0840819 (0,014)	0,0154082 (36)	0,7143
O1	0,137878 (0,025)	0,315609 (0,017)	0,0975946 (0,023)	0,0193774 (0,02)	1,0000
O2	0,0934927 (0,021)	0,510197 (0,016)	0,136638 (0,023)	0,0193774 (0,02)	1,0000
O3	0,135323 (0,024)	0,677081 (0,02)	0,225134 (0,027)	0,0193774 (0,02)	1,0000
O4	0,151935 (0,027)	0,683533 (0,024)	0,0393712 (0,019)	0,0193774 (0,02)	1,0000
O5	0,291672 (0,021)	0,578923 (0,022)	0,139245 (0,026)	0,0193774 (0,02)	1,0000
O6	0,478621 (0,024)	0,597247 (0,024)	0,162224 (0,02)	0,0193774 (0,02)	1,0000

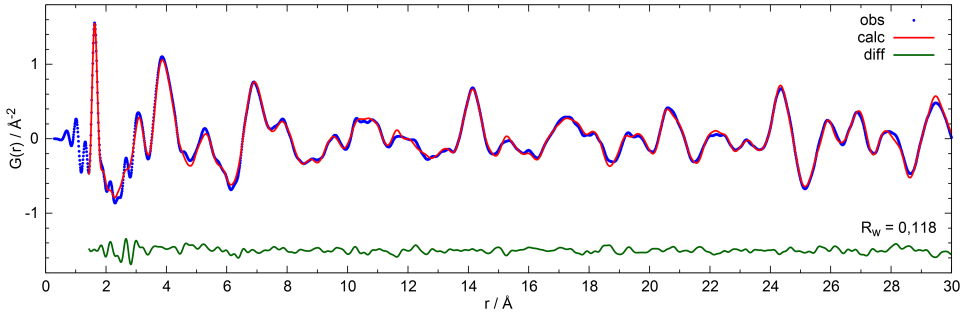


Abbildung G.7: PDF-Fit vom MetaMax-basierten Rb-Geopolymer nach thermischer Behandlung für 3 h bei 1150 °C (ESRF-Daten).

Tabelle G.7: Parameter zum Fit aus Abbildung G.7.

Fit-Bereich in Å:	$r = 1{,}4 - 30{,}0$	
Dämpfungsparameter in $Å^{-1}$:	$Qdamp = 0{,}0169$	
Daten-Skalierungsfaktor:	$dscale = 0{,}468962$ (0,079)	
	Leucit	Feldspathoid
Phasen-Skalierungsfaktor:	$pscale = 0{,}663513$ (0,087)	$pscale = 0{,}336487$ (0,087)
Relativer Phasengehalt bezogen auf ...		
... die Atomzahl:	0,707946 (0,06)	0,292054 (0,06)
... die Elementarzellenzahl:	0,299448 (0,061)	0,700552 (0,061)
... die Masse:	0,682218 (0,063)	0,317782 (0,063)
Gitterparameter in Å:	$a = b$	$a = 9{,}1668$ (0,05)
	$= 13{,}378$ (0,047)	$b = 5{,}34178$ (0,032)
	$c = 13{,}6286$ (0,08)	$c = 8{,}7737$ (0,045)
$delta2^*$ in $Å^2$:	2,37456 (0,36)	2,78941 (1,5)

* zur Beschreibung korrelierter atomarer Bewegungen

Leucit

	x	y	z	$u_{11} = u_{22} = u_{33}$ in $Å^2$	occ
Rb	0,356793 (0,014)	0,366612 (0,013)	0,118725 (0,012)	0,048329 (0,038)	0,778377 (0,24)
Al1	0,064303 (0,013)	0,395353 (0,014)	0,165561 (0,012)	0,043480 (0,2)	0,259459 (0,079)
Al2	0,168049 (0,013)	0,602411 (0,014)	0,131745 (0,016)	0,043480 (0,2)	0,259459 (0,079)
Al3	0,385770 (0,013)	0,643732 (0,012)	0,092913 (0,0098)	0,043480 (0,2)	0,259459 (0,079)
Si1	0,064303 (0,013)	0,395353 (0,014)	0,165561 (0,012)	0,008830 (0,015)	0,740541 (0,079)
Si2	0,168049 (0,013)	0,602411 (0,014)	0,131745 (0,016)	0,008830 (0,015)	0,740541 (0,079)
Si3	0,385770 (0,013)	0,643732 (0,012)	0,092913 (0,0098)	0,008830 (0,015)	0,740541 (0,079)
O1	0,128465 (0,021)	0,299555 (0,02)	0,108350 (0,019)	0,014895 (0,022)	1,0000
O2	0,103838 (0,022)	0,503442 (0,023)	0,136146 (0,021)	0,014895 (0,022)	1,0000
O3	0,137801 (0,023)	0,694200 (0,025)	0,248634 (0,018)	0,014895 (0,022)	1,0000
O4	0,125271 (0,024)	0,687583 (0,022)	0,033472 (0,017)	0,014895 (0,022)	1,0000
O5	0,279781 (0,017)	0,576441 (0,022)	0,120054 (0,026)	0,014895 (0,022)	1,0000
O6	0,479947 (0,019)	0,629070 (0,024)	0,156572 (0,025)	0,014895 (0,022)	1,0000

Feldspathoid

	x	y	z	$u_{11} = u_{22} = u_{33}$ in Å^2	occ
Rb	0,201783 (0,0089)	0,459500 (1,1e+2)	0,505072 (0,02)	0,020144 (0,016)	0,897176 (0,34)
Al	0,428132 (0,024)	0,988039 (1,1e+2)	0,317385 (0,022)	0,013588 (0,035)	0,897176 (0,34)
Si1	0,428132 (0,024)	0,988039 (1,1e+2)	0,317385 (0,022)	0,013588 (0,035)	0,102824 (0,34)
Si2	0,089706 (0,021)	0,988630 (1,1e+2)	0,198356 (0,02)	0,011563 (0,027)	1,0000
O1	0,112512 (0,028)	0,959749 (1,1e+2)	0,031210 (0,026)	0,010734 (0,02)	1,0000
O2	0,016868 (0,041)	0,724406 (1,1e+2)	0,265931 (0,041)	0,010734 (0,02)	1,0000
O3	0,978497 (0,041)	0,210977 (1,1e+2)	0,245811 (0,036)	0,010734 (0,02)	1,0000
O4	0,252863 (0,039)	0,111028 (1,1e+2)	0,290342 (0,04)	0,010734 (0,02)	1,0000

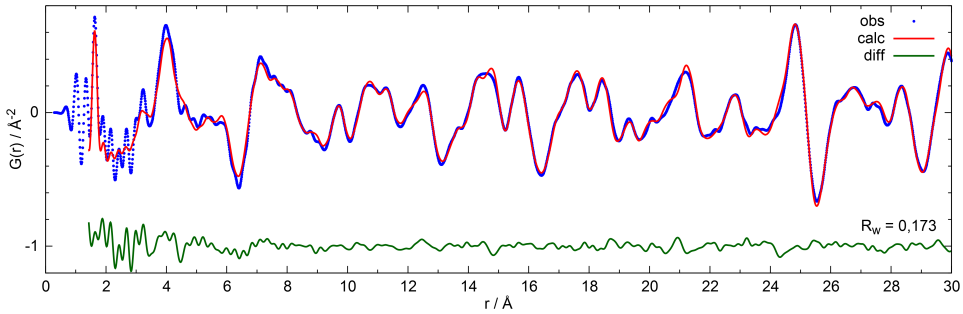


Abbildung G.8: PDF-Fit vom MetaMax-basierten Cs-Geopolymer nach thermischer Behandlung für 3 h bei 1150 °C (ESRF-Daten).

Tabelle G.8: Parameter zum Fit aus Abbildung G.8.

Fit-Bereich in Å:	$r = 1{,}4 - 30{,}0$	
Dämpfungsparameter in Å^{-1}:	$Qdamp = 0{,}0169$	
Daten-Skalierungsfaktor:	$dscale = 0{,}213906$ (0,049)	
	Pollucit	Feldspathoid
Phasen-Skalierungsfaktor:	$pscale = 0{,}760336$ (0,13)	$pscale = 0{,}239664$ (0,13)
Relativer Phasengehalt bezogen auf ...		
... die Atomzahl:	0,802363 (0,092)	0,197637 (0,092)
... die Elementarzellenzahl:	0,414758 (0,14)	0,585242 (0,14)
... die Masse:	0,778529 (0,1)	0,221471 (0,1)
Gitterparameter in Å:	$a = b = c$	$a = 9{,}32864$ (0,12)
	$= 13{,}6679$ (0,023)	$b = 5{,}39762$ (0,067)
		$c = 9{,}10657$ (0,1)
$delta2^*$ in Å^2:	2,53364 (0,25)	2,8823 (3)

* zur Beschreibung korrelierter atomarer Bewegungen

Pollucit

	x	y	z	$u_{11} = u_{22} = u_{33}$ in Å^2	occ
Cs	0,125	0,125	0,125	0,0299597 (0,012)	0,861651 (0,22)
Al	0,662343 (0,0041)	0,587657 (0,0041)	0,125	0,0208158 (0,017)	0,287217 (0,073)
Si	0,662343 (0,0041)	0,587657 (0,0041)	0,125	0,0208158 (0,017)	0,712783 (0,073)
O	0,101894 (0,0097)	0,126058 (0,013)	0,719007 (0,011)	0,0577269 (0,048)	1,000000

Feldspathoid

	x	y	z	$u_{11} = u_{22} = u_{33}$ in Å^2	occ
Cs	0,19082 (0,02)	0,534351 (7,3e+5)	0,494004 (0,036)	0,0260847 (0,036)	0,88598 (0,75)
Al	0,404913 (0,11)	0,02738 (7,3e+5)	0,325167 (0,083)	0,0194569 (0,14)	0,88598 (0,75)
Si1	0,404913 (0,11)	0,02738 (7,3e+5)	0,325167 (0,083)	0,0194569 (0,14)	0,11402 (0,75)
Si2	0,0970017 (0,078)	0,0478335 (7,3e+5)	0,182374 (0,056)	0,00832877 (0,067)	1,000000
O1	0,0986611 (0,081)	0,898816 (7,3e+5)	0,0166046 (0,073)	0,00479398 (0,029)	1,000000
O2	0,9862309 (0,067)	0,783199 (7,3e+5)	0,244599 (0,076)	0,00479398 (0,029)	1,000000
O3	0,0429327 (0,083)	0,314029 (7,3e+5)	0,215096 (0,072)	0,00479398 (0,029)	1,000000
O4	0,271906 (0,069)	0,934055 (7,3e+5)	0,248046 (0,1)	0,00479398 (0,029)	1,000000

Tabelle G.9: Übersicht bisher publizierter PDF-Daten (GP = Geopolymer).

Synchrotronröntgenbeugungsdaten	
Na-GP Rowles (2004) [69]	Si/Al = 1,08 bis 3,0 und Na/Al = 0,51 bis 2,00, ausgehärtet bei 75 °C für 24 h G(r) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung
Cs-GP Provis (2006) [65]	$1{,}23\,Cs_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3{,}95\,SiO_2$, ausgehärtet bei 60 °C für 48 h G(r) in Abhängigkeit von der Temperatur (Vergleich mit kubischem und tetragonalem Pollucit)
Cs- und K-GP Bell (2008) und Bell *et al.* (2008) [50, 67, 71]	$M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot 11\,H_2O$ mit $M = \mathrm{Cs, K}$, ausgehärtet bei 50 °C für 24 h G(r) in Abhängigkeit von der Temperatur (Vergleich mit kubischem Pollucit $I\,a\,\bar{3}\,d$ und tetragonalem Leucit $I\,4_1/a$)
Na-GP White *et al.* (2013) [68]	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 11\,H_2O$, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot 11\,H_2O$, $0{,}25\,Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 11\,H_2O$ G(r) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sowie der Reaktionszeit (Vergleich mit Metakaolin und Hydrosodalith)
Na-GP Lambertin *et al.* (2013) [70]	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3{,}6\,SiO_2 \cdot 12\,H_2O$, ausgehärtet bei 20 °C für 4 d G(r) vor und nach γ-Bestrahlung (Vergleich mit Nephelin)
$(Na_{1-x}Cs_x)$-GP Chlique *et al.* (2015) [66]	$(Na_{1-x}Cs_x)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3{,}6\,SiO_2 \cdot 12\,H_2O$ mit $x = 0{,}08, 0{,}15, 0{,}42$, ausgehärtet bei RT (95 % Luftfeuchtigkeit) für 5 d G(r) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Vergleich mit Nephelin $P\,6_3/m$, Pollucit $I\,a\,\bar{3}\,d$ und Feldspatoid $P\,n\,a\,2_1$)
Neutronenbeugungsdaten	
K-GP White *et al.* (2010) [72]	$KAlSi_2O_6 \cdot 4{,}78\,D_2O \cdot 0{,}72\,H_2O$, ausgehärtet bei 60 °C für 2 Wochen G(r) in Abhängigkeit von der Temperatur (Vergleich mit Leucit)
K-GP White *et al.* (2011) [73]	$KAlSi_2O_6 \cdot 5{,}5D_2O$ und $KAlSiO_4 \cdot 5{,}5D_2O$ G(r) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

H. Quadrupol-Eigenschaften des ^{27}Al-Kerns

Da ^{27}Al ein Kern mit Spin $I = 5/2$ und demnach ein Quadrupol-Kern ist, sind die durch den Zeeman-Effekt aufgespaltenen Energieniveaus nicht länger äquidistant. Somit lassen sich für eine einzelne strukturelle Spezies fünf verschiedene Übergänge beobachten: der Zentralübergang (*central transition*, CT, $m = 1/2 \leftrightarrow m = -1/2$) sowie zwei Satellitenübergangspaare (*satellite transitions*, ST1, $m = \pm 3/2 \leftrightarrow m = \pm 1/2$ und ST2, $m = \pm 5/2 \leftrightarrow m = \pm 3/2$) [98, 183, 206, 207]. Die Quadrupol-Wechselwirkung 1. Ordnung wirkt sich unter MAS-Bedingungen nur auf die Satellitenübergänge aus und verursacht eine Streuung der integralen Signalintensität auf zahlreiche Seitenbanden (*spinning sidebands*, SSB) [98, 183, 206, 207]. Dadurch sind die Signalamplituden der Satellitenübergänge wiederum deutlich kleiner als die des Zentralübergangs. Die Quadrupol-Wechselwirkung 2. Ordnung wirkt sich auf sämtliche Übergänge aus und äußert sich in einer komplexen, verbreiterten Linienform sowie einer Verschiebung des Signalschwerpunkts [98, 105, 106, 183, 206]. Durch hohe Magnetfeldstärken und schnelle Rotation der Probe im magischen Winkel zur Magnetfeldrichtung können die Linienverbreiterung sowie die Verschiebung in Folge der Quadrupol-Wechselwirkung 2. Ordnung in unterschiedlichem Maß reduziert werden, sodass sich die Signalschwerpunkte der isotropen chemischen Verschiebung annähern [105, 208]. Dabei reduziert die MAS-Technik die Linienverbreiterung jedoch nur um etwa Faktor 4, während sich die Magnetfeldstärke antiproportional auf die Linienbreite auswirkt [105].

Generell ist die Linienverbreiterung durch die Quadrupol-Wechselwirkung 2. Ordnung für den 2. Satellitenübergang (ST2) stärker als für den Zentralübergang (CT) und für diesen wiederum stärker als für den 1. Satellitenübergang (ST1). Dies führt zusammen mit der geringeren Amplitude der Satellitenübergange dazu, dass der 2. Satellitenübergang häufig zu breit und schwach ist, um beobachtet werden zu können [206, 207]. Das zentrale Signal des 1. Satellitenübergangs überlappt häufig mit dem des Zentralübergangs, kann aber über die äquidistanten Seitenbanden mit näherungsweise gleicher Linienform vom Signal des Zentralübergangs separiert werden.

Ist die Signalbreite der Seitenbanden des 1. Satellitenübergangs größer als die Signalbreite des Zentralübergangs, so deutet dies auf eine unvollständige Mittelung der Quadrupol-Wechselwirkung 1. Ordnung und damit auf eine Abweichung des tatsächlichen vom idealen magischen Winkel mit 54,73° hin. In diesem Fall entspricht die Linienform der Resonanz zudem der des Pulverspektrums wie es ohne MAS beobachtet werden würde [209].

Die Verschiebung der Signalschwerpunkte durch die Quadrupol-Wechselwirkung, das heißt die Quadrupol-Verschiebung (*quadrupol shift*, QS), ist für die verschiedenen Übergänge mit Spinquantenzahl m unterschiedlich und lässt sich bei bekannter Quadrupol-Kopplungskonstante[11] C_Q sowie bekanntem Asymmetrieparameter η entsprechend der Gleichung

$$\sigma_\mathrm{QS}^m = -\frac{3}{40}\left(\frac{C_\mathrm{Q}}{\nu_\mathrm{L}}\right)^2 \frac{I(I+1) - 9m(m-1) - 3}{I^2(2I-1)^2}\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \tag{H.1}$$

mit der Lamor-Frequenz ν_L und der Spinzahl I berechnen [93]. Die Lage des Signalschwerpunkts (*center of gravity*, CG) ergibt sich dann aus $\sigma_\mathrm{CG} = \sigma_\mathrm{iso} + \sigma_\mathrm{QS}$.

[11] Die Quadrupol-Frequenz ν_Q ergibt sich wiederum aus der Formel $\nu_\mathrm{Q} = \frac{3C_\mathrm{Q}}{2I(2I-1)}$ [183].

Über das Verhältnis der Quadrupol-Verschiebungen der verschiedenen Übergänge, lässt sich auch ohne Kenntnis von C_{Q} und η die isotrope chemische Verschiebung aus den Lagen der Signalschwerpunkte berechnen. Für die Quadrupol-Verschiebungen des 1. Satellitenübergangs und des Zentralübergangs gilt $\sigma_{\mathrm{QS}}^{3/2}/\sigma_{\mathrm{QS}}^{1/2} = -1/8$ und folglich

$$\sigma_{\mathrm{iso}} = \frac{\sigma_{\mathrm{CG}}^{1/2} + 8 \cdot \sigma_{\mathrm{CG}}^{3/2}}{9}. \tag{H.2}$$

I. ^{27}Al-MAS-NMR-Spektren-Fits

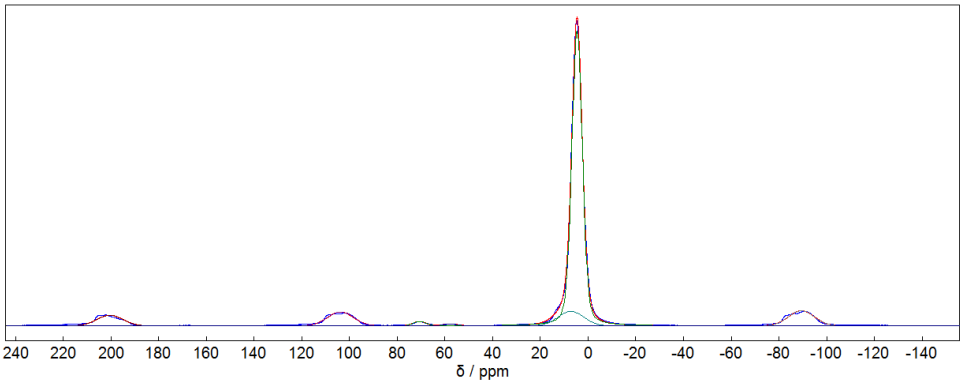


Abbildung I.1: Dekonvolution des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom Kaolin J.T.Baker mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

Tabelle I.1: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.1.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
Al(IV)	1817868,80	70,68	6,43	1,00	1,13 %
	762014,72	57,83	6,89	1,00	0,51 %
Al(VI)CT	125915743,00	4,60	5,12	0,73	70,27 %
Al(VI)ST1 SSB2	4498785,28	200,43	12,63	1,00	5,51 %
Al(VI)ST1 SSB1	5891489,28	103,80	12,63	1,00	7,21 %
Al(VI)ST1 SSB0	6147840,00	7,17	12,63	1,00	7,52 %
Al(VI)ST1 SSB−1	6414348,80	−89,46	12,63	1,00	7,85 %

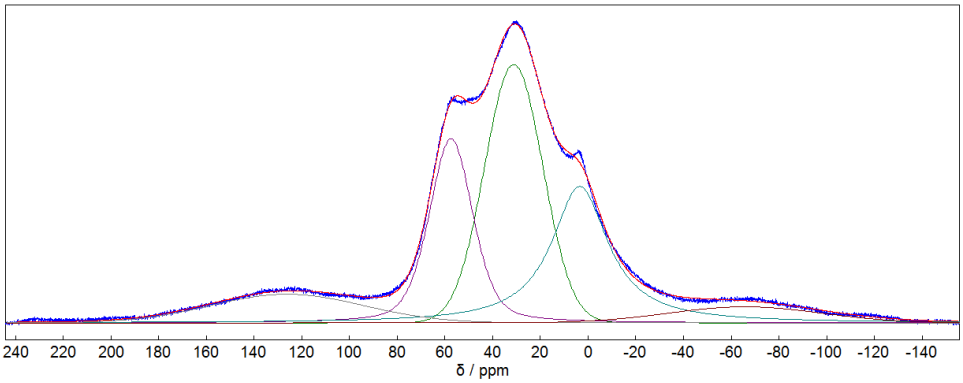


Abbildung I.2: Dekonvolution des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom kalzinierten Kaolin J.T.Baker (3 h bei 750 °C) mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

Tabelle I.2: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.2.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
Al(IV)	3841394,71	57,43	21,43	0,64	21,87 %
Al(V)	5389157,42	31,15	28,71	1,00	35,61 %
Al(VI)	2844493,01	3,43	28,64	0,00	26,36 %
SSB1	597792,61	126,22	75,30	1,00	10,36 %
SSB−1	335558,64	−65,75	75,30	1,00	5,80 %

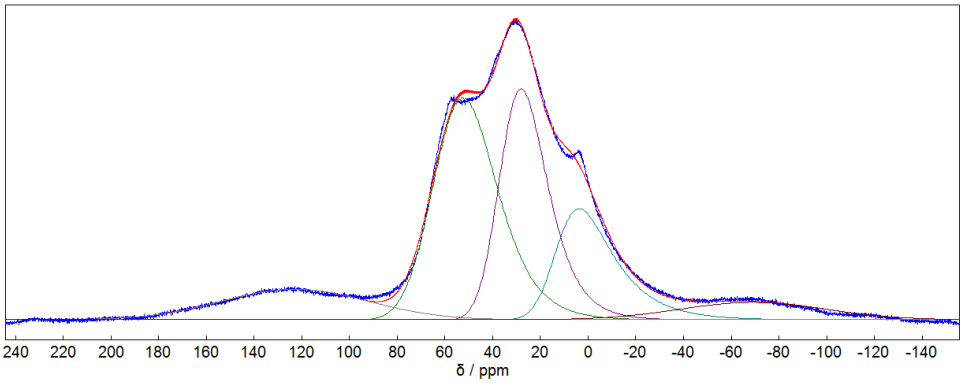


Abbildung I.3: Dekonvolution des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom kalzinierten Kaolin J.T.Baker (3 h bei 750 °C) mittels *CzSimple*-Linien (und Gauß-Lorentz-Funktionen für die Seitenbanden).

Tabelle I.3: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.3.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	ν_Q in kHz	Intensität
Al(IV)	28669,60	62,31	24,74	988,78	36,64 %
Al(V)	26466,09	35,94	17,36	913,84	28,88 %
Al(VI)	10120,36	13,93	16,93	1136,06	17,07 %
	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
SSB1	622,65	122,90	71,97	1,00	11,12 %
SSB−1	353,61	−69,07	71,97	1,00	6,30 %

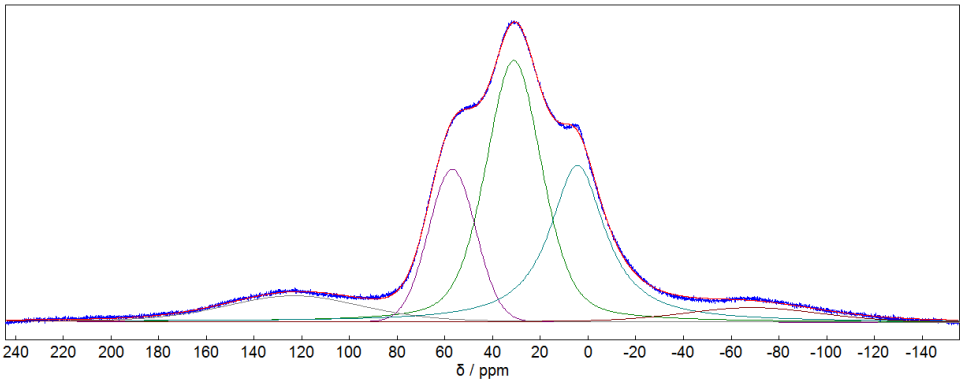


Abbildung I.4: Dekonvolution des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom Metakaolin MetaMax mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

Tabelle I.4: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.4.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
Al(IV)	3186060,88	56,93	23,26	1,00	17,03 %
Al(V)	5462211,49	31,13	27,66	0,62	40,09 %
Al(VI)	3268264,16	4,43	27,86	0,05	28,99 %
SSB1	538404,45	123,21	67,73	0,77	8,94 %
SSB−1	301557,13	−68,76	67,73	0,77	4,96 %

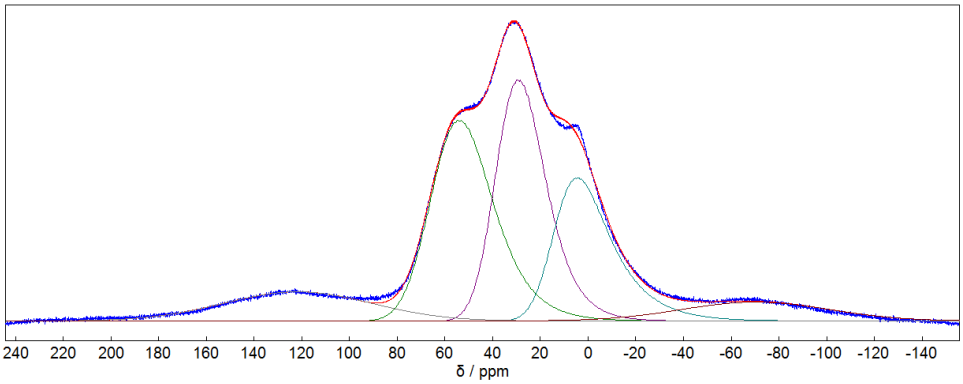


Abbildung I.5: Dekonvolution des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom Metakaolin MetaMax mittels *CzSimple*-Linien (und Gauß-Lorentz-Funktionen für die Seitenbanden).

Tabelle I.5: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.5.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	ν_Q in kHz	Intensität
Al(IV)	24678,94	63,78	23,39	999,78	31,52 %
Al(V)	29766,50	36,97	18,71	890,95	30,20 %
Al(VI)	13674,90	14,46	17,56	1096,89	21,02 %
	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
SSB1	592,45	121,82	72,98	1,00	10,49 %
SSB−1	383,56	−70,15	72,98	1,00	6,77 %

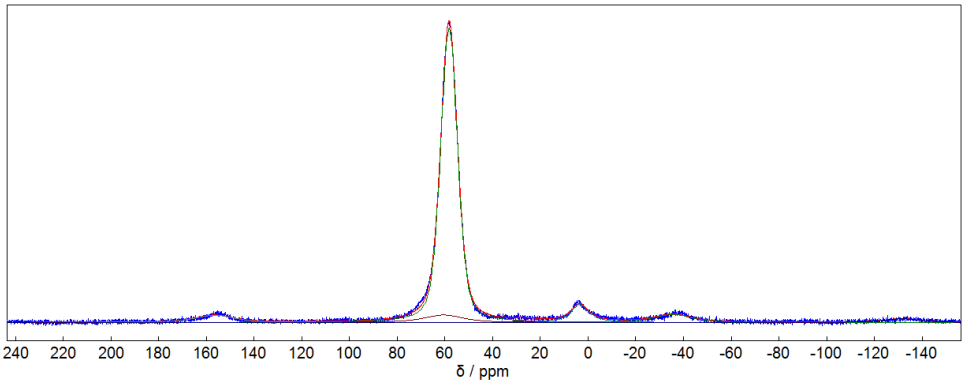


Abbildung I.6: Fit des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom Argical-basierten Na-Geopolymer mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

Tabelle I.6: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.6.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
Al(IV)CT	53093,87	58,26	8,29	0,62	75,63 %
Al(V)	345,84	26,51	11,77	1,00	0,60 %
Al(VI)	3217,75	3,50	9,06	0,00	6,22 %
Al(IV)ST1 SSB1	1292,55	156,57	19,23	0,25	4,77 %
Al(IV)ST1 SSB0	1350,00	60,58	19,23	0,25	5,04 %
Al(IV)ST1 SSB−1	1449,33	−35,41	19,23	0,25	5,39 %
Al(IV)ST1 SSB−2	683,78	−131,40	19,23	0,25	2,35 %

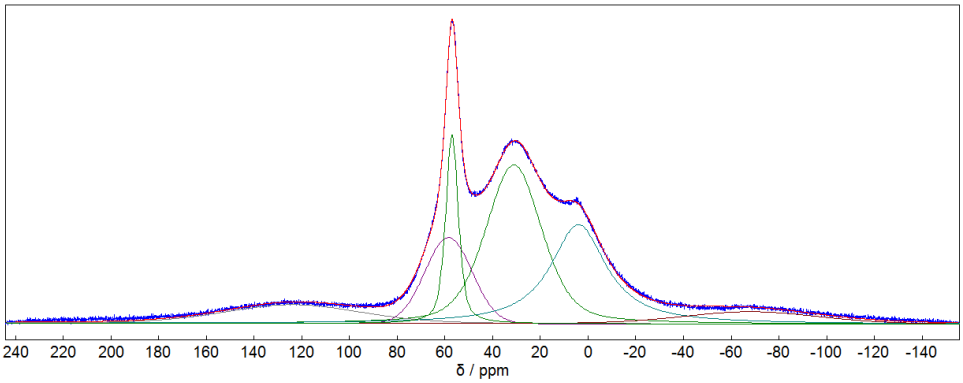


Abbildung I.7: Fit des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom MetaMax-basierten K-Geopolymer mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

Tabelle I.7: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.7.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
Al(IV)	1612297,70	58,47	23,26	1,00	13,71 %
Al(V)	2974527,72	31,13	27,66	0,62	34,73 %
Al(VI)	1857845,34	3,99	27,86	0,05	26,22 %
SSB1	351772,70	123,82	67,73	0,77	9,29 %
SSB−1	230363,59	−68,15	67,73	0,77	6,03 %
Al(IV)′	3542504,61	57,02	6,23	0,48	10,01 %

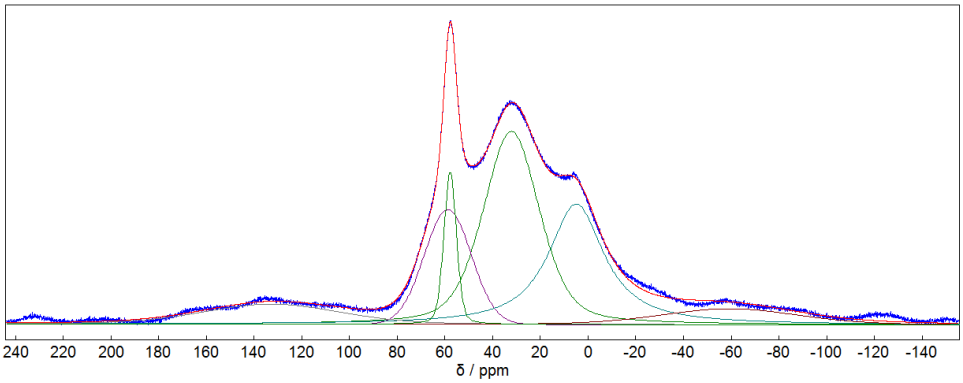


Abbildung I.8: Fit des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom MetaMax-basierten Rb-Geopolymer mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

Tabelle I.8: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.8.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
Al(IV)	2240468,89	58,77	23,26	1,00	15,57 %
Al(V)	3776457,02	32,15	27,66	0,62	36,03 %
Al(VI)	2356260,78	4,96	27,86	0,05	27,17 %
SSB1	391582,73	132,58	67,73	0,77	8,44 %
SSB−1	312336,81	−59,40	67,73	0,77	6,70 %
Al(IV)′	2974859,73	57,80	6,15	0,76	6,09 %

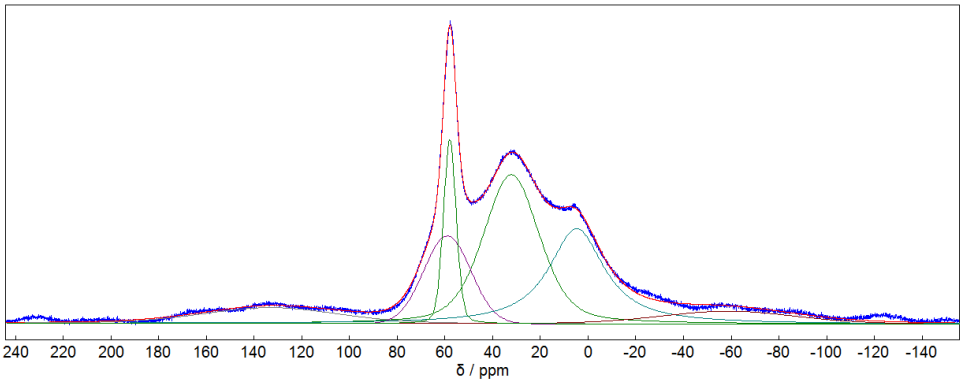


Abbildung I.9: Fit des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom MetaMax-basierten Cs-Geopolymer mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

Tabelle I.9: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.9.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
Al(IV)	1811509,68	58,99	23,26	1,00	14,77 %
Al(V)	3081210,84	32,14	27,66	0,62	34,48 %
Al(VI)	1966737,67	4,75	27,86	0,05	26,60 %
SSB1	328280,19	133,15	67,73	0,77	8,29 %
SSB−1	266338,79	−58,83	67,73	0,77	6,70 %
Al(IV)′	3796673,20	57,97	6,29	0,80	9,15 %

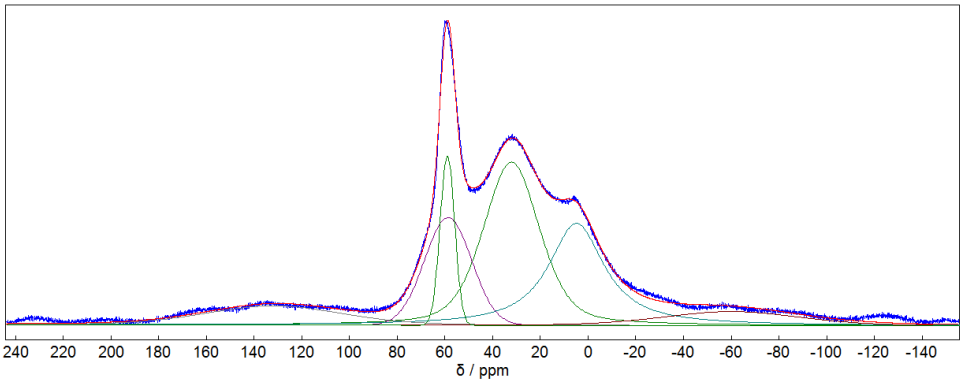


Abbildung I.10: Fit des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom MetaMax-basierten Cs-Geopolymer (#2) mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

Tabelle I.10: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.10.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
Al(IV)	2000913,25	58,69	23,26	1,00	16,33 %
Al(V)	3050323,01	32,10	27,66	0,62	34,18 %
Al(VI)	1907082,09	4,84	27,86	0,05	25,83 %
SSB1	357977,93	131,98	67,73	0,77	9,06 %
SSB−1	262242,67	−60,00	67,73	0,77	6,61 %
Al(IV)′	3174537,03	58,97	7,18	1,00	7,99 %

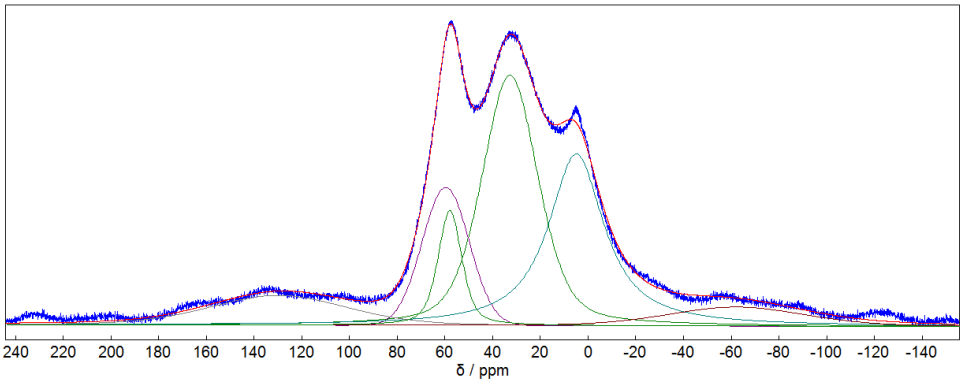


Abbildung I.11: Fit des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom MetaMax-basierten Sr-Geopolymer mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

Tabelle I.11: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.11.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
Al(IV)	1625137,94	59,64	23,26	1,00	13,97 %
Al(V)	2948030,02	32,72	27,66	0,62	34,79 %
Al(VI)	2021094,70	4,91	27,86	0,05	28,83 %
SSB1	350034,91	129,77	67,73	0,77	9,33 %
SSB−1	223992,26	−62,21	67,73	0,77	5,94 %
Al(IV)′	1352630,50	57,91	11,73	0,51	7,14 %

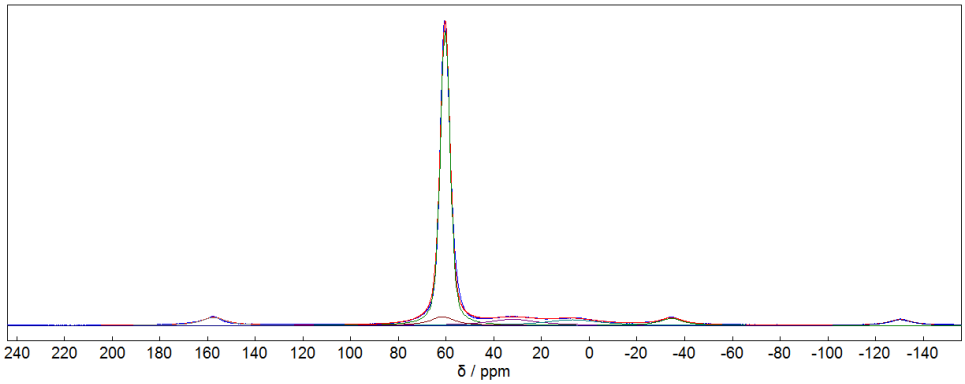


Abbildung I.12: Fit des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom kristallisierten, MetaMax-basierten Cs-Geopolymer (nach 3 h bei 90 °C) mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

Tabelle I.12: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.12.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
Al(IV)CT	53306387,71	60,28	4,84	0,56	64,23 %
Al(V)	1118819,33	32,08	24,86	0,00	8,15 %
Al(VI)	1044733,20	6,92	28,11	0,00	8,55 %
Al(IV)ST1 SSB1	1454596,74	157,44	12,03	0,00	5,19 %
Al(IV)ST1 SSB0	1600000,00	61,45	12,03	0,00	5,76 %
Al(IV)ST1 SSB−1	1265315,77	−34,54	12,03	0,00	4,54 %
Al(IV)ST1 SSB−2	1055448,01	−130,53	12,03	0,00	3,57 %

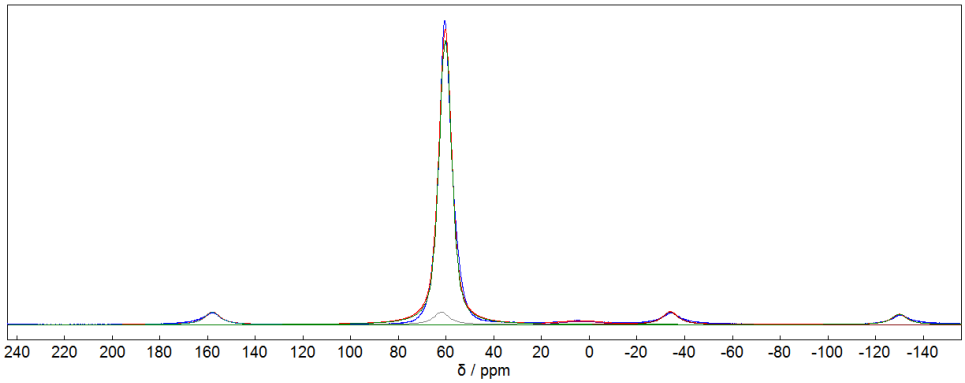


Abbildung I.13: Fit des ^{27}Al-MAS-NMR-Spektrums vom kristallisierten, MetaMax-basierten Cs-Geopolymer (mit Si/Al = 2,0) mittels Gauß-Lorentz-Funktionen.

Tabelle I.13: Modellparameter zum Fit aus Abbildung I.13.

	Amplitude	Position in ppm	Breite in ppm	xG/(1 − x)L	Intensität
Al(IV)CT	54583368,51	60,21	6,28	0,42	78,83 %
Al(VI)	618501,72	3,20	20,00	1,00	2,25 %
Al(IV)ST1 SSB1	2407246,19	157,86	7,82	0,00	4,96 %
Al(IV)ST1 SSB0	2400000,00	61,87	7,82	0,00	4,97 %
Al(IV)ST1 SSB−1	2440750,12	−34,12	7,82	0,00	5,05 %
Al(IV)ST1 SSB−2	1978617,24	−130,11	7,82	0,00	3,94 %

Abkürzungen

AAM	alkali-aktivierte Materialien, *alkali-activated materials*
ANN	Aluminiumnitrat-Nonahydrat
BSE	Rückstreuelektronen, *backscattered electrons*
COD	*Crystallography Open Database*
CT	Zentralübergang, *central transition*
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
DSC	Differenzkalorimetrie, *differential scanning calorimetry*
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie, *energy dispersive X-ray spectroscopy* (alternative Abkürzung: EDS)
ESEM	*environment scanning electron microscope*
ESRF	*European Synchrotron Radiation Facility*
FID	freier Induktionsabfall, *free induction decay*
FT	Fourier-Transformation
FWHM	Halbwertsbreite, *full width at half maximum*
GP	Geopolymer
HLW	hochradioaktive Abfälle, *high level waste*
IAEA	*International Atomic Energy Agency*
ICSD	*Inorganic Crystal Structure Database*
ILW	mittelradioaktive Abfälle, *intermediate level waste*
IR	infrarot, *infrared*
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
JAEA	*Japan Atomic Energy Agency*
LLW	schwachradioaktive Abfälle, *low level waste*
MAS	*magic angle spinning*
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie, *nuclear magnetic resonance spectroscopy*
OPC	Portlandzement, *Ordinary Portland Cement*
PDF	Paarverteilungsfunktion, *pair distribution function*
PL	Photolumineszenz
ppm	*parts per million*
Q8M8	Octakis(trimethylsiloxy)silsesquioxane
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen, *secondary electrons*
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (alternative Abkürzung: REM), *scanning electron microscopy*
SF	*spent fuel*
SSB	Seitenbande, *spinning sideband*

ST	Satellitenübergang, *satellite transition*
STA	simultane thermische Analyse
STM	Rastertunnelmikroskop, *scanning tunnelling microscopy*
synMK	synthetischer Metakaolin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop, *transmission electron microscopy*
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TG	Thermogravimetrie, *thermogravimetry*
TMS	Tetramethylsilan
UV	ultraviolett
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie, *wavelength dispersive X-ray spectroscopy* (alternative Abkürzung: WDS)
XRD	Röntgenbeugung, *X-ray diffraction*
XRF	Röntgenfluoreszenz-Analyse (alternative Abkürzung: RFA), *X-ray fluorescence analysis*

Literatur

[1] *Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren (Atomgesetz)*. Atomgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 15. Juli 1985 (BGBl. I S. 1565), das zuletzt durch Artikel 2 des Gesetzes vom 12. Dezember 2019 (BGBl. I S. 2510) geändert worden ist. URL: https://www.gesetze-im-internet.de/atg/ (besucht am 24. 01. 2020).

[2] M. I. Ojovan & W. E. Lee: *An introduction to nuclear waste immobilisation*. 2. Aufl. Elsevier, 2014. ISBN: 978-0-08-099392-8.

[3] *Nuclear technology review 2016*. IAEA/NTR/2016. International Atomic Energy Agency (IAEA), 2016.

[4] *Estimation of global inventories of radioactive waste and other radioactive materials*. IAEA-TECDOC-1591. International Atomic Energy Agency (IAEA), Juni 2008. ISBN: 978–92–0–105608–5.

[5] K.-J. Röhlig, H. Geckeis & K. Mengel: *Endlagerung radioaktiver Abfälle*. Chemie in unserer Zeit 46 [3] (2012), S. 140–149. DOI: 10.1002/ciuz.201200578.

[6] *Disposal of radioactive waste*. IAEA Safety Standards Series, Specific Safety Requirements SSR-5. STI/PUB/1449. International Atomic Energy Agency (IAEA), 2011. ISBN: 978–92–0–103010–8.

[7] *Gemeinsames Übereinkommen über die Sicherheit der Behandlung abgebrannter Brennelemente und über die Sicherheit der Behandlung radioaktiver Abfälle*. Joint Convention 6. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMU), Mai 2018.

[8] *Zwischenlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland*. Deutsches Atomforum e.V. Info-Heft. Dez. 2015.

[9] *Richtlinie 2011/70/Euratom des Rates vom 19. Juli 2011 über einen Gemeinschaftsrahmen für die verantwortungsvolle und sichere Entsorgung abgebrannter Brennelemente und radioaktiver Abfälle*. Europäische Union, 2011.

[10] *Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle (Standortauswahlgesetz – StandAG)*. Standortauswahlgesetz vom 5. Mai 2017 (BGBl. I S. 1074), das zuletzt durch Artikel 3 des Gesetzes vom 12. Dezember 2019 (BGBl. I S. 2510) geändert worden ist. URL: https://www.gesetze-im-internet.de/standag_2017/ (besucht am 24. 01. 2020).

[11] C. M. Jantzen, W. E. Lee & M. I. Ojovan: *Radioactive waste (RAW) conditioning, immobilization, and encapsulation processes and technologies: overview and advances*. In: *Radioactive waste management and contaminated site clean-up – Processes, technologies and international experience*. Hrsg. von W. E. Lee, M. I. Ojovan & C. M. Jantzen. 1. Aufl. Woodhead Publishing Series in Energy 48. Woodhead Publishing, 2013. Kap. 6, S. 171–272. ISBN: 978-0-85709-435-3. DOI: 10.1533/9780857097446.1.171.

[12] W. J. Weber, A. Navrotsky, S. Stefanovsky, E. R. Vance & E. Vernaz: *Materials science of high-level nuclear waste immobilization*. MRS Bulletin 34 [1] (2009), S. 46–53. DOI: 10.1557/mrs2009.12.

[13] *Nuclear technology review 2014*. IAEA/NTR/2014. International Atomic Energy Agency (IAEA), 2014.

[14] D. S. Perera, E. R. Vance, Z. Aly, J. Davis & C. L. Nicholson: *Immobilization of Cs and Sr in geopolymers with Si/Al molar ratio of ~2*. In: *Environmental issues and waste management technologies in the ceramic and nuclear industries XI*. 107th Annual Meeting of The American Ceramic Society. (Baltimore, Maryland, 10.–13. Apr. 2005). Hrsg. von C. C. Herman, S. Marra, D. Spearing, L. Vance & J. Vienna. Ceramic Transactions 176. The American Ceramic Society, 2006. Kap. 10, S. 91–96. ISBN: 978-1-57498-246-6. DOI: 10.1002/9781118407950.ch10.

[15] M. G. Blackford, J. V. Hanna, K. J. Pike, E. R. Vance & D. S. Perera: *Transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance studies of geopolymers for radioactive waste immobilization*. Journal of the American Ceramic Society 90 [4] (2007), S. 1193–1199. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01532.x.

[16] C. Kuenzel, J. F. Cisneros, T. P. Neville, L. J. Vandeperre, S. J. R. Simons, J. Bensted & C. R. Cheeseman: *Encapsulation of Cs/Sr contaminated clinoptilolite in geopolymers produced from metakaolin*. Journal of Nuclear Materials 466 (2015), S. 94–99. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.07.034.

[17] M. S. Denton, M. J. Manos & M. G. Kanatzidis: *Highly selective removal of cesium and strontium utilizing a new class of inorganic ion specific media – 9267*. In: *Waste management for the nuclear renaissance*. Waste Management Symposium 2009. (Phoenix, Arizona, 1.–5. März 2009). Bd. 3. Waste Management Symposia. Curran Associates, 2009, S. 1593–1600. ISBN: 978-1-61567-252-3.

[18] *Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers*. Technical Reports Series 408. DOC/010/408, STI/PUB/408. International Atomic Energy Agency (IAEA), 2002. ISBN: 92–0–112002–8.

[19] Y. Yokomori, K. Asazuki, N. Kamiya, Y. Yano, K. Akamatsu, T. Toda, A. Aruga, Y. Kaneo, S. Matsuoka, K. Nishi & S. Matsumoto: *Final storage of radioactive cesium by pollucite hydrothermal synthesis*. Scientific Reports 4 [4195] (2014), S. 1–4. DOI: 10.1038/srep04195.

[20] *Status of the Fukushima Daiichi nuclear power station*. Tokyo Electric Power Company. Jan. 2014. URL: http://www.tepco.co.jp/en/decommision/planaction/images/140127_01.pdf (besucht am 11. 02. 2020).

[21] M. L. Carter, M. W. A. Stewart, E. R. Vance, B. D. Begg, S. Moricca & J. Tripp: *HIPed tailored ceramic waste forms for the immobilization of Cs, Sr, and Tc*. In: *GLOBAL 2007*. 7th International Conference on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems. (Boise, Idaho, 9.–13. Sep. 2007). Bd. 2. Idaho National Laboratory. American Nuclear Society, 2007, S. 1022–1028. ISBN: 978-0-89448-055-3.

[22] N. Hyatt, E. Maddrell, D. Bosbach & N. Dacheux: *Materials for innovative disposition by advanced separation: MIDAS*. Präsentation. IGD-TP 4th Exchange Forum. (Prague, Czech Republic, 29.–30. Okt. 2013). URL: https://igdtp.eu/document/ef4-wg3-materials-for-innovative-disposition-by-advanced-separation-midas-n-hyatt/ef4-wg3-hyatt-midas-for-igdtp-final-v2/ (besucht am 16. 02. 2020).

[23] J. Davidovits: *Geopolymer chemistry and applications*. 3. Aufl. Institut Géopolymère, 2011. ISBN: 978-2-9514820-5-0.

[24] J. L. Provis & J. S. J. van Deventer (Hrsg.): *Geopolymers – Structure, processing, properties and industrial applications*. 1. Aufl. Woodhead Publishing Series in Materials. Woodhead Publishing, 2009. ISBN: 978-1-84569-449-4.

[25] J. Davidovits: *Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers*. Journal of Ceramic Science and Technology 8 [3] (2017). Review, S. 335–350. DOI: 10.4416/JCST2017-00038.

[26] J. Davidovits: *Solid-phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of alumino-silicate polymers: Na-poly(sialate) or Na-PS and characteristics*. In: *Long-term properties of polymers and polymeric materials*. International Symposium held in the Old Parliament Building. IUPAC Symposium (Stockholm, Sweden, 30. Aug.–1. Sep. 1976). Hrsg. von B. G. Rånby & J. F. Rabek. Applied Polymer Symposia 35. Institutionen för Polymerteknologi, Kungliga Tekniska Högskolan. Wiley, 1979.

[27] J. Davidovits & J. Orlinski (Hrsg.): *Geopolymer '88*. First European Conference on Soft Mineralurgy. (Compiègne, France, 1.–3. Juni 1988). Bd. 1-2. Geopolymer Institute & Université de Technologie Compiègne. 1988.

[28] J. L. Provis, A. Hajimohammadi, C. A. Rees & J. S. J. van Deventer: *Analysing and manipulating the nanostructure of geopolymers*. In: *Nanotechnology in construction 3 – Proceedings of the NICOM3*. 3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction. (Prague, Czech Republic, 31. Mai–2. Juni 2009). Hrsg. von Z. Bittnar, P. J. M. Bartos, J. Němeček, V. Šmilauer & J. Zeman. Czech Technical University. Springer, 2009. Kap. 14, S. 113–118. ISBN: 978-3-642-00979-2. DOI: 10.1007/978-3-642-00980-8_14.

[29] J. Davidovits. Geopolymer Institute. URL: https://www.geopolymer.org/faq/alkali-activated-materials-geopolymers/.

[30] X.-M. Cui, G.-J. Zheng, Y.-C. Han, F. Su & J. Zhou: *A study on electrical conductivity of chemosynthetic $Al_2O_3-2\,SiO_2$ geoploymer materials*. Journal of Power Sources 184 [2] (2008), S. 652–656. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.021.

[31] X.-m. Cui, L.-p. Liu, G.-j. Zheng, R.-p. Wang & J.-p. Lu: *Characterization of chemosynthetic $Al_2O_3-2\,SiO_2$ geopolymers*. Journal of Non-Crystalline Solids 356 [2] (2010), S. 72–76. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.10.008.

[32] P. He & D. Jia: *Low-temperature sintered pollucite ceramic from geopolymer precursor using synthetic metakaolin*. Journal of Materials Science 48 [4] (2013), S. 1812–1818. DOI: 10.1007/s10853-012-6944-7.

[33] D. L. Bish & R. B. Von Dreele: *Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite*. Clays and Clay Minerals 37 [4] (1989), S. 289–296. DOI: 10.1346/CCMN.1989.0370401.

[34] M. Okrusch & S. Matthes: *Mineralogie – Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. 8. Aufl. Springer-Lehrbuch. Springer, 2010. ISBN: 978-3-540-78200-1.

[35] L. Heller-Kallai: *Thermally modified clay minerals*. In: *Handbook of clay science*. Hrsg. von F. Bergaya & G. Lagaly. 2. Aufl. Developments in Clay Science 5A. Elsevier, 2013. Kap. 10.2, S. 411–433. ISBN: 978-0-08-098258-8. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00014-6.

[36] W. Löwenstein: *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates*. American Mineralogist 39 [1–2] (1954), S. 92–96.

[37] Z. Aly, E. R. Vance, D. S. Perera, J. V. Hanna, C. S. Griffith, J. Davis & D. Durce: *Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 1.5–4*. Journal of Nuclear Materials 378 [2] (2008), S. 172–179. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.06.015.

[38] J. Davidovits: *Geopolymers – Inorganic polymeric new materials*. Journal of Thermal Analysis 37 [8] (1991), S. 1633–1656. DOI: 10.1007/BF01912193.

[39] C. Kuenzel, T. P. Neville, S. Donatello, L. J. Vandeperre, A. R. Boccaccini & C. R. Cheeseman: *Influence of metakaolin characteristics on the mechanical properties of geopolymers*. Applied Clay Science 83–84 (2013), S. 308–314. DOI: 10.1016/j.clay.2013.08.023.

[40] E. R. Vance & D. S. Perera: *Development of geopolymers for nuclear waste immobilisation*. In: *Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies*. Hrsg. von M. I. Ojovan. Woodhead Publishing Series in Energy 12. Woodhead Publishing, 2011. Kap. 8, S. 207–229. ISBN: 978-1-84569-626-9. DOI: 10.1533/9780857090959.2.207.

[41] J. Davidovits: *What is a geopolymer? Introduction*. Geopolymer Institute. 17. Aug. 2012. URL: http://www.geopolymer.org/science/introduction (besucht am 11. 02. 2020).

[42] F. G. M. Aredes, T. M. B. Campos, J. P. B. Machado, K. K. Sakane, G. P. Thim & D. D. Brunelli: *Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based geopolymer*. Ceramics International 41 [6] (2015), S. 7302–7311. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.02.022.

[43] P. Lichvar, M. Rozloznik & S. Sekely: *Behaviour of aluminosilicate inorganic matrix SIAL during and after solidification of radioactive sludge and radioactive spent resins and their mixtures*. IAEA-TECDOC-CD–1701 (Companion CD). International Atomic Energy Agency (IAEA), Waste Technology Section, Sep. 2013. ISBN: 978-92-0-139310-4.

[44] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. J. Sanz & S. Rossignol: *Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks*. Journal of Colloid and Interface Science 408 (2013), S. 43–53. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.07.024.

[45] M. Rowles & B. O'Connor: *Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite*. Journal of Materials Chemistry 13 [5] (2003), S. 1161–1165. DOI: 10.1039/b212629j.

[46] R. R. Lloyd: *Accelerated ageing of geopolymers*. In: *Geopolymers – Structure, processing, properties and industrial applications*. Hrsg. von J. L. Provis & J. S. J. van Deventer. 1. Aufl. Woodhead Publishing Series in Materials. Woodhead Publishing, 2009. Kap. 8, S. 139–166. ISBN: 978-1-84569-449-4. DOI: 10.1533/9781845696382.2.139.

[47] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven & J. S. J. van Deventer: *The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 292 [1] (2007), S. 8–20. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.05.044.

[48] J. Davidovits: *Geopolymers: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement*. Journal of Materials Education 16 [2&3] (1994), S. 91–139.

[49] A. van Riessen, W. Rickard & J. Sanjayan: *Thermal properties of geopolymers*. In: *Geopolymers – Structure, processing, properties and industrial applications*. Hrsg. von J. L. Provis & J. S. J. van Deventer. 1. Aufl. Woodhead Publishing Series in Materials. Woodhead Publishing, 2009. Kap. 15, S. 315–342. ISBN: 978-1-84569-449-4. DOI: 10.1533/9781845696382.2.315.

[50] J. L. Bell, P. Sarin, J. L. Provis, R. P. Haggerty, P. E. Driemeyer, P. J. Chupas, J. S. J. van Deventer & W. M. Kriven: *Atomic structure of a cesium aluminosilicate geopolymer: A pair distribution function study*. Chemistry of Materials 20 [14] (2008), S. 4768–4776. DOI: 10.1021/cm703369s.

[51] P. He, D. Jia, M. Wang & Y. Zhou: *Effect of cesium substitution on the thermal evolution and ceramics formation of potassium-based geopolymer*. Ceramics International 36 [8] (2010), S. 2395–2400. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.07.015.

[52] V. F. F. Barbosa & K. J. D. MacKenzie: *Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers*. Materials Letters 57 [9–10] (2003), S. 1477–1482. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)01009-1.

[53] J. Davidovits: *Geopolymer chemistry and properties*. In: *Geopolymer '88*. First European Conference on Soft Mineralurgy. (Compiègne, France, 1.–3. Juni 1988). Hrsg. von J. Davidovits & J. Orlinski. Bd. 1. Geopolymer Institute & Université de Technologie Compiègne. 1988. Kap. 2, S. 25–48.

[54] P. Duxson, G. C. Lukey & J. S. J. van Deventer: *Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 - Physical evolution*. Journal of Non-Crystalline Solids 352 [52–54] (2006), S. 5541–5555. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.019.

[55] V. F. F. Barbosa & K. J. D. MacKenzie: *Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate*. Materials Research Bulletin 38 [2] (2003), S. 319–331. DOI: 10.1016/S0025-5408(02)01022-X.

[56] G. Kovalchuk & P. V. Krivenko: *Producing fire- and heat-resistant geopolymers*. In: *Geopolymers – Structure, processing, properties and industrial applications*. Hrsg. von J. L. Provis & J. S. J. van Deventer. 1. Aufl. Woodhead Publishing Series in Materials. Woodhead Publishing, 2009. Kap. 12, S. 227–266. ISBN: 978-1-84569-449-4. DOI: 10.1533/9781845696382.2.227.

[57] W. M. Kriven, J. L. Bell & M. Gordon: *Microstructure and microchemistry of fully-reacted geopolymers and geopolymer matrix composites*. In: *Advances in ceramic matrix composites IX*. 105th Annual Meeting of The American Ceramic Society. (Nashville, Tennessee, 27.–30. Apr. 2003). Hrsg. von N. P. Bansal, J. P. Singh, W. M. Kriven & H. Schneider. Ceramic Transactions 153. The American Ceramic Society. John Wiley & Sons, 2003, S. 227–250. ISBN: 978-1-57498-207-7.

[58] J. L. Bell, P. E. Driemeyer & W. M. Kriven: *Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers: Part I – Cs-based geopolymer*. Journal of the American Ceramic Society 92 [1] (2009), S. 1–8. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02790.x.

[59] A. Fernández-Jiménez & A. Palomo: *Chemical durability of geopolymers*. In: *Geopolymers – Structure, processing, properties and industrial applications*. Hrsg. von J. L. Provis & J. S. J. van Deventer. 1. Aufl. Woodhead Publishing Series in Materials. Woodhead Publishing, 2009. Kap. 9, S. 167–193. ISBN: 978-1-84569-449-4. DOI: 10.1533/9781845696382.2.167.

[60] V. Cantarel, T. Motooka & I. Yamagishi: *Geopolymers and their potential applications in the nuclear waste management field – A bibliographical study*. JAEA-Review 2017-014. Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Juni 2017. DOI: 10.11484/jaea-review-2017-014.

[61] V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie & 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] (2000), S. 309–317. DOI: 10.1016/S1466-6049(00)00041-6.

[62] C. F. Maitland, C. E. Buckley, B. H. O'Connor, P. D. Butler & R. D. Hart: *Characterization of the pore structure of metakaolin-derived geopolymers by neutron scattering and electron microscopy*. Journal of Applied Crystallography 44 [4] (2011), S. 697–707. DOI: 10.1107/S0021889811021078.

[63] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven & 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] (2005), S. 47–58. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.

[64] E. R. Vance: *Ceramic waste forms*. In: *Comprehensive nuclear materials*. Hrsg. von R. J. M. Konings. Bd. 5. Materials Science and Materials Engineering. Elsevier, 2012. Kap. 5.19, S. 485–503. ISBN: 978-0-08-056033-5. DOI: 10.1016/B978-0-08-056033-5.00108-7.

[65] J. L. Provis: *Modelling the formation of geopolymers*. Dissertation. University of Melbourne, März 2006.

[66] C. Chlique, D. Lambertin, P. Antonucci, F. Frizon & P. Deniard: *XRD analysis of the role of cesium in sodium-based geopolymer*. Journal of the American Ceramic Society 98 [4] (2015), S. 1308–1313. DOI: 10.1111/jace.13399.

[67] J. L. Bell: *Structural evolution and ceramic formation in metakaolin-based geopolymers*. Dissertation. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2008.

[68] C. E. White, K. L. Page, N. J. Henson & J. L. Provis: *In situ synchrotron X-ray pair distribution function analysis of the early stages of gel formation in metakaolin-based geopolymers*. Applied Clay Science 73 (2013), S. 17–25. DOI: 10.1016/j.clay.2012.09.009.

[69] M. R. Rowles: *The structural nature of aluminosilicate inorganic polymers: a macro to nanoscale study*. Dissertation. Curtin University, Okt. 2004.

[70] D. Lambertin, C. Boher, A. Dannoux-Papin, K. Galliez, A. Rooses & F. Frizon: *Influence of gamma ray irradiation on metakaolin based sodium geopolymer*. Journal of Nuclear Materials 443 [1–3] (2013), S. 311–315. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.06.044.

[71] J. L. Bell, P. Sarin, P. E. Driemeyer, R. P. Haggerty, P. J. Chupas & W. M. Kriven: *X-ray pair distribution function analysis of a metakaolin-based, $KAlSi_2O_6 \cdot 5.5\,H_2O$ inorganic polymer (geopolymer)*. Journal of Materials Chemistry 18 [48] (2008), S. 5974–5981. DOI: 10.1039/B808157C.

[72] C. E. White, J. L. Provis, T. Proffen & J. S. J. Van Deventer: *The effects of temperature on the local structure of metakaolin-based geopolymer binder: A neutron pair distribution function investigation*. Journal of the American Ceramic Society 93 [10] (2010), S. 3486–3492. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03906.x.

[73] C. E. White, J. L. Provis, A. Llobet, T. Proffen & J. S. J. van Deventer: *Evolution of local structure in geopolymer gels: An in situ neutron pair distribution function analysis*. Journal of the American Ceramic Society 94 [10] (2011), S. 3532–3539. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04515.x.

[74] K. Komnitsas & D. Zaharaki: *Utilisation of low-calcium slags to improve the strength and durability of geopolymers*. In: *Geopolymers – Structure, processing, properties and industrial applications*. Hrsg. von J. L. Provis & J. S. J. van Deventer. 1. Aufl. Woodhead Publishing Series in Materials. Woodhead Publishing, 2009. Kap. 16, S. 343–375. ISBN: 978-1-84569-449-4. DOI: 10.1533/9781845696382.2.343.

[75] C. Li & Z. Wu: *Microporous materials characterized by vibrational spectroscopies*. In: *Handbook of zeolite science and technology*. Hrsg. von S. M. Auerbach, K. A. Carrado & P. K. Dutta. Marcel Dekker, 2003. Kap. 11, S. 423–513. ISBN: 978-0-8247-4020-7. DOI: 10.1201/9780203911167.

[76] J. Weidlein, U. Müller & K. Dehnicke: *Schwingungsspektroskopie – Eine Einführung*. Georg Thieme Verlag, 1982. ISBN: 978-3-13-625101-0.

[77] I. R. Lewis & H. G. M. Edwards (Hrsg.): *Handbook of Raman spectroscopy – From the research laboratory to the process line*. 1. Aufl. Bd. 28. Practical Spectroscopy Series. Marcel Dekker, 2001. ISBN: 978-0-8247-0557-2.

[78] D. E. Irish & T. Ozeki: *Raman spectroscopy of inorganic species in solution*. In: *Analytical Raman spectroscopy*. Hrsg. von J. G. Grasselli & B. J. Bulkin. Chemical Analysis Series 114. John Wiley & Sons, 1991. Kap. 4, S. 59–106. ISBN: 978-0-471-51955-3.

[79] P. K. Dutta, K. M. Rao & J. Y. Park: *Correlation of Raman spectra of zeolites with framework architecture*. The Journal of Physical Chemistry 95 [17] (1991), S. 6654–6656. DOI: 10.1021/j100170a050.

[80] D. W. Matson, S. K. Sharma & J. A. Philpotts: *Raman spectra of some tectosilicates and of glasses along the orthoclase-anorthite and nepheline-anorthite joins*. American Mineralogist 71 [5–6] (1986), S. 694–704.

[81] J. T. Kohli, R. A. Condrate & J. E. Shelby: *Raman and infrared-spectra of rare earth aluminosilicate glasses*. Physics and Chemistry of Glasses 34 [3] (1993), S. 81–87.

[82] V. C. Farmer: *The layer silicates*. In: *The infrared spectra of minerals*. Hrsg. von V. C. Farmer. Mineralogical Society Monograph 4. Mineralogical Society, 1974. Kap. 15. ISBN: 978-0-903056-05-2. DOI: 10.1180/mono-4.15.

[83] H. H. W. Moenke: *Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates*. In: *The infrared spectra of minerals*. Hrsg. von V. C. Farmer. Mineralogical Society Monograph 4. Mineralogical Society, 1974. Kap. 16. ISBN: 978-0-903056-05-2. DOI: 10.1180/mono-4.16.

[84] J. L. Provis & C. A. Rees: *Geopolymer synthesis kinetics*. In: *Geopolymers – Structure, processing, properties and industrial applications*. Hrsg. von J. L. Provis & J. S. J. van Deventer. 1. Aufl. Woodhead Publishing Series in Materials. Woodhead Publishing, 2009. Kap. 7, S. 118–136. ISBN: 978-1-84569-449-4. DOI: 10.1533/9781845696382.1.118.

[85] P. Duxson, G. C. Lukey & J. S. J. van Deventer: *Evolution of gel structure during thermal processing of Na-geopolymer gels*. Langmuir 22 [21] (2006), S. 8750–8757. DOI: 10.1021/la0604026.

[86] C. H. Rüscher, E. Mielcarek, J. Wongpa, F. Jirasit & W. Lutz: *New insights on geopolymerisation using molybdate, Raman, and infrared spectroscopy*. In: *Strategic materials and computational design*. 34th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. (Daytona Beach, Florida, 24.–29. Jan. 2010). Hrsg. von W. M. Kriven, Y. Zhou, M. Radovic, S. Mathur & T. Ohji. Ceramic Engineering and Science Proceedings 31 [10]. John Wiley & Sons, 2010. Kap. 3, S. 17–34. ISBN: 978-0-470-92191-3. DOI: 10.1002/9780470944103.ch3.

[87] W. K. W. Lee & J. S. J. van Deventer: *Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates*. Langmuir 19 [21] (2003), S. 8726–8734. DOI: 10.1021/la026127e.

[88] C. A. Rees, G. C. Lukey & J. S. J. van Deventer: *The role of solid silicates on the formation of geopolymers derived from coal ash*. In: *ISRS-2004*. International Symposium of Research Students on Material Science and Engineering. (Chennai, India, 20.–22. Dez. 2004). Department of Metallurgical & Materials Engineering, Indian Institute of Technology Madras. 2004.

[89] R. H. Abdul Rahim, T. Rahmiati, K. A. Azizli, Z. Man, M. F. Nuruddin & L. Ismail: *Comparison of using NaOH and KOH activated fly ash-based geopolymer on the mechanical properties*. In: *Geopolymer and green technology materials*. 2014 Malaysia-Indonesia Geopolymer Symposium (MIGS 2014). (Kuala Lumpur, Malaysia, 11.–12. Mai 2014). Hrsg. von A. M. Mustafa Al Bakri, L. Jamaludin, M. T. Muhammad Faheem & A. V. Sandu. Materials Science Forum 803. Universiti Malaysia Perlis. Trans Tech Publications, 2015. Kap. 2.22, S. 179–184. ISBN: 978-3-03835-233-4. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.803.179.

[90] T. Kosor, B. Nakić-Alfirević & A. Gajović: *Geopolymerization index of fly ash geopolymers*. Vibrational Spectroscopy 85 (2016), S. 104–111. DOI: 10.1016/j.vibspec.2016.04.005.

[91] T. Kosor, B. Nakić-Alfirević & S. Svilović: *Geopolymer depolymerization index*. Vibrational Spectroscopy 86 (2016), S. 143–148. DOI: 10.1016/j.vibspec.2016.07.004.

[92] J. R. Gasca-Tirado, A. Manzano-Ramírez, C. Villaseñor-Mora, M. S. Muñiz-Villarreal, A. A. Zaldívar-Cadena, J. C. Rubio-Ávalos, V. Amigó Borrás & R. Nava Mendoza: *Incorporation of photoactive TiO_2 in an aluminosilicate inorganic polymer by ion exchange*. Microporous and Mesoporous Materials 153 (2012), S. 282–287. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.11.026.

[93] E. Lippmaa, A. Samoson & M. Mägi: *High-resolution aluminum-27 NMR of aluminosilicates*. Journal of the American Chemical Society 108 [8] (1986), S. 1730–1735. DOI: 10.1021/ja00268a002.

[94] D. Müller, W. Gessner, H.-J. Behrens & G. Scheler: *Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution ^{27}Al NMR*. Chemical Physics Letters 79 [1] (1981), S. 59–62. DOI: 10.1016/0009-2614(81)85288-8.

[95] D. Müller, W. Gessner, A. Samoson, E. Lippmaa & G. Scheler: *Solid-state aluminium-27 nuclear magnetic resonance chemical shift and quadrupole coupling data for condensed AlO_4 tetrahedra*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions [6] (1986), S. 1277–1281. DOI: 10.1039/DT9860001277.

[96] L. B. Alemany & G. W. Kirker: *First observation of 5-coordinate aluminum by MAS aluminum-27 NMR in well-characterized solids*. Journal of the American Chemical Society 108 [20] (1986), S. 6158–6162. DOI: 10.1021/ja00280a008.

[97] D. Freude & H.-J. Behrens: *Investigation of ^{27}Al-NMR chemical shifts in zeolites of the faujasite type*. Crystal Research and Technology 16 [3] (1981), K36–K38. DOI: 10.1002/crat.19810160322.

[98] D. Massiot, P. Dion, J. F. Alcover & F. Bergaya: *^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis*. Journal of the American Ceramic Society 78 [11] (1995), S. 2940–2944. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb09067.x.

[99] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, J. S. J. van Deventer, F. Separovic & Z. H. Gan: *^{39}K NMR of free potassium in geopolymers*. Industrial & Engineering Chemistry Research 45 [26] (2006), S. 9208–9210. DOI: 10.1021/ie060838g.

[100] R. A. Fletcher, K. J. MacKenzie, C. L. Nicholson & S. Shimada: *The composition range of aluminosilicate geopolymers*. Journal of the European Ceramic Society 25 [9] (2005), S. 1471–1477. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.001.

[101] D. S. Perera, M. G. Blackford, E. R. Vance, J. V. Hanna, K. S. Finnie & C. L. Nicholson: *Geopolymers for the immobilization of radioactive waste*. In: *Scientific basis for nuclear waste management XXVIII*. 2004 MRS Spring Meeting. Symposium CC (San Francisco, California, 13.–16. Apr. 2004). Hrsg. von J. M. Hanchar, S. Stroes-Gascoyne & L. Browning. Materials Research Society Symposium Proceedings 824. Materials Research Society. Cambridge University Press, 2004, S. 607–612. ISBN: 978-1-55899-774-5. DOI: 10.1557/PROC-824-CC8.35.

[102] G. Engelhardt, D. Hoebbel, M. Tarmak, A. Samoson & E. Lippmaa: *^{29}Si-NMR-Untersuchungen zur Anionenstruktur von kristallinen Tetramethylammonium-alumosilicaten und -alumosilicatlösungen*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 484 [1] (1982), S. 22–32. DOI: 10.1002/zaac.19824840103.

[103] M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt & A.-R. Grimmer: *Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates*. Journal of Physical Chemistry 88 [8] (1984), S. 1518–1522. DOI: 10.1021/j150652a015.

[104] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt & A.-R. Grimmer: *Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR*. Journal of the American Chemical Society 102 [15] (1980), S. 4889–4893. DOI: 10.1021/ja00535a008.

[105] G. Engelhardt & D. Michel: *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. John Wiley & Sons, 1987. ISBN: 978-0-471-91597-3.

[106] J. Klinowski: *Nuclear magnetic resonance studies of zeolites*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 16 (1984), S. 237–309. DOI: 10.1016/0079-6565(84)80007-2.

[107] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, F. Separovic & J. S. J. van Deventer: *^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels*. Langmuir 21 [7] (2005), S. 3028–3036. DOI: 10.1021/la047336x.

[108] F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie & H. Van Damme: *Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals*. Applied Clay Science 43 [3–4] (2009), S. 453–458. DOI: 10.1016/j.clay.2008.11.001.

[109] J. Rocha & J. Klinowski: *^{29}Si and ^{27}Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite*. Physics and Chemistry of Minerals 17 [2] (1990), S. 179–186. DOI: 10.1007/BF00199671.

[110] J. Rocha & J. Klinowski: *The rehydration of metakaolinite to kaolinite*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 8 (1991), S. 582–584. DOI: 10.1039/C39910000582.

[111] J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratosa, J. S. Moya & S. Aza: *Aluminum-27 and silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation*. Journal of the American Ceramic Society 71 [10] (1988), S. C418–C421. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb07513.x.

[112] T. Watanabe, H. Shimizu, K. Nagasawa, A. Masuda & H. Saito: *^{29}Si- and ^{27}Al-MAS/NMR study of the thermal transformations of kaolinite*. Clay Minerals 22 [1] (1987), S. 37–48. DOI: 10.1180/claymin.1987.022.1.04.

[113] J.-F. H. Lambert, W. S. Millman & J. J. Fripiat: *Revisiting kaolinite dehydroxylation: a silicon-29 and aluminum-27 MAS NMR study*. Journal of the American Chemical Society 111 [10] (1989), S. 3517–3522. DOI: 10.1021/ja00192a005.

[114] J. Rocha & J. Klinowski: *Solid-state NMR studies of the structure and reactivity of metakaolinite*. Angewandte Chemie – International Edition in English 29 [5] (1990), S. 553–554. DOI: 10.1002/anie.199005531.

[115] S. Komarneni: *Phillipsite in Cs decontamination and immobilization*. Clays and Clay Minerals 33 [2] (1985), S. 145–151. DOI: 10.1346/CCMN.1985.0330209.

[116] P. Duxson, G. C. Lukey, F. Separovic & J. S. J. van Deventer: *Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels*. Industrial & Engineering Chemistry Research 44 [4] (2005), S. 832–839. DOI: 10.1021/ie0494216.

[117] Y. Kim & R. J. Kirkpatrick: *High-temperature multi-nuclear NMR investigation of analcime*. American Mineralogist 83 [3–4] (1998), S. 339–347. DOI: 10.2138/am-1998-3-418.

[118] W. Sahm & A. Schwenk: *^{39}K, ^{40}K and ^{41}K nuclear magnetic resonance studies*. Zeitschrift für Naturforschung A 29 [12] (1974), S. 1754–1762. DOI: 10.1515/zna-1974-1208.

[119] S. E. Ashbrook, K. R. Whittle, L. Le Pollès & I. Farnan: *Disorder and dynamics in pollucite from ^{133}Cs and ^{27}Al NMR*. Journal of the American Ceramic Society 88 [6] (2005), S. 1575–1583. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00294.x.

[120] J. Davidovits: *Properties of geopolymer cements*. In: *Alkaline cements and concretes*. First International Conference held at the Scientific-Research Institute on Binders and Materials named after V. D. Glukhovsky. (Kiev, Ukraine, 11.–14. Okt. 1994). Hrsg. von P. V. Krivenko. Bd. 1. Kyiv National University of Construction and Architecture. VIPOL Stock Company, 1994, S. 131–149. ISBN: 978-5-8238-0248-2.

[121] M. Y. Khalil & E. R. Merz: *Immobilization of MAW in alkali-activated aluminosilicate binders (geopolymers)*. Berichte des Forschungszentrums Jülich Juel-2615. Forschungszentrum Jülich, 1992.

[122] M. Y. Khalil & E. R. Merz: *Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymers*. Journal of Nuclear Materials 211 [2] (1994), S. 141–148. DOI: 10.1016/0022-3115(94)90364-6.

[123] *The behaviours of cementitious materials in long term storage and disposal of radioactive waste – Results of a coordinated research project*. IAEA-TECDOC-1701. International Atomic Energy Agency (IAEA), 2013. ISBN: 978-92-0-139310-4.

[124] *New decontamination tool – Catenaccio PA expected to help Fukushima cleanup*. Waseda University. 14. Jan. 2015. URL: https://www.waseda.jp/top/en-news/19671 (besucht am 11. 02. 2020).

[125] *Amec Foster Wheeler's SIAL technology to be trialled at Fukushima, Japan*. Amec Foster Wheeler. 12. Apr. 2016. URL: http://media.amecfw.com/amec-foster-wheelers-sial-technology-to-be-trialled-at-fukushima-japan (besucht am 05. 04. 2017).

[126] *Nuclear decommissioning and clean-up*. Amec Foster Wheeler. Broschüre.

[127] *Can SIAL be big in Japan?* Nuclear Engineering International. 8. Juni 2017. URL: http://www.neimagazine.com/features/featurecan-sial-be-big-in-japan-5837844/ (besucht am 11. 02. 2020).

[128] Fuji Electric: *Geopolymer with a track record in czech republic and slovakia - sial proposal*. Poster. Environmental Radioactivity Measures & Radioactive waste Disposal International Exhibition 2016 (RADIEX2016). (Chiyoda-ku, Tokyo, 19.–21. Okt. 2016). URL: https://www.fujielectric.com/products/nuclear/topics/2016/box/doc/201610_01.pdf (besucht am 29. 01. 2020).

[129] Fuji Electric: *Japanese geopolymer waste encapsulation*. Poster. 1st International Forum on the Decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station. (Iwaki-shi, Fukushima, Japan, 10.–11. Apr. 2016). URL: https://www.fujielectric.com/products/nuclear/topics/2016/box/doc/20160418_01.pdf (besucht am 29. 01. 2020).

[130] Y. Meguro & J. Sato: *Solidification of radioactive wastes using alkali-activated materials 'geopolymer'*. Dekomisshoningu Giho 54 (2016), S. 48–55.

[131] G. Schwedt: *Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis*. 2. Aufl. Wiley-VCH-Lehrbuchkollektion 1. Wiley-VCH Verlag, 2008. ISBN: 978-3-527-31206-1.

[132] S. L. Flegler, J. W. Heckman & K. L. Klomparens: *Elektronenmikroskopie – Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. 1. Aufl. Spektrum Akademischer Verlag, 1995. ISBN: 978-3-86025-341-0.

[133] C. Colliex: *Elektronenmikroskopie – Eine anwendungsbezogene Einführung*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 2008. ISBN: 978-3-8047-2399-3.

[134] L. Reimer & G. Pfefferkorn: *Raster-Elektronenmikroskopie*. 1. Aufl. Springer, 1973. ISBN: 978-3-540-06102-1.

[135] T. Egami & S. J. L. Billinge: *Underneath the Bragg peaks – Structural analysis of complex materials*. 2. Aufl. Bd. 16. Pergamon Materials Series. Pergamon, 2012. ISBN: 978-0-08-097133-9.

[136] W. Massa: *Kristallstrukturbestimmung*. 7. Aufl. Studienbücher Chemie. Vieweg+Teubner Verlag, 2011. ISBN: 978-3-8348-1726-6.

[137] W. Borchardt-Ott: *Kristallographie – Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. 7. Aufl. Springer-Lehrbuch. Springer, 2009. ISBN: 978-3-540-78270-4.

[138] H. Krischner & B. Koppelhuber-Bitschnau: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode – Eine Einführung*. 5. Aufl. Vieweg+Teubner Verlag, 1994. ISBN: 978-3-663-12348-4.

[139] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken & C. Genzel: *Moderne Röntgenbeugung – Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2. Aufl. Vieweg+Teubner Verlag, 2009. ISBN: 978-3-8351-0166-1.

[140] Y. Waseda: *The structure of non-crystalline materials – Liquids and amorphous solids*. Advanced Book Program. McGraw-Hill, 1980. ISBN: 978-0-07-068426-3.

[141] P. Juhás, T. Davis, C. L. Farrow & S. J. L. Billinge: *PDFgetX3: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions*. Journal of Applied Crystallography 46 [2] (2013), S. 560–566. DOI: 10.1107/S0021889813005190.

[142] G. Strobl: *Strukturen*. In: *Physik kondensierter Materie – Kristalle, Flüssigkeiten, Flüssigkristalle und Polymere*. Springer, 2002. Kap. 1, S. 1–69. ISBN: 978-3-540-43217-3. DOI: 10.1007/978-3-642-55986-0_1.

[143] H. Schlenz: *Der Einsatz moderner Beugungsmethoden und Strukturanalyseverfahren zur Charakterisierung von Ordnungszuständen in Festkörpern mit und ohne Translationssymmetrie*. Habilitationsschrift. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Jan. 2003.

[144] C.-k. Kuo, E. H. Wang & C.-L. Hwang: *Examining polymerization of kaolinitic concrete using scanning electron microscopy and Raman spectroscopy*. Journal of Testing and Evaluation 40 [6] (2012), S. 975–982. DOI: 10.1520/JTE104641.

[145] D. Hoffmann: *NMR-Untersuchungen an Nanokapsel-Dispersionen*. Dissertation. Universität Duisburg-Essen, 4. Sep. 2000. Kap. 3, S. 30–64.

[146] D. A. Skoog, F. J. Holler & S. R. Crouch: *Kernresonanzspektroskopie (NMR)*. In: *Instrumentelle Analytik – Grundlagen, Geräte, Anwendungen*. Hrsg. von R. Nießner. 6. Aufl. Springer Spektrum, 2013. Kap. 19, S. 491–538. ISBN: 978-3-642-38169-0. DOI: 10.1007/978-3-642-39726-4_19.

[147] D. C. Apperley, R. K. Harris & P. Hodgkinson: *Solid-state NMR – Basic principles & practice*. Momentum Press, 2012. ISBN: 978-1-60650-350-8.

[148] T. Polenova: *Spinning into focus*. Nature Chemistry 3 [10] (2011), S. 759–760. DOI: 10.1038/nchem.1143.

[149] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow & P. Granger: *NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC recommendations 2001)*. Pure and Applied Chemistry 73 [11] (2001), S. 1795–1818. DOI: 10.1351/pac200173111795.

[150] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman & K. W. Zilm: *Further conventions for NMR shielding and chemical shifts (IUPAC recommendations 2008)*. Pure and Applied Chemistry 80 [1] (2008), S. 59–84. DOI: 10.1351/pac200880010059.

[151] J. D. Halliday, R. E. Richards & R. R. Sharp: *Chemical shifts in nuclear resonances of caesium ions in solutions*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 313 [1512] (1969), S. 45–69. DOI: 10.1098/rspa.1969.0179.

[152] C. Deverell & R. E. Richards: *Nuclear magnetic resonance studies of alkali metal halide solutions*. Molecular Physics 10 [6] (1966), S. 551–564. DOI: 10.1080/00268976600101491.

[153] G. X. Wu & J. Zhu: *NMR studies of alkali metal ions in organic and biological solids*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 61 (2012), S. 1–70. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2011.06.002.

[154] C. R. Morcombe & K. W. Zilm: *Chemical shift referencing in MAS solid state NMR*. Journal of Magnetic Resonance 162 [2] (2003), S. 479–486. DOI: 10.1016/S1090-7807(03)00082-X.

[155] A.-C. Dippel, H.-P. Liermann, J. T. Delitz, P. Walter, H. Schulte-Schrepping, O. H. Seeck & H. Franz: *Beamline P02.1 at PETRA III for high-resolution and high-energy powder diffraction*. Journal of Synchrotron Radiation 22 [3] (2015), S. 675–687. DOI: 10.1107/S1600577515002222.

[156] C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen & S. J. L. Billinge: *PDFfit2 and PDFgui: Computer programs for studying nanostructure in crystals*. Journal of Physics: Condensed Matter 19 [33] (2007), S. 335219. DOI: 10.1088/0953-8984/19/33/335219.

[157] F. Mazzi, E. Galli & G. Gottardi: *The crystal structure of tetragonal leucite*. American Mineralogist 61 [1–2] (1976), S. 108–115.

[158] I. Yanase, H. Kobayashi, Y. Shibasaki & T. Mitamura: *Tetragonal-to-cubic structural phase transition in pollucite by low-temperature X-ray powder diffraction*. Journal of the American Ceramic Society 80 [10] (1997), S. 2693–2695. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03175.x.

[159] G. D. Gatta, N. Rotiroti, P. F. Zanazzi, M. Rieder, M. Drabek, Z. Weiss & R. Klaska: *Synthesis and crystal structure of the feldspathoid $CsAlSiO_4$: An open-framework silicate and potential nuclear waste disposal phase*. American Mineralogist 93 [7] (2008), S. 988–995. DOI: 10.2138/am.2008.2729.

[160] C. L. Farrow, P. Juhás, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen & S. J. L. Billinge: *PDFgui user guide*. 1.0. Apr. 2009.

[161] J. Flohre: *Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid- und Kupfersulfid-Nanopartikeln für Dünnschichtsolarzellen*. Dissertation. RWTH Aachen University, 8. Sep. 2016. ISBN: 978-3-95806-241-2. DOI: 10.18154/RWTH-2017-06462. Hrsg. von Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag, 2017.

[162] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan & G. Hoatson: *Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra*. Magnetic Resonance in Chemistry 40 [1] (2002), S. 70–76. DOI: 10.1002/mrc.984.

[163] M. S. Prasad, K. J. Reid & H. H. Murray: *Kaolin: processing, properties and applications*. Applied Clay Science 6 [2] (1991), S. 87–119. DOI: 10.1016/0169-1317(91)90001-P.

[164] K. R. Wilson, J. G. Tobin, A. L. Ankudinov, J. J. Rehr & R. J. Saykally: *Extended X-ray absorption fine structure from hydrogen atoms in water*. Physical Review Letters 85 [20] (2000), S. 4289–4292. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.4289.

[165] G. Bergerhoff & K. Brandenburg: *Typical interatomic distances: inorganic compounds*. In: *International Tables for Crystallography*. Hrsg. von E. Prince. Bd. C. International Union of Crystallography, 2006. Kap. 9.4, S. 778–789. ISBN: 978-1-4020-1900-5. DOI: 10.1107/97809553602060000620.

[166] J. V. Smith & S. W. Bailey: *Second review of Al−O and Si−O tetrahedral distances*. Acta Crystallographica 16 [8] (1963), S. 801–811. DOI: 10.1107/S0365110X63002061.

[167] J. B. Jones: *Al−O and Si−O tetrahedral distances in aluminosilicate framework structures*. Acta Crystallographica Section B 24 [3] (1968), S. 355–358. DOI: 10.1107/S0567740868002360.

[168] C. E. White, J. L. Provis, T. Proffen, D. P. Riley & J. S. J. van Deventer: *Combining density functional theory (DFT) and pair distribution function (PDF) analysis to solve the structure of metastable materials: the case of metakaolin*. Physical Chemistry Chemical Physics 12 [13] (2010), S. 3239–3245. DOI: 10.1039/B922993K.

[169] P. Lamparter & R. Kniep: *Structure of amorphous Al_2O_3*. In: *Proceedings of the first european conference on neutron scattering*. ECNS '96. (Interlaken, Switzerland, 8.–11. Okt. 1996). Hrsg. von G. S. Bauer, P. Böni & P. Fischer. Physica B: Condensed Matter 234-236. European Neutron Scattering Association, Paul Scherrer Institut & Swiss Society for Neutron Scattering. Elsevier Science, 1997, S. 405–406. DOI: 10.1016/S0921-4526(96)01044-7.

[170] J. V. Smith: *A review of the Al−O and Si−O distances*. Acta Crystallographica 7 [6–7] (1954), S. 479–481. DOI: 10.1107/S0365110X5400151X.

[171] J. Davidovits: *Geopolymers based on natural and synthetic metakaolin – A critical review*. Materials Today. 17. Jan. 2016. URL: https://www.materialstoday.com/polymers-soft-materials/features/geopolymers-natural-and-synthetic-metakaolin/ (besucht am 21. 02. 2020).

[172] N. Buzgar & A. I. Apopei: *The Raman study of certain carbonates*. Analele Ştiinţifice ale Universităţii „Al. I. Cuza“ Iaşi. Geologie LV [2] (2009), S. 97–112.

[173] B. E. Scheetz & W. B. White: *Vibrational spectra of the alkaline earth double carbonates*. American Mineralogist 62 [1–2] (1977), S. 36–50.

[174] R. L. Frost, T. H. T. Tran & J. Kristof: *The structure of an intercalated ordered kaolinite – a Raman microscopy study*. Clay Minerals 32 [4] (1997), S. 587–596. DOI: 10.1180/claymin.1997.032.4.09.

[175] R. L. Frost, P. M. Fredericks & J. R. Bartlett: *Fourier transform Raman spectroscopy of kandite clays*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy 49 [5/6] (1993), S. 667–674. DOI: 10.1016/0584-8539(93)80088-R.

[176] R. L. Frost: *Fourier transform Raman spectroscopy of kaolinite, dickite and halloysite*. Clays and Clay Minerals 43 [2] (1995), S. 191–195. DOI: 10.1346/CCMN.1995.0430206.

[177] R. L. Frost, P. M. Fredericks & H. F. Shurvell: *Raman microscopy of some kaolinite clay minerals*. Canadian Journal of Applied Spectroscopy 41 [1] (1996), S. 10–14.

[178] R. L. Frost, T. H. T. Tran & J. Kristof: *FT-Raman spectroscopy of the lattice region of kaolinite and its intercalates*. Vibrational Spectroscopy 13 [2] (1997), S. 175–186. DOI: 10.1016/S0924-2031(96)00049-5.

[179] R. L. Frost: *The structure of the kaolinite minerals – a FT-Raman study*. Clay Minerals 32 [1] (1997), S. 65–77. DOI: 10.1180/claymin.1997.032.1.08.

[180] R. L. Frost, T. H. Tran, L. Rintoul & J. Kristof: *Raman microscopy of dickite, kaolinite and their intercalates*. Analyst 123 [4] (1998), S. 611–616. DOI: 10.1039/a707071c.

[181] T. Ohsaka, F. Izumi & Y. Fujiki: *Raman spectrum of anatase, TiO_2*. Journal of Raman Spectroscopy 7 [6] (1978), S. 321–324. DOI: 10.1002/jrs.1250070606.

[182] S. Hayashi, T. Ueda, K. Hayamizu & E. Akiba: *NMR study of kaolinite. 1. Silicon-29, aluminum-27, and proton spectra*. The Journal of Physical Chemistry 96 [26] (1992), S. 10922–10928. DOI: 10.1021/j100205a058.

[183] D. Massiot, B. Coté, F. Taulelle & J. P. Coutures: *27al mas nmr of crystalline and amorphous materials*. In: *Application of nmr spectroscopy to cement science*. Hrsg. von P. Colombet & A.-R. Grimmer. Gordon & Breach Science Publishers, 1994, S. 153–169. ISBN: 2-88124-965-5.

[184] D. R. Neuville, L. Cormier & D. Massiot: *Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation*. Geochimica et Cosmochimica Acta 68 [24] (2004), S. 5071–5079. DOI: 10.1016/j.gca.2004.05.048.

[185] D. Massiot: *Fitting quadrupolar spectra of glasses*. CEMHTI, Centre national de la recherche scientifique (CNRS). URL: http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/Dmfit/Howto/Glass/ (besucht am 11. 02. 2020).

[186] J. L. Provis, P. A. Walls & J. S. J. van Deventer: *Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts*. Chemical Engineering Science 63 [18] (2008), S. 4480–4489. DOI: 10.1016/j.ces.2008.06.008.

[187] G. D. Gatta, A. Sartbaeva & S. A. Wells: *Compression behaviour and flexibility window of the analcime-like feldspathoids: experimental and theoretical findings*. European Journal of Mineralogy 21 [3] (2009), S. 571–580. DOI: 10.1127/0935-1221/2009/0021-1923.

[188] Z. Zhang, H. Wang, J. L. Provis, F. Bullen, A. Reid & Y. Zhu: *Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide*. Thermochimica Acta 539 (2012), S. 23–33. DOI: 10.1016/j.tca.2012.03.021.

[189] C. H. Rüscher, E. Rigo, K. Unterderweide, H.-W. Krauss & F. Jirasit: *IR-spectroscopic investigation of geopolymer and CSH-phase stability on heating temperature in post-fired building materials*. In: *Developments in strategic ceramic materials II*. 40th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. (Daytona Beach, Florida, 24.–29. Jan. 2016). Hrsg. von W. M. Kriven, J. Wang, Y. Zhou, D. Zhu, G. K. Costa, M. Fukushima & A. Gyekenyesi. Ceramic Engineering and Science Proceedings 37 [7]. John Wiley & Sons, 2017. Kap. 11, S. 109–121. ISBN: 978-1-119-32178-1. DOI: 10.1002/9781119321811.ch11.

[190] A. Palomo & F. P. Glasser: *Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin*. British Ceramic, Transactions and Journal 91 [4] (1992), S. 107–112.

[191] K. Komnitsas & D. Zaharaki: *Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry*. Minerals Engineering 20 [14] (2007), S. 1261–1277. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.07.011.

[192] J. V. Kenkel: *Analytical chemistry for technicians*. 3. Aufl. CRC Press, 2002. ISBN: 978-1-56670-519-6.

[193] E. M. Flanigen, H. Khatami & H. A. Szymanski: *Infrared structural studies of zeolite frameworks*. In: *Molecular sieve zeolites-I*. Second International Conference on Molecular Sieve Zeolites. (Worcester, Massachusetts, 8.–11. Sep. 1970). Hrsg. von R. F. Gould. Conference Co-chairmen E. M. Flanigen & L. B. Sand. Advances in Chemistry Series 101. Worcester Polytechnic Institute. American Chemical Society, 1974. Kap. 16, S. 201–229. ISBN: 978-0-8412-0114-9. DOI: 10.1021/ba-1971-0101.ch016.

[194] T. Furukawa, K. E. Fox & W. B. White: *Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium-silicate glasses*. Journal of Chemical Physics 75 [7] (1981), S. 3226–3237. DOI: 10.1063/1.442472.

[195] H. Rahier, W. Simons, B. Van Mele & M. Biesemans: *Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part III Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties*. Journal of Materials Science 32 [9] (1997), S. 2237–2247. DOI: 10.1023/A:1018563914630.

[196] D. Panias, I. P. Giannopoulou & T. Perraki: *Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 301 [1–3] (2007), S. 246–254. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.12.064.

[197] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.-M. Clacens, S. Arii-Clacens, I. Sobrados, C. S. Peyratout, A. Smith, J. J. Sanz & S. Rossignol: *Structural characterization of geomaterial foams – Thermal behavior*. Journal of Non-Crystalline Solids 357 [21] (2011), S. 3637–3647. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.033.

[198] F. Gervais, A. Blin, D. Massiot, J. P. Coutures, M. H. Chopinet & F. Naudin: *Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids 89 [3] (1987), S. 384–401. DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80280-6.

[199] J. Magill, G. Pfennig, R. Dreher & Z. Sóti: *Karlsruher Nuklidkarte*. 8. Aufl. Nucleonica, 2012. ISBN: 978-3-00-038392-2.

[200] *Live chart of nuclides – Nuclear structure and decay data*. International Atomic Energy Agency (IAEA). URL: https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html (besucht am 11. 02. 2020).

[201] C. Baerlocher, L. B. McCusker & D. H. Olson: *Atlas of zeolite framework types*. 6. Aufl. Elsevier, 2007. ISBN: 978-0-444-53064-6.

[202] V. Presser, A. Kloužková, M. Mrázová, M. Kohoutková & C. Berthold: *Micro-Raman spectroscopy on analcime and pollucite in comparison to X-ray diffraction*. Journal of Raman Spectroscopy 39 [5] (2008), S. 587–592. DOI: 10.1002/jrs.1886.

[203] W. H. Taylor: *I. The structure of analcite ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$)*. Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials 74 [1–6] (1930), S. 1–19. DOI: 10.1524/zkri.1930.74.1.1.

[204] I. Ozer & S. Soyer-Uzun: *Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios*. Ceramics International 41 [8] (2015), S. 10192–10198. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.04.125.

[205] T. Proffen & S. J. L. Billinge: *PDFFIT 1.3 users guide*. 15. Juli 2003.

[206] G. Facey: *Solid state NMR of half integer quadrupolar nuclei*. University of Ottawa NMR Facility Web Site. 22. Juni 2010. URL: http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.de/2010/06/solid-state-nmr-of-half-integer.html (besucht am 11. 02. 2020).

[207] G. Facey: *Satellite transitions in the solid state NMR spectra of spin I= 5/2 nuclei*. University of Ottawa NMR Facility Web Site. 23. Apr. 2008. URL: http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.de/2008/04/satellite-transitions-in-solid-state.html (besucht am 11. 02. 2020).

[208] G. Facey: *The field dependence of the second order quadrupolar interaction in solids*. University of Ottawa NMR Facility Web Site. 8. Apr. 2008. URL: http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.de/2008/04/field-dependence-of-second-order.html (besucht am 11. 02. 2020).

[209] G. Facey: *Setting the magic angle with glycine*. University of Ottawa NMR Facility Web Site. 8. Aug. 2008. URL: http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.com/2008/08/setting-magic-angle-with-glycine.html (besucht am 11. 02. 2020).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denen bedanken, die mich während der Promotion begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt:

- meinem Doktorvater Prof. Dr. Dirk Bosbach, der mich in seinem Institut willkommen geheißen und die Voraussetzungen für diese Arbeit geschaffen hat,
- Prof. Dr. Georg Roth für die Bereitschaft die Rolle des Zweitgutachters zu übernehmen sowie für seine guten Ratschläge und beruhigenden Worte vor der mündlichen Prüfung,
- Prof. Dr. Helge Stanjek für den Vorsitz der Promotionskommission sowie für seine konstruktive Kritik,
- PD Dr. Hartmut Schlenz, der die Anfänge betreut und mit mir das Konzept dieser Dissertation entwickelt hat, für „steile Lernkurven“ und die Erkenntnis, dass man mit ausreichend Geduld und Hartnäckigkeit ans Ziel kommt,
- Dr. Guido Deissmann für die Betreuung während der heißen Phase des Auswertens und Schreibens, seine Bereitschaft sich mit Geopolymeren auseinanderzusetzen, sein offenes Ohr, wenn ich mal nicht weiterkam, fruchtbare Diskussionen und zahlreiche Denkanstöße,
- Dr. Catherine Dejoie und Dr. Andy Fitch von der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sowie Dr. Jozef Bednarcik vom DESY (Deutschen Elektronen-Synchrotron) für ihr Expertenwissen und ihre Unterstützung bei den Synchrotronmessungen,
- Anna König vom ICS-6 (Institute of Complex Systems, Strukturbiochemie) des Forschungszentrums Jülich für die Vielzahl an MAS-NMR-Messungen,
- Dr. Martina Klinkenberg und Murat Güngör für SEM-Bilder und EDX-Messungen sowie im Fall der Erstgenannten auch für das Korrekturlesen entsprechender Kapitel,
- Markus Hülsbeck und Dr. Jan Flohre vom IEK-5 (Institut für Energie- und Klimaforschung, Photovoltaik) für einige der Raman-Spektren und die Photolumineszenz-Messungen,
- Zaina Paparigas für die IR-Spektren und Dr. Hildegard Curtius für die Hilfe bei der Interpretation,
- Dr. Antje Hirsch vom Institut für Kristallographie (IfK) der RWTH Aachen für die TG-DSC-Messungen,
- Eike Langer für die Messung am Einkristalldiffraktometer,
- allen Kollegen vom IEK-6, die ihr Wissen mit mir geteilt oder auf andere Art geholfen haben und mit denen ich eine interessante und amüsante Zeit verbringen durfte,

- meinen Freunden, auch den vierbeinigen, die mich insbesondere in der Schreibphase immer mal wieder daran erinnert haben, dass es auch noch ein Leben neben der Promotion gibt,
- meinem Bruder, der im Gegensatz zu mir nie daran gezweifelt hat, dass ich es schaffen werde, weil ich schließlich seine große Schwester bin, und
- meiner Mutter, die mich immer und in jeder Hinsicht unterstützt, oft wieder aufgebaut und mich auch dann ertragen hat, wenn ich frustriert und unerträglich war. Danke, Mama, dass es dich gibt und dass du immer für mich da bist!

Band / Volume 531
Einflüsse von Klimavariabilität und -wandel auf Ausbau und Erzeugung im Europäischen Stromsystem
F. P. Gotzens (2021), XXIII, 231 pp
ISBN: 978-3-95806-530-7

Band / Volume 532
Weltweite Infrastruktur zur Wasserstoffbereitstellung auf Basis erneuerbarer Energien
P.-M. Heuser (2021), VII, 231 pp
ISBN: 978-3-95806-531-4

Band / Volume 533
Mechanische Eigenschaften von katalysatorbeschichteten Membranen für die Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse
E. Borgardt (2021), viii, 181 pp
ISBN: 978-3-95806-533-8

Band / Volume 534
Techno-economic Assessment of Hybrid Post-combustion Carbon Capture Systems in Coal-fired Power Plants and Steel Plants
Y. Wang (2021), IV, xx, 230 pp
ISBN: 978-3-95806-545-1

Band / Volume 535
Wissenschaftliche Begleitstudie der Wasserstoff Roadmap Nordrhein-Westfalen
S. Cerniauskas, P. Markewitz, J. Linßen, F. Kullmann, T. Groß, P. Lopion, P-M. Heuser, T. Grube, M. Robinius und D. Stolten (2021), IV, 89 pp
ISBN: 978-3-95806-547-5

Band / Volume 536
High-Resolution Photocurrent Mapping of Thin-Film Silicon Solar Cells Using Scanning Near-Field Optical Microscopy
Z. Cao (2021), xiii, 148 pp
ISBN: 978-3-95806-548-2

Band / Volume 537
Kompressionseigenschaften der Gasdiffusionslage einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle
E. Hoppe (2021), viii, 153 pp
ISBN: 978-3-95806-549-9

Band / Volume 538
Transparent Passivating Contact for Crystalline Silicon Solar Cells
M. Köhler (2021), 186 pp
ISBN: 978-3-95806-550-5

Band / Volume 539
Distribution of trace gases with adverse effects on fuel cells
D. Klemp, R. Wegener, R. Dubus, L. Karadurmus, N. Kille, Z. Tan (2021), 160 pp
ISBN: 978-3-95806-551-2

Band / Volume 540
Cyclotron Irradiation on Tungsten & Co-relation of Thermo-Mechanical Properties to Displacement and Transmutation Damage
R. Rayaprolu (2021), xiv, 211 pp
ISBN: 978-3-95806-552-9

Band / Volume 541
Smart Energy in Haushalten:
Technologien, Geschäftsmodelle, Akzeptanz und Wirtschaftlichkeit
H. Shamon, T. Rehm, B. Helgeson, F. Große-Kreul, M. Gleue, U. Paukstadt, G. Aniello, T. Schneiders, C. Frings, A. Reichmann, A. Löschel, T. Gollhardt, W. Kuckshinrichs, K. Gruber, P. Overath, C. Baedeker, F. Chasin, K. Witte, J. Becker
(2021), VI, 142 pp
ISBN: 978-3-95806-554-3

Band / Volume 542
Deployment Status of Fuel Cells in Road Transport: 2021 Update
R. C. Samsun, L. Antoni, M. Rex, D. Stolten (2021), 37 pp
ISBN: 978-3-95806-556-7

Band / Volume 543
Processing and creep resistance of short SiC fiber containing Ti_3SiC_2 MAX phase composites
A. Dash (2021), vii, 125 pp
ISBN: 978-3-95806-558-1

Band / Volume 544
Synthese und Charakterisierung von Geopolymeren für die Entsorgung der Spaltprodukte ^{137}Cs und ^{90}Sr
S. K. Weigelt (2021), VI, 186 pp
ISBN: 978-3-95806-559-8

Weitere ***Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich*** unter
http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 544
ISBN 978-3-95806-559-8

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH
Forschungszentrum