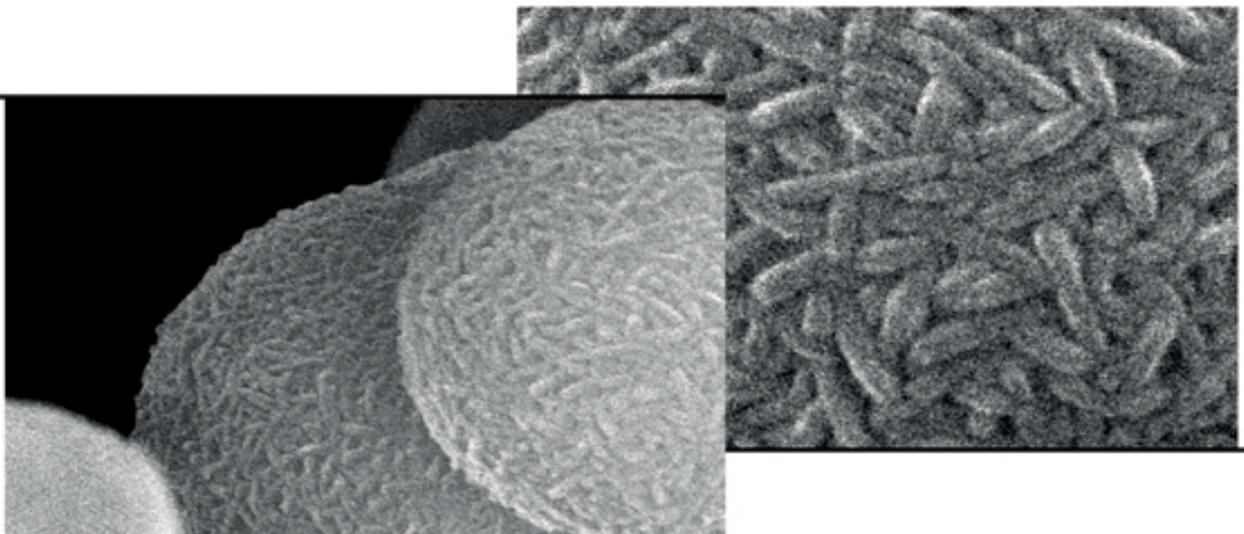
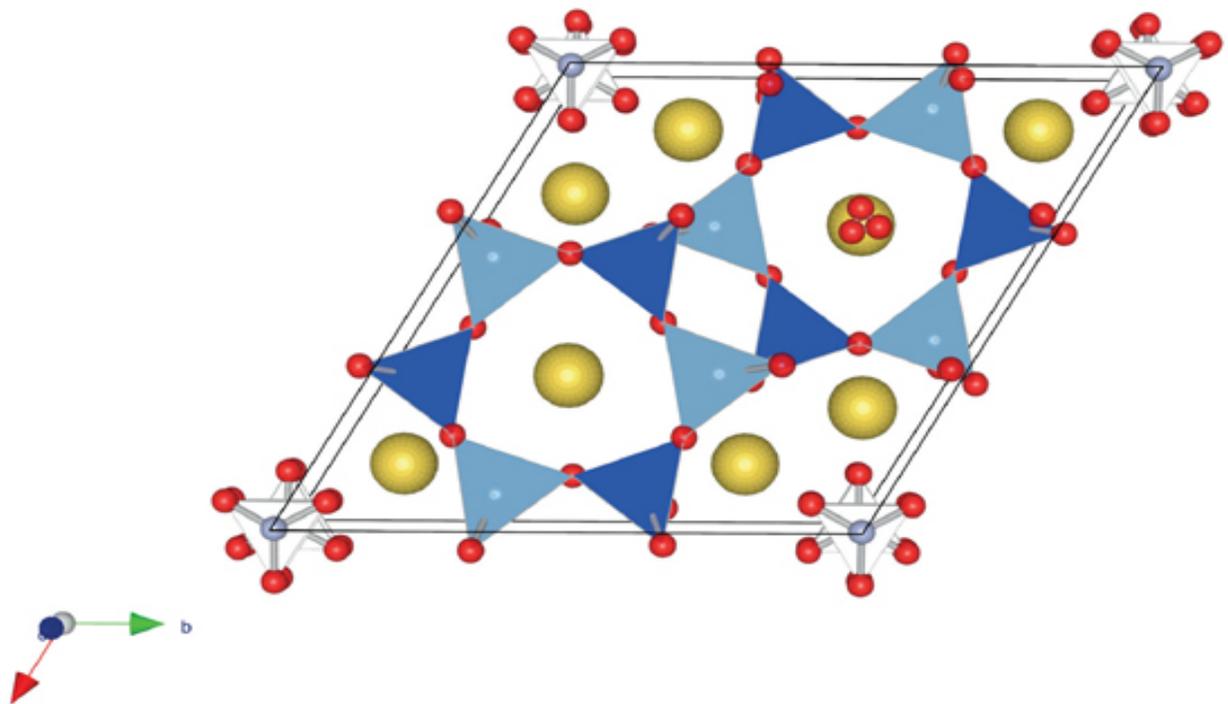


Sandra Cramm

Milde Hydrothermalsynthese von
Na-Cancrinit $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ bei
 60°C und Untersuchungen zur
thermischen Stabilität



Erstprüfer: Prof. Dr. J.-Ch. Buhl
Zweitprüfer: Prof. Dr. C. H. Rüscher

Bearbeitungszeitraum: 01. 10. 2008 bis 31. 03. 2009

Hannover, März 2009

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit waren Untersuchungen zur milden Hydrothermalsynthese von Nitrat-Cancrinit $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ bei einer Synthesetemperatur von 60°C , die Charakterisierung der Kristallisation sowie Versuche zur thermischen Stabilität einer ausgewählten synthetisierten Probe. Zum Vergleich wurde zunächst eine Standard-Probe unter üblichen Bedingungen bei 200°C synthetisiert. Anschließend wurden drei Synthesereihen im NO_3 -Cancrinitssystem durchgeführt. Eine ausgewählte Probe der 2. Synthesereihe wurde dann weiter untersucht, der Cancrinit-Standard diente hierbei als Referenz.

In der ersten Synthesereihe wurden zunächst die Ausgangssubstanzen in ihrer handelsüblichen Form (pulver- bzw. granulatförmig) zusammengeführt und zur Reaktion gebracht. In der zweiten Reihe wurde dann versucht, durch vorherige getrennte Gelfällung aus Natriumaluminat und Natriummetasilikat die Bildungskinetik zu beeinflussen und somit die Kristallinität und Struktur der Syntheseprodukte zu verbessern. In der dritten Reihe schließlich wurde der Einfluss des Additivs Triethanolamin (TEA) auf die Synthese untersucht. Auch in dieser Reihe wurden vorher getrennte Natriumaluminat- und Natriummetasilikat-Lösungen hergestellt und anschließend eine Gelfällung durch die Zugabe von Natronlauge erreicht. Die Alkalinität der 8-molaren Natronlauge sowie die Temperatur von 60°C blieben bei allen Synthesereihen stets unverändert, lediglich die Synthesedauer variierte von 1h - 96h in jeweils 7 Zeitfolgen.

Zur Analyse und Charakterisierung der Syntheseprodukte wurden die FTIR-Spektroskopie, die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) sowie die Rasterelektronenmikroskopie (REM) als geeignete Methoden herangezogen. Mit Hilfe der Software WinXPow konnten die entsprechenden Röntgendiffraktogramme gefittet werden und mit Topas wurde eine Strukturverfeinerung des Cancrinit nach der Rietveld-Methode durchgeführt. Eine Berechnung der mittleren Kristallitgröße erfolgte nach der Scherrer-Formel. Untersuchungen zur thermischen Stabilität wurden mittels Heiz-IR-Spektroskopie sowie im Muffelofen durch Temperaturerhöhung auf 600°C und mit Hilfe der Thermogravimetrie mit Differential-Thermoanalyse (TGA mit DTA) durch Aufheizen auf 1400°C durchgeführt.

Die Syntheseexperimente zeigten, dass eine vorherige Gelfällung der Komponenten im Vergleich die besten Ergebnisse bei der Strukturbildung des Cancrinit lieferte. In allen Fällen wurde mehr oder weniger stark fehlgeordneter CAN gebildet. Die Zugabe von TEA hingegen brachte keine deutliche Strukturverbesserung der Syntheseprodukte. Auf Grund dieser Erkenntnisse wurde zur weiteren Analyse die 3h-Probe der 2. Synthesereihe mit Gelfällung ausgewählt. Ein weiterer Grund hierfür war, dass das Ziel einer wirtschaftlich lohnenden Cancrinit-Synthese in industrieller Größenordnung im Hintergrund der Versuche stand, sodass eine möglichst kurze Synthesedauer angestrebt wurde. Der kristalline Anteil dieser Probe betrug jedoch <50%, sodass fraglich bleibt, ob eine wirtschaftliche Synthese ohne weiteres durchführbar ist. Desweiteren zeigten die Experimente zur thermischen Stabilität, dass die ausgewählte Probe zum einen von vornherein mehr Wasser enthielt und desweiteren bei thermischer Belastung auch weniger stabil war als der Cancrinit-Standard. Darüber hinaus führten die Ergebnisse zu vorher nicht absehbaren,

wichtigen neuen Erkenntnissen zur Bildung von Nitrat-Cancrinit Nanopartikeln.

Abstract

The aim of this work was to research the mild hydrothermal synthesis of Nitrate Cancrinite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ at 60°C , subsequent analysis, and elucidation of the thermal stability of a selected synthesized structure. To achieve this, three synthesis line-ups in the NO_3 -cancrinite system were conducted and a selected synthesis product subsequently examined and compared to a standard sample, grown under well-known high temperature conditions at 200°C .

In the first synthesis series, the raw substances were combined in their commercial form (powder and/or pellets) and brought to reaction. In the second series an attempt was made to influence building kinetics, and thus improve the synthesis product, by previous separate gel precipitation of sodium aluminate and sodium metasilicate. In the third series the influence of the additive triethanolamine (TEA) on the synthesis was examined. In this series separate sodium aluminate and sodium metasilicate solutions were also made by the addition of sodium hydroxide solution and subsequent gel precipitation. The alkalinity (8 molare lye) and temperature (60°C) were constant in all synthesis series and only the synthesis duration was varied from 1h - 96 h in 7 steps.

For the analysis and characterization of the synthesis products, FTIR spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and raster electron microscopy (REM) were used. The software WinXPow was used for fitting of the x-ray pattern, the program Topas allowed a structural refinement of the Cancrinite according to the Rietveld method and crystallite size was calculated after Scherrer. Investigations in thermal

stability were accomplished via high temperature IR spectroscopy as well as in a muffle furnace by a rise in temperature to 600°C, and with the help of the thermogravimetric analysis (TGA) with differential thermal analysis techniques (DTA) by heating to 1400°C.

A comparison of results of the synthesis experiments showed that an initial gel precipitation of the components was best for the structural formation of the Cancrinite. However the addition of TEA did not bring a considerable structural improvement to the synthesis products. Due to these observations, the 3h sample of the 2nd synthesis series with gel precipitation was selected for further analysis. This sample was also selected, as an ultimate goal of this research was to identify an economically feasible Cancrinite production system. A short synthesis duration was therefore preferred. However the crystalline portion of this sample amounted to <50%, and it is therefore doubtful whether an economic synthesis could be realized. Furthermore, the thermal stability experiments revealed that the selected sample contained more water, and therefore during thermal treatment were less stable than the Cancrinite standard. Furthermore the experimental results show interesting new ways for the preparation of Nitrate-Cancrinite nanoparticles.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung

Abstract

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1. **Einleitung**

1.1 Die Cancrinitstruktur

1.2 Produktion und technische Anwendungen

2. **Synthese**

2.1 Synthese des Cancrinit-Standards bei 200°C

2.2 Milde Hydrothermalsynthese bei 60°C

2.2.1 1. Syntheserieihe (CAN1)

2.2.2 2. Syntheserieihe mit Gelfällung (CAN2gel)

2.2.3 3. Syntheserieihe mit Gelfällung und Additiv TEA (CAN3TEA)

2.2.4 Gewichtsunterschiede der Syntheseprodukte

3. **Analyse und Methodik**

3.1 Fouriertransformierte IR-Spektroskopie (FTIR)

3.1.1 FTIR-Spektroskopie

3.1.2 Probenpräparation und Versuchsdurchführung FTIR

- 3.1.3 Temperaturabhängige FTIR-Spektroskopie bis 600°C
- 3.1.4 Muffelofen
- 3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)
 - 3.2.1 Probenpräparation und Versuchsdurchführung XRD
- 3.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)
 - 3.3.1 Probenpräparation und Versuchsdurchführung REM
- 3.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Differential-Thermoanalyse (DTA) bis 1400°C
 - 3.4.1 Probenpräparation und Versuchsdurchführung
- 3.5 Software-gestützte Auswertung und Analyse
 - 3.5.1 Topas
 - 3.5.2 WinXPow

4. Auswertung und Diskussion

- 4.1 Die Referenzprobe CANStd
 - 4.1.1 FTIR-Spektroskopie
 - 4.1.2 XRD-Analyse
 - 4.1.3 Berechnungen mit Topas und Excel
 - 4.1.3.1 Verfeinerung nach der Rietveld-Methode
 - 4.1.3.2 Berechnung der mittleren Kristallitgröße
 - 4.1.4 REM-Aufnahmen
 - 4.1.5 Thermische Stabilität
 - 4.1.5.1 Temperaturabhängige FTIR-Spektroskopie
 - 4.1.5.2 Muffelofen

4.1.5.3 TGA/DTA

4.2 Auswertungen der drei Versuchsreihen

4.2.1 1. Versuchsreihe (CAN1)

4.2.1.1 FTIR

4.2.1.2 XRD

4.2.1.3 REM

4.2.2 2. Versuchsreihe (CAN2gel)

4.2.2.1 FTIR

4.2.2.2 XRD

4.2.2.3 Kristallitgröße

4.2.3 3. Versuchsreihe (CAN3TEA)

4.2.3.1 FTIR

4.2.3.2 XRD

4.2.3.3 REM

4.2.4 Vergleich der Synthesemethoden

4.3 3h Probe der 2. Versuchsreihe (CAN2gel_3h)

4.3.1 FTIR-Spektroskopie

4.3.2 XRD-Analyse

4.3.3 Kristallinität

4.3.3.1 Mittlere Kristallitgröße

4.3.3.2 REM

4.3.4 Thermische Stabilität

4.3.4.1 Temperaturabhängige FTIR-Spektroskopie

4.3.4.2 Muffelofen

4.3.4.3 TGA

5. **Fazit und Ausblick**

6. **Anhang**

6.1 Messwerte CANStd

6.2 Messwerte CAN2gel_3h

7. **Literaturverzeichnis**

8. **Programmverzeichnis**

Danksagung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Die Na-Cancrinit-Struktur mit Blick entlang der c-Achse [001].

Abbildung 2: Alternierende ABA'B'-Abfolge und daraus resultierende Kanalstruktur (links), Hohlkanal umschlossen von 6 kleineren ϵ -Käfigen (rechts) (8).

Abbildung 3: Sicht auf 2 miteinander verbundene ϵ -Käfige des Cancrinites, aufgebaut aus $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern

Abbildung 4: Vergleich der Produktgewichte aller drei Synthesereihen

Abbildung 5: Schema des Bruker 80v FTIR-Spektrometers mit Strahlengang (36)

Abbildung 6: Beugungsvorgang an einer Netzebenenschar nach Bragg (40)

Abbildung 7: Die Bragg-Brentano-Geometrie (verändert nach (41))

Abbildung 8: Schema des Setsys Evolution 1750 (69)

Abbildung 9: FTIR-Spektrum des CANStd, der CAN-Fingerprint ist farblich herausgestellt.

Abbildung 10: Röntgendiffraktogramm des CANStd

Abbildung 11: Übereinstimmung des CANStd mit PDF 38-513 (Search/Match WinXPow)

Abbildung 12: Rietveld-Plot der XRD-Daten von CANStd: beobachtete Intensitäten (oben), Differenz zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (Mitte) und berechnete Intensitäten (unten)

Abbildung 13: REM-Aufnahmen des CANStd. Erkennbar sind stängelige Kristalle unterschiedlicher Größenordnung (o. links), sowie kugelige Kristallaggregate (u. links)

Abbildung 14: Temperaturabhängige FTIR-Spektren des CANStd

Abbildung 15: Dehydrierung von CANStd im Verlauf des Heiz-FTIR-Versuches am Beispiel der Intensitätsabnahme im Bereich um $3400 - 3700 \text{ cm}^{-1}$

Abbildung 16: Vergleich der Peaks w_1 , w_2 und w_3 (Fingerprint) des CANStd vor dem Aufheizprozess (oben) und nach dem Aufheizen sowie erneutem Abkühlen auf 22°C (unten)

Abbildung 17: Die Peakverschiebung im CANStd der Bande w_1 (links) und w_2 (rechts) während der Aufheizphase (gefüllt), sowie nach dem Abkühlen bei 22°C (ungefüllt)

Abbildung 18: REM-Aufnahmen nach Behandlung des CANStd im Muffelofen bei 600°C

Abbildung 19: Röntgendiffraktogramm des CANStd nach thermischer Behandlung im Muffelofen bei 600°C (unten) im Vergleich zum Diffraktogramm des CANStd vor thermischer Behandlung (oben)

Abbildung 20: Verlauf der thermischen Behandlung des CANStd im Thermogravimeter

Abbildung 21: Rietveld-Plot der XRD-Daten des Thermoanalyserückstandes von CANStd: beobachtete Intensitäten (oben), Differenz zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (Mitte) und berechnete Intensitäten (unten)

Abbildung 22: FTIR-Spektrogramme der 1. Reihe (1h-96h) im Vergleich zum CANStd (unten)

Abbildung 23: Röntgendiffraktogramme der 1. Reihe (1h-96h) im Vergleich zum CANStd (unten)

Abbildung 24: REM-Aufnahmen des CAN1_3h, zu sehen sind hauptsächlich amorphe Strukturen

Abbildung 25: FTIR-Spektren der 2. Reihe (1h-96h) im Vergleich zum CANStd (unten)

Abbildung 26: Röntgendiffraktogramme der 2. Reihe (1h-96h) im Vergleich zum CANStd (unten)

Abbildung 27: ausgewählte Peaks zur Berechnung der mittleren Kristallitgröße

Abbildung 28: mittlere Kristallitgröße der 2. Synthesereihe

Abbildung 29: FTIR-Spektren der 3. Reihe (1h-96h) im Vergleich zum CANStd (unten)

Abbildung 30: Röntgendiffraktogramme der 3. Reihe (1h-96h) im Vergleich zu CANStd (unten)

Abbildung 31: REM-Aufnahmen von CAN3TEA_3h. Zu erkennen sind die sehr kleinen Kriställchen von ca. 60 x 420 nm Größe.

Abbildung 32: FTIR Vergleich der drei Synthesemethoden

Abbildung 33: XRD Vergleich der 3 Synthesemethoden

Abbildung 34: CAN-Fingerprint von CAN2gel_3h (unten) im Vergleich mit CANStd (oben)

Abbildung 35: Vergleich IR-Spektrum CAN2gel_3h (unten) mit CANStd (oben)

Abbildung 36: Vergleich des XRD-Diffraktogramms von CAN2gel_3h (unten mit dem des CANStd (oben)

Abbildung 37: Rietveld-Plot der XRD-Daten von CAN2gel_3h: beobachtete Intensitäten (oben), Differenz zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (Mitte) und berechnete Intensitäten (unten)

Abbildung 38: REM-Aufnahmen der Probe CAN2gel_3h

Abbildung 39: Verlauf der thermischen Behandlung während

Abbildung 40: Intensitätsabnahme im Bereich des "Wasserbergs" des CAN2gel_3h im Verlauf des Heiz-FTIR-Versuches

Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme nach Aufheizen auf 600°C im Muffelofen: CAN2gel_3h (unten) im Vergleich zum CANStd (oben)

Abbildung 42: Thermogramm von CAN2gel_3h

Abbildung 43: Rietveld-Plot der XRD-Daten des Thermoanalyse-Rückstandes von CAN2gel_3h: beobachtete Intensitäten (oben), Differenz zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (Mitte) und berechnete Intensitäten (unten)

Abbildung 44: REM-Aufnahmen des Thermoanalyse-Rückstandes von CAN2gel_3h nach thermischer Behandlung bis 1400°C

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Parameter der Synthese des Cancrinit Standards

Tabelle 2: Parameter der milden Hydrothermalsynthese des Cancrinit der 1.Synthesereihe

Tabelle 3: Parameter der milden Hydrothermalsynthese des Cancrinit der 2.Synthesereihe mit Gelfällung

Tabelle 4: Parameter der milden Hydrothermalsynthese des Cancrinit der 3. Synthesereihe mit Additiv Triethanolamin

Tabelle 5: Produktgewichte der Syntheseprodukte aller drei Synthesereihen

Tabelle 6: Parameter der Messungen am FTIR-Spektrometer Bruker Vertex 80v

Tabelle 7: Parameter der Messungen am FTIR-Spektrometer Bruker IFS 66v/S

Tabelle 8: Parameter der XRD-Messung am PW1800

Tabelle 9: Parameter der Messungen am Setsys Evolution 1750

Tabelle 10: Absorptionsbanden des Cancrinit im MIR-Bereich, der CAN-Fingerprint ist farblich herausgestellt.

Tabelle 11: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen des CANStd am Thermogravimeter

Tabelle 12: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen des CANgel2_3h

Abkürzungsverzeichnis

FCC	Fluid Catalytic Cracking
MTG	„Methanol to Gasoline“
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
IR	Infrarot
FTIR	Fouriertransformierte IR-Spektroskopie
NIR	nahes Infrarot (4000 - 12000 cm ⁻¹)
MIR	mittleres Infrarot (400 - 4000 cm ⁻¹)
FIR	fernes Infrarot (10 - 400 cm ⁻¹)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
BSE	Rückstreuelektronen (back scattered electrons)
SE	Sekundärelektronen
TEA	Triethanolamin (C ₆ H ₁₅ NO ₃)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
DTA	Differential-Thermoanalyse
LTA	Linde Typ A (Zeolith A)
LTL	Linde Typ L (Zeolith L)
CAN	Cancrinit
SOD	Sodalith
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ICDD	International Centre for Diffraction Data
PDF	Powder Diffraction File

FWHM Mittlere Halbwertsbreite (full width at half
M maximum)