

Synthese und Charakterisierung Sol-Gel- basierter Kohlenstoff-Materialien für die Hochtemperatur-Wärmedämmung

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von
Dipl. Phys. Matthias Wiener
geboren in Schweinfurt

Würzburg 2009

Eingereicht bei der Fakultät für Physik und Astronomie am:

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Fricke
2. Gutachter: Prof. Dr. V. Dyakonov

Prüfer des Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. J. Fricke
2. Prüfer: Prof. Dr. V. Dyakonov
3. Prüfer: Prof. Dr. R. Kümmel

Tag des Promotionskolloquiums: 15.12.2009

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese, Charakterisierung und Optimierung von Kohlenstoff-Aerogelen (C-Aerogele) für den Einsatz als Hochtemperaturwärmedämmung ($> 1000^{\circ}\text{C}$). Dämmmaterialien für Hochtemperaturanwendungen müssen einerseits der geforderten Arbeitstemperatur standhalten und sollten andererseits eine möglichst niedrige Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Da im Allgemeinen die Wärmeleitung von Gasen geringer ist als die Wärmeleitung von Festkörpern, werden für die Wärmedämmung Materialien verwendet, die beide Phasen beinhalten, also porös sind. Für die Wärmedämmung von Prozessen, die bei hohen Temperaturen unter Schutzgas oder im Vakuum stattfinden, eignen sich neben Kohlefaserfilzen oder Kohlenstoffschäumen insbesondere C-Aerogele.

C-Aerogele sind offenporöse monolithische Festkörper, die durch Pyrolyse von organischen Aerogelen entstehen. Die Synthese dieser organischen Vorstufen erfolgt über das Sol-Gel-Verfahren. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich basisch katalysierte Resorcin/Formaldehyd- (RF) Aerogele synthetisiert und pyrolysiert.

Zur Charakterisierung der Morphologie wurde die innere Struktur der Aerogele mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie (XRD), Raman-Spektroskopie, Stickstoffsorption und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) untersucht. Die thermischen Eigenschaften der Aerogele wurden mit Hilfe von Laser-Flash Messungen, dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), thermographischen und infrarot-optischen (IR) Messungen quantifiziert.

Die innere Struktur von Aerogelen besteht aus einem dreidimensionalen Gerüst von Primärpartikeln, die während der Sol-Gel Synthese ohne jede Ordnung aneinander wachsen. Die zwischen den Partikeln befindlichen Hohlräume bilden die Poren. Die mittlere Partikel- und Porengröße eines Aerogels kann durch die Konzentration der Ausgangslösung und der Katalysatorkonzentration einerseits und durch die Synthesetemperatur und -dauer andererseits eingestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte insbesondere durch die Anwendung höherer Temperaturen während des Sol-Gel-Prozesses die Synthesedauer im Vergleich zu den etablierten Synthesebedingungen vorangegangener Experimente von typischerweise 3 bis 10 Tagen auf einen Tag reduziert werden. Dabei hat sich gezeigt, dass sich die Aerogelmorphologie mit Verkürzung der Gelier- bzw. Alterungszeit systematisch ändert; durch eine Anpassung der Eduktzusammensetzung lässt sich dieser Effekt aber kompensieren.

Der Bereich der mittleren Partikel- und Porengröße, der in dieser Arbeit synthetisierten Aerogele, erstreckt sich von einigen 10 Nanometern bis zu einigen Mikrometern. Die Dichten der Proben wurden im Bereich von 225 kg/m^3 bis 635 kg/m^3 variiert. Bei allen Proben im Rahmen dieser Arbeit wurde das RF-Aerogel durch Trocknung des Nassgels – im Gegensatz zur klassischen Trocknung hochporöser Gele im Autoklaven - unter Umgebungsbedingungen gewonnen.

Die Auswirkungen der Pyrolysetemperatur auf die Struktur und die thermischen Eigenschaften der C-Aerogele wurden anhand einer Probenserie erstmalig systematisch

untersucht. Die Proben wurden dazu bei Temperaturen von 800°C bis 2500°C pyrolysiert bzw. temperaturbehandelt (geglüht).

Um die einzelnen Beiträge zur Wärmeleitfähigkeit trennen und minimieren zu können, wurden die synthetisierten Aerogele thermisch mit mehreren Meßmethoden unter unterschiedlichen Bedingungen charakterisiert.

Temperaturabhängige Messungen der spezifischen Wärmekapazität c_p im Bereich von 32°C bis 1500°C ergaben für C-Aerogele verglichen mit den Literaturdaten von Graphit einen ähnlichen Verlauf. Allerdings steigt c_p etwas schneller mit der Temperatur an, was auf eine „weichere“ Struktur hindeutet. Die maximale Abweichung beträgt etwa 11%. Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen der untersuchten C-Aerogele zeigen eine Skalierung der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{FK} mit der Dichte gemäß $\lambda \sim \rho^{3,1}$. Messungen an einer Serie morphologisch identischer Aerogelproben, die im Temperaturbereich zwischen 800°C und 2500°C pyrolysiert bzw. geglüht wurden, ergeben eine Zunahme der Festkörperwärmeleitfähigkeit mit der Behandlungstemperatur um etwa einen Faktor 8. Stickstoffsorptions-, XRD-, Raman- und SAXS-Messungen an diesen Proben zeigen, dass dieser Effekt wesentlich durch das Wachstum der graphitischen Bereiche (Mikrokristallite) innerhalb der Primärpartikel des Aerogels bestimmt wird. Berechnungen auf Basis von Messungen der Temperaturleitfähigkeit weisen außerdem auch auf Veränderungen der Mikrokristallite hin.

Gasdruckabhängige Messungen der Wärmeleitfähigkeit und der Vergleich zwischen Messungen unter Vakuum und unter Normaldruck an verschiedenen Aerogelmorphologien liefern Aussagen über den Gasanteil der Wärmeleitfähigkeit. Dabei zeigt sich, dass sich der Gasanteil der Wärmeleitfähigkeit in den Poren des Aerogels verglichen mit dem freien Gas durch die geeignete mittlere Porengröße erwartungsgemäß erheblich verringern lässt. Diese Ergebnisse stimmen in Rahmen der Messunsicherheit mit der Theorie überein.

Durch infrarot-optische Messungen an C-Aerogelen konnte der Extinktionskoeffizient bestimmt und daraus der entsprechende Beitrag der Wärmestrahlung zur Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Um Messartefakte bezüglich der Morphologie auszuschließen, wurden monolithische Proben vermessen. Dazu musste in dieser Arbeit ein neues Verfahren zur Probenpräparation entwickelt werden.

Temperaturabhängige Messungen der thermischen Diffusivität erlaubten mit der zur Verfügung stehenden Laser-Flash Apparatur die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bis zu Temperaturen von 1500°C. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der C-Aerogele zeigt eine Charakteristik, die mit den separat gemessenen bzw. berechneten Beiträgen zur Wärmeleitfähigkeit und der Theorie im Rahmen der Messunsicherheit gut übereinstimmen. Auf der Basis der gewonnenen Messdaten ist es möglich, die Wärmeleitfähigkeit von Aerogelen für Anwendungen über die maximale Messtemperatur von 1500°C durch Extrapolation vorherzusagen. Die niedrigste Wärmeleitfähigkeit der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten C-Aerogele beträgt danach etwa 0,17 W/(m·K) bei 2500°C unter Argonatmosphäre. Kommerziell erhältliche Hochtemperatur-Wärmedämmstoffe, wie z. B. Kohlefaserfilze oder Kohlenstoffschäume weisen Wärmeleitfähigkeiten im Bereich von etwa 0,7 bis 0,9 W/(m·K) bei einer Temperatur von 2000°C auf. Die Messungen zeigen, dass die vergleichsweise niedrigen Wärmeleitfähigkeiten

von C-Aerogelen bei hohen Temperaturen durch die Unterdrückung des Gas- und Strahlungsbeitrags der Wärmeleitfähigkeit bedingt sind.

Im Hinblick auf eine mögliche zukünftige Verwendung von C-Aerogelen als Komponenten einer Hochtemperaturwärmedämmung wurden in dieser Arbeit Versuche unternommen, die spröden Aerogele mechanisch zu verstärken. Dazu wurden Kohlefasern während der Synthese in das Aerogel eingebracht. Thermographische Messungen an diesen Aerogel/Faser-Kompositen zeigen allerdings eine Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit verglichen mit dem entsprechenden reinen Aerogelmaterial von 0,035 W/(m·K) auf 0,4 W/(m·K) bei Raumtemperatur. Dies ist bedingt durch die relativ hohe Wärmeleitfähigkeit von Kohlefasern und die dadurch entstehenden durchgängigen Pfade mit hoher Wärmeleitfähigkeit.

Um die gewünschten thermischen Eigenschaften des Aerogels zu erhalten und gleichzeitig eine ausreichende mechanische Stabilität zu gewährleisten, wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem nur die Oberfläche des Aerogels mit Fasern verstärkt wird. Die Anfertigung einer mit Fasern kaschierten, mechanisch sehr stabilen Aerogelplatte mit den Maßen (1,2 x 12 x 12) cm³ schließt die Arbeit ab.

Summary

The scope of the present work is the synthesis, the characterisation and the optimisation of carbon (c-) aerogels as high temperature insulation ($> 1000^{\circ}\text{C}$). High temperature insulation materials must be thermally stable at the required temperatures on the one hand and should show a thermal conductivity as small as possible on the other hand. As in general the thermal conductivity of gases is lower than the thermal conductivity of solids, for thermal insulation purposes highly porous materials are required. Besides carbon fiber felts or carbon foams especially carbon aerogels are suitable materials for the thermal insulation of high temperature processes, which are performed in vacuum or inert gas atmosphere, respectively. Carbon aerogels are open porous monolithic solids which are produced by pyrolysis of organic aerogels. These organic precursors are synthesized via the sol-gel route. Within the framework of this thesis all precursors have been synthesized from resorcinol and formaldehyde (rf).

For the structural characterisation of the aerogels the samples were investigated by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, nitrogen sorption measurements and small angle X-ray scattering (SAXS). The thermal properties of the aerogels were quantified by laser flash measurements, differential scanning calorimetry (DSC), thermographic and infrared optical measurements.

The inner structure of the aerogels consists of a three dimensional skeleton of primary particles which grow during the sol-gel synthesis and are connected to each other without any orientation. The voids between the particles are the pores. The mean particle and pore size of the aerogel can be tailored specifically via the concentration of the catalyst and the degree of dilution of the educt solution on the one hand and the synthesis time and -temperature on the other hand. Within the framework of this thesis the reaction time needed to synthesize an organic rf-gel was reduced compared to previous experiments from about three to eleven days to one day only, by applying higher temperatures. This causes a systematic change in morphology which can be compensated by an adjustment of the composition of the educt solution.

The range of the mean particle and pore sizes of the aerogels synthesized within this work extends from some tens of nanometers to some microns. The density of the samples was varied in the range from 225 kg/m^3 to 635 kg/m^3 . All rf-aerogels synthesized within this work were prepared by drying of the wet rf-gels under environmental conditions in contrast to the supercritical drying method established for aerogels. The impact of pyrolysis and annealing temperature on the morphology and the thermal properties of carbon aerogels was investigated for the first time systematically on one series of samples. For that purpose the samples were pyrolysed and annealed in the range of 800 to 2500°C .

To separate and minimize the individual contributions, the thermal conductivity of the synthesized c-aerogels were thermally characterized by different measuring methods under various conditions.

The measurements of the specific heat in the range of 32 to 1500°C yield values similar to the literature data of graphite; however slightly systematic higher values of up to 11% were observed as expected for “softer” solids with high interfacial surface areas. The measurements of the thermal conductivity of the carbon aerogels investigated yield a solid phase thermal conductivity which scales with density according to $\lambda \sim \rho^{3,1}$. Measurements of a series of carbon aerogels with identical morphology, however different annealing temperatures, show an increase of the solid thermal conductivity with increasing annealing temperature of up to a factor of about 8 for temperatures between 800°C and 2500°C. Nitrogen sorption-, XRD-, Raman-, and SAXS-measurements reveal that this effect is dominated by the growth of graphitic domains (microcrystallites) within the primary particles of the aerogel. In addition calculations based on measurements of the thermal diffusivity indicate changes of the microcrystallites.

Measurements of the thermal conductivity of aerogels with different morphologies as a function of gas pressure and the comparison of the data taken under vacuum and normal pressure yield informations about the gaseous contribution to the thermal conductivity. As expected, the gaseous thermal conductivity within the pores of the aerogel can be reduced compared to the free gas when the pore size is in the range of the mean free path of the gas molecules or smaller. The results agree with the theory within the measuremental uncertainties.

Infrared optical measurements provide the extinction coefficient of carbon aerogels, from which the radiative contribution to the thermal conductivity could be determined. To exclude artefacts regarding the morphology, monolithic aerogels were investigated. This required a new preparation technique which was developed within the framework of this thesis.

The laser flash equipment available at the ZAE Bayern allows measurements of the thermal diffusivity up to 1500°C from which the thermal conductivity can be determined. The thermal conductivity of carbon aerogels as a function of temperature is well described by a superposition of the single contributions determined separately and the theoretical predictions within the uncertainties. Based on the experimental data it is possible to extrapolate the thermal conductivity of carbon aerogels for applications beyond the maximum temperature investigated (1500°C). Thus the lowest thermal conductivity of the carbon aerogels synthesized in the scope of this work is about 0,17 W/(m·K) at 2500°C in argon atmosphere. This value is about a factor 4 lower than for the best commercially available insulation material.

With regard to applications of carbon aerogels for high temperature thermal insulation, experiments to enhance the mechanical stability of the brittle aerogels were carried out. Therefore carbon fibers were integrated into the rf precursor during the synthesis. Thermographic measurements at these fiber/aerogel composites however reveal an increase in the solid thermal conductivity compared to the corresponding c-aerogel without fibers from 0,035 W/(m·K) to 0,4 W/(m·K) at room temperature. This is due to an increase of conductivity along the fibers.

To preserve the exceptional thermal properties of the c-aerogel and to still increase the mechanical stability, a new method was developed, to reinforce the material. Hereby the outer surface of a carbon aerogel tile was reinforced via lamination with a thin layer of carbon

fibers. Finally a mechanically stable carbon aerogel tile, (1,2 x 12 x12) cm³ in size, laminated with carbon fibers was manufactured as a prototype.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Inhaltsverzeichnis	VII
1 Einführung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Aerogele	3
2.2 Theorie des Wärmetransports in porösen Materialien	6
2.2.1 Allgemeines	6
2.2.2 Festkörper-Wärmeleitung	7
2.2.3 Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitung	8
2.2.4 Gas-Wärmeleitung	10
2.2.5 Kopplungseffekte	12
3 Experimentelles	13
3.1 Synthese	13
3.2 Charakterisierungsmethoden	15
3.2.1 Strukturelle und morphologische Charakterisierung	15
3.2.1.1 Makroskopische Vermessung	15
3.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	15
3.2.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	16
3.2.1.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)	16
3.2.1.5 Raman-Spektroskopie	17
3.2.1.6 Gassorptionsmessungen	19
3.2.1.7 Röntgenkleinwinkelstreuung	25
3.2.2 Thermische Charakterisierung	31
3.2.2.1 Laserflash Messungen	31
3.2.2.2 Thermographische Messungen	32
3.2.2.3 Infrarot-optische Messungen	34
3.2.2.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	35
3.2.3 Sonstige Messmethoden	36
3.2.3.1 Ultraschallmessungen	36
3.2.3.2 Messung der elektrischen Leitfähigkeit	36

4	Ergebnisse	38
4.1	Strukturelle Eigenschaften der synthetisierten Aerogele	38
4.1.1	Prozessdauer und –temperatur	38
4.1.2	Austausch der Porenflüssigkeit des Nassgels.....	40
4.1.3	Katalysatormenge und Massenverhältnis.....	41
4.1.4	Glühtemperatur.....	43
4.1.5	Faser-verstärkte C-Aerogele	52
4.2	Thermische Eigenschaften	54
4.2.1	Spezifische Wärmekapazität	54
4.2.2	Festkörperwärmehtransport.....	55
4.2.3	Wärmehtransport über die Gasphase.....	57
4.2.4	Infrarot-optische (IR) Messungen	59
4.2.5	Aerogel-Faser-Komposite	61
5	Diskussion	64
5.1	Syntheseparameter	64
5.2	Thermische Eigenschaften	73
6	Ausblick	87
	Literaturverzeichnis.....	89
	Anhang	96
	Ehrenwörtliche Erklärung	108

1 Einführung

Neben der Endlichkeit der fossilen Energieträger die weltweit einen Großteil der Energieversorgung abdecken, rücken seit einigen Jahren verstärkt die Auswirkungen des Energieverbrauchs auf das Weltklima in das öffentliche Bewusstsein. Nach heutigem Wissensstand wird der nachgewiesene Klimawandel der Erde durch das menschliche Handeln insbesondere durch das Verbrennen von fossilen Energieträgern und dem damit verbundenen Kohlendioxidausstoß verursacht. So stellt die Bewältigung des Klimawandels eine der größten langfristigen Herausforderungen dar, vor denen die Menschheit steht. Daher war eines der drei zentralen Themen des G8 Gipfels im Jahr 2007 in Heiligendamm der internationale Klimaschutz [1]. Alle Teilnehmer bekannten sich zur Notwendigkeit der globalen CO₂-Reduktion. Eine der Maßnahmen dieses Gipfeltreffens für den Klimaschutz lautet: „Eine weltweit verbesserte *Energieeffizienz* ist der nachhaltigste und kostengünstigste Weg die Treibhausemissionen zu verringern und gleichzeitig die Energieversorgungssicherheit zu erhöhen.“

Neben der Effizienzverbesserung der Energieumwandlung (z. B. in Kraftwerken) ist es notwendig, Wärmedämmung bzw. Wärmedämmmaterialien zu verbessern, um Wärmeverluste und damit den Heizenergiebedarf zu verringern. Das gilt sowohl für den Gebäudebereich (Niedertemperaturwärme), als auch für die Prozesswärme (Hochtemperaturwärme).

Die gesamte in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2006 verbrauchte Endenergiemenge betrug 9386,5 PJ [2]. In Abbildung 1.1 ist der Endenergieverbrauch der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2006, gemäß einer Statistik des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi), gegliedert nach Anwendungsbereichen, dargestellt [2]. Der größte Teil der Endenergie (39,9%) wird für die Erzeugung von mechanischer Energie, also im Wesentlichen durch den Verkehr verbraucht. Der Anteil der Endenergie für die Bereitstellung von Raumwärme in Gebäuden aller Art beträgt 30,2%. Der drittgrößte Anteil der Endenergie wird für die Erzeugung von Prozesswärme verbraucht (22,8%). Warmwasserbereitung und die Erzeugung von Licht tragen in der Gesamtbetrachtung mit einem Anteil von 5,1% und 2,0% zum Endenergieverbrauch bei.

Eine weitere Statistik des BMWi gegliedert nach Anwendungsbereichen in der Industrie zeigt, dass in Deutschland 66,8% der im industriellen Bereich eingesetzten Energie (im Jahr 2006) für die Bereitstellung von Prozesswärme benötigt wird [2]. In vielen Branchen (z. B. Stahl, Keramik, Porzellan) kommen dabei energieintensive Hochtemperaturprozesse zum Einsatz, die zumeist Temperaturen oberhalb 1000°C benötigen [3].

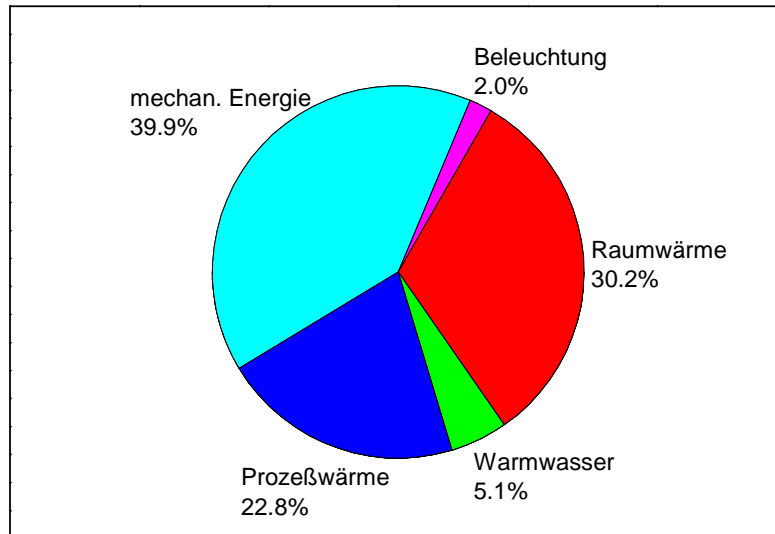


Abbildung 1.1: Prozentualer Anteil am Endenergiebedarf der Bundesrepublik Deutschland nach Anwendungsbereichen (gesamt: 9386,5 PJ im Jahr 2006) [2].

Seit den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts begann, bedingt durch den Ölpreisschock, die Suche nach Energieeinsparmöglichkeiten und damit die gezielte Entwicklung von Wärmedämmmaterialien. Im Bereich der Wärmedämmung für Gebäude - also im Niedertemperaturbereich - führte die Entwicklung u. a. zu infrarotgetriebenen SiO_2 -Aerogelen [4]. Hierbei handelt es sich um nanoporöse Materialien, die über den Sol-Gel-Prozess hergestellt werden. Diese Materialien weisen exzellente Dämmeigenschaften in ihrem Einsatzbereich auf. So beträgt die Wärmeleitfähigkeit λ von derartigen SiO_2 -Aerogelen (auf Grund der Porosität im Nanometerbereich und der dadurch stark verringerten Gaswärmeleitung in den Poren) bei 300 K lediglich $0,012 \text{ W(m}\cdot\text{K)}^{-1}$ [5]. Sie ist damit sogar deutlich niedriger als die Wärmeleitfähigkeit von ruhender Luft $\lambda_{\text{Luft}} = 0,026 \text{ W(m}\cdot\text{K)}^{-1}$. SiO_2 -Aerogele sind allerdings bei Temperaturen oberhalb von 600°C nicht stabil – sie beginnen zu sintern. Deshalb werden für Hochtemperaturprozesse bevorzugt Kohlenstoff-basierte Dämmmaterialien eingesetzt. Neben den bereits kommerziell verfügbaren Kohlefaserfilzen und Kohlenstoffschäumen können prinzipiell für Hochtemperaturprozesse mit Endtemperaturen bis 2500°C unter sauerstofffreien Bedingungen sol-gel-synthetisierte Kohlenstoffe (Kohlenstoff-Aerogele) als Wärmedämmung eingesetzt werden. Solche Materialien wurden erstmals im Jahr 1989 von R. W. Pekala durch Pyrolyse von Resorcin/Formaldehyd-Aerogelen synthetisiert [6, 7]. C-Aerogele sind offenporöse Festkörper mit einstellbaren Dichten von etwa 200 kg/m^3 bis 1100 kg/m^3 und definiert einstellbaren Poren- und Partikelgrößen im Bereich von einigen Nanometern bis Mikrometern [8-11].

Ziel dieser Arbeit ist die thermische Optimierung von C-Aerogelen für Wärmedämmzwecke im Hochtemperaturbereich. Hierzu ist die Einstellung der Morphologie über eine gezielte Variation der Synthese erforderlich.

2 Grundlagen

2.1 Aerogele

Aerogele sind offenporöse Festkörper die über die Sol-Gel-Synthese hergestellt werden. Unter der Sol-Gel-Synthese versteht man im Allgemeinen die Bildung von kleinsten Partikeln in einer Lösung (Sol) durch eine chemische Reaktion von Edukten und das Wachsen und Vernetzen dieser (mehr oder minder sphärischen) Partikel zu einem zusammenhängenden dreidimensionalen Netzwerk (Gel). Die Reaktion der chemischen Komponenten ist zu diesem Zeitpunkt im Allgemeinen noch nicht abgeschlossen; der weitere Reaktionsverlauf wird als Gelalterung bezeichnet. Nach der Reaktionsbeendigung ist das Festkörpergerüst noch in einer flüssigen Phase (Lösungsmittel) eingebettet. Je nach Art des Lösungsmittels spricht man von Aquagel oder Alkogel. Nach geeignetem Entzug dieser Flüssigkeit (Trocknung) erhält man einen hochporösen, offenporigen Festkörper, dessen Poren mit Luft gefüllt sind (Aerogel).

Es gibt unterschiedliche Gattungen von Aerogelen, wie Siliziumdioxid-, Titandioxid-, Aluminiumoxid-Aerogele, [12], Blei-Titanat-Aerogele [13, 14] oder organische Aerogele [15]. Siliziumdioxid-Aerogele waren die ersten Aerogele überhaupt [16].

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Na_2CO_3 -katalysierte, Resorcin/Formaldehyd- (RF-) und daraus abgeleitete Kohlenstoff- (C-) Aerogele untersucht. Diese Syntheseroute wurde erstmals von R. W. Pekala 1989 vorgeschlagen [6].

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Reaktionsverlauf von Resorcin und Formaldehyd zu einem vernetzten Polymer. Der erste Reaktionsschritt ist stets die (katalytisch begünstigte)

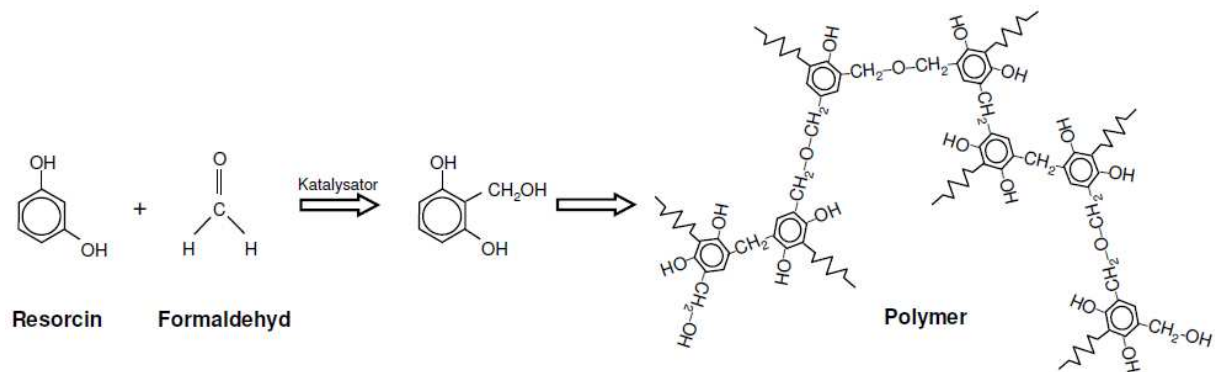


Abbildung 2.1: Katalytisch aktivierte Reaktion von Resorcin und Formaldehyd zu einem vernetzten Polymer [6].

Anlagerung von Formaldehyd an das Resorcin (Hydroxymethylierung). Dabei verbindet sich zunächst ein Proton der Hydroxygruppe des Resocins mit einem OH^- -Ion unter Bildung von Wasser. Das so gebildete Resocinat-Ion begünstigt eine elektrophile Addition von Formaldehyd und damit eine Reaktion zu Hydroxymethylresorcin. Der weitere Molekülaufbau erfolgt durch die Polykondensation ($T > 60^\circ\text{C}$) und Polyaddition ($T < 60^\circ\text{C}$) der Hydroxymethyl-derivate unter Bildung von Methylene- ($-\text{CH}_2-$) bzw.

Methylenetherbrücken (-CH₂-O-H₂C-) [17]. Durch die 3-dimensionale Vernetzung dieser Monomere entstehen allmählich kleine Polymerteilchen, die dann das Festkörpergerüst des Gels bilden.

Die Porosität (bzw. die Dichte), die mittlere Partikel- und Porengröße des resultierenden Gels lässt sich in einem Bereich von einigen Nanometern bis einigen Mikrometern gezielt über die Eduktzusammensetzung, den Eduktanteil in der Ausgangslösung (Verdünnungsgrad) und der Synthesedauer und -temperatur einstellen.

Über die Katalysatormenge in der Ausgangslösung (molares Verhältnis von Resorcin zu Katalysator bzw. R/C-Verhältnis) lässt sich die Partikelgröße einstellen; bei hohen Katalysatorkonzentrationen beginnt das Partikelwachstum gleichzeitig an vielen Stellen in der Lösung. Daraus resultieren bei gegebener RF-Konzentration viele kleine Partikel. Im Gegensatz dazu führt eine geringe Katalysatorkonzentration in der Ausgangslösung zu einer niedrigen Konzentration an Keimen für das Partikelwachstum und damit zu wenigen großen Partikeln.

Der Grad der Verdünnung bzw. der prozentuale Massenanteil von Resorcin und Formaldehyd an der Eduktlösung (Masseverhältnis M) bestimmt die Dichte bzw. Porosität des Aerogels und - bei gegebener Partikelgröße - damit auch die mittlere Größe der Poren. Eine gebräuchliche Nomenklatur von RF-Aerogelen beinhaltet diese Syntheseparameter. Das molare Verhältnis von Resorcin zu Formaldehyd betrug im Rahmen dieser Arbeit ausnahmslos 1:2.

Zur Herstellung von Aerogel-Formkörpern wird eine wässrige Lösung mit den Reaktionskomponenten in ein geeignetes Gefäß oder in eine Form gegossen und luftdicht verschlossen, damit während der Gelierung keine Lösungskomponenten in Form von Dampf entweichen können. Als besonders geeignete Materialien erwiesen sich Glas und PTFE (Polytetrafluorethylen), da diese Materialien soweit chemisch inert sind, dass keine Reaktion mit der Lösung stattfindet und die Haftung zwischen resultierendem Gel und Behälter gering ist.

Die Gelierung der Lösung und anschließende Alterung wird i. a. bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und ca. 90°C durchgeführt. Oft werden Gelier- und Alterungssequenzen über mehrere Tage bei variierten Temperaturen angewendet. Bei [18, 19] beträgt die gesamte Gelier- und Alterungsdauer fünf Tage. Saliger hat die Auswirkungen der Synthesedauer bis zu elf Tagen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht [20].

Das nach der Gelierung und Alterung vorliegende Nassgel wird schließlich getrocknet. Während der Trocknung, d. h. Entfernung der flüssigen Phase aus den Poren, entstehen unweigerlich Flüssigkeitsmenisken und damit Zugkräfte an den Porenwänden, die das Gel plastisch verformen können (das Gel schrumpft) oder zu Rissbildungen führen. Eine Möglichkeit der - meist unerwünschten - Schrumpfung (Verlust von Porosität) des Gels während der Trocknung entgegenzuwirken besteht darin, dem Gel die Porenflüssigkeit in einem Autoklaven unter überkritischen Bedingungen zu entziehen [21-24]. Weitere Methoden zur Vermeidung/Verringerung der Schrumpfung des Gels während der Trocknung stellen chemischen Oberflächenmodifizierungen [8] oder die Gelalterung in Alkoxid/Alkohollösungen [25] dar. Eine andere Möglichkeit die Schrumpfung des Gels während der Trocknung unter Normalbedingungen zu minimieren beruht darauf, die

Porenflüssigkeit des Gels (im wesentlichen Wasser; $\sigma_{\text{Wasser}(25^\circ\text{C})} = 72,0\text{mN/m}$) gegen eine Flüssigkeit niedrigerer Oberflächenspannung (z. B. Aceton; $\sigma_{\text{Aceton}(25^\circ\text{C})} = 23,5\text{mN/m}$ oder Ethanol, $\sigma_{\text{Ethanol}(25^\circ\text{C})} = 22,0\text{mN/m}$ [26]) auszutauschen [9, 27]. Dadurch verringern sich die in den Poren entstehenden Kapillarkräfte während der Trocknung. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die letztere Methode angewendet.

Durch Pyrolyse (= thermische Spaltung chemischer Bindungen unter Sauerstoffausschluss) bei Temperaturen oberhalb 600°C können RF-Aerogele in C-Aerogele überführt werden [28]. Die in dieser Arbeit hergestellten C-Aerogele wurden standardmäßig bei 800°C pyrolysiert, falls nicht explizit andere Temperaturen angegeben sind.

Während der Pyrolyse bleibt das dreidimensionale Gelgerüst aus Primärpartikeln und den dazwischen liegenden Meso- (Porengröße: 2 bis 50nm) bzw. Makroporen (Poren $> 50\text{nm}$) im Wesentlichen erhalten, das Aerogel unterliegt jedoch einer Schrumpfung von bis zu ca. 20% (linear) bezogen auf das RF-Aerogel. Der Massenverlust während der Pyrolyse beträgt etwa 50%.

Abbildung 2.2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer typischen C-Aerogelstruktur.

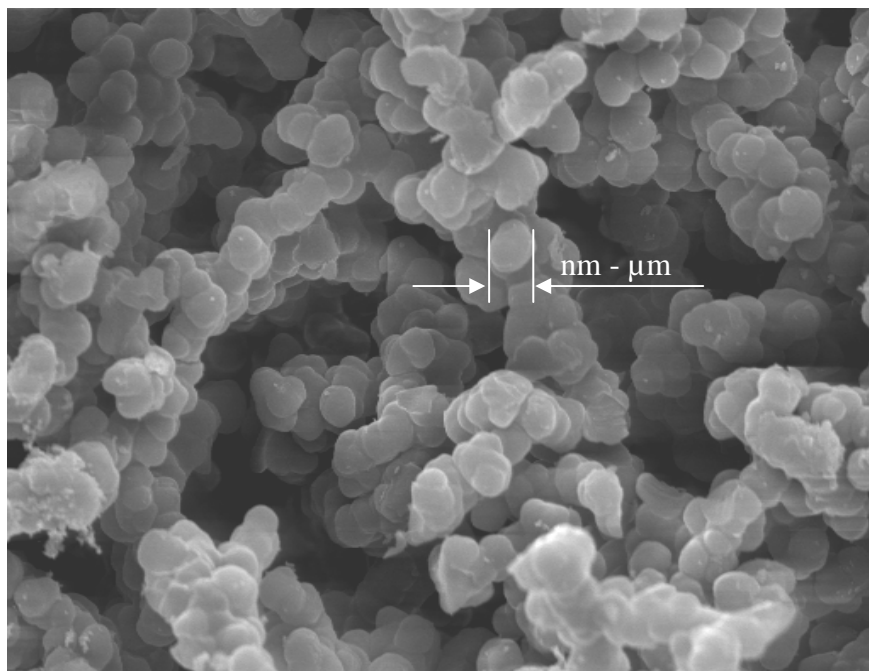


Abbildung 2.2: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer typischen C-Aerogelstruktur. Das Aerogel besteht aus einem Gerüst von dreidimensional vernetzten Primärpartikeln und den dazwischen liegenden Poren. Die mittlere Partikel- und Porengröße kann in einem Bereich von einigen zehn Nanometern bis einigen Mikrometern über die Synthesebedingungen eingestellt werden.

Der innere Aufbau der Primärpartikel verändert sich durch die Pyrolyse, also durch den Übergang vom Polymer zum amorphen Kohlenstoff signifikant. Die Benzolringe des organischen Precursors (vgl. Abbildung 2.1) ordnen sich während der Pyrolyse zu graphitisch geordneten Bereichen (Mikrokristalliten) um. Die einzelnen Mikrokristallite sind relativ

zueinander verkippt oder verdreht und unterliegen keiner Ordnung. Dadurch entstehen zwischen den Mikrokristalliten Mikroporen (Poren $< 2\text{nm}$).

Damit entspricht der Aufbau eines C-Aerogels nach heutigem Kenntnisstand in etwa dem in Abbildung 2.3 gezeigten Schema.

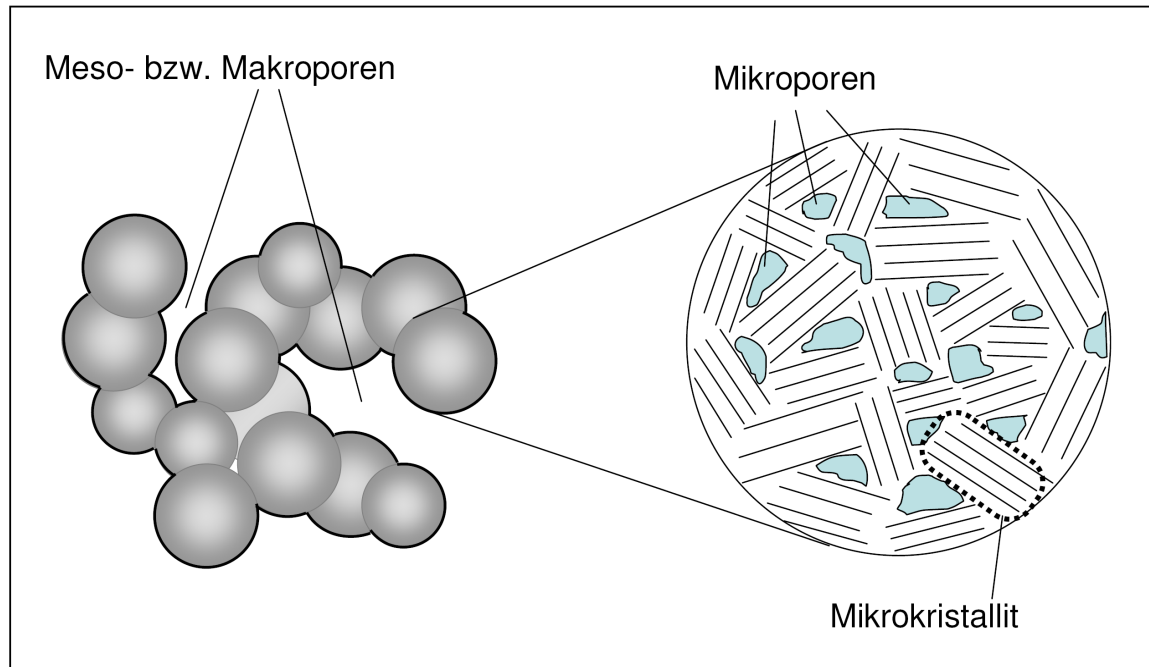


Abbildung 2.3: Schematische Skizze eines C-Aerogels. Links: Dreidimensional vernetzte sphärische Primärpartikel mit dazwischen liegenden Meso- oder Makroporen. Rechts: Primärpartikel bestehend aus graphitischen Mikrokristalliten und dazwischen liegenden Mikroporen.

2.2 Theorie des Wärmetransports in porösen Materialien

2.2.1 Allgemeines

Wärme kann über verschiedene Mechanismen in einem Medium transportiert werden. In nicht porösen, strahlungsundurchlässigen Festkörpern ist Wärmeleitung die einzige Möglichkeit Wärme zu übertragen. Dabei wird die Energie über Quasiteilchen (Phononen) weitergegeben. Im Fall von elektrischen Leitern kann Wärmeenergie auch über die Elektronen transportiert werden. In transparenten oder schwach absorbierenden Festkörpern kann Energie außerdem in Form von Wärmestrahlung, bzw. Photonen durch Materie geleitet werden. In freien ruhenden Gasen oder Flüssigkeiten (keine Strömung) wird die Wärme durch Stöße zwischen den Molekülen/Atomen weitergegeben.

Wenn die mittleren freien Weglängen dieser Prozesse klein sind gegen die Abmessungen der Probe können diese Transportvorgänge als Diffusionsprozesse aufgefasst werden. In diesen

Fällen kann der Wärmetransport in isotropen Materialien gemäß dem Fourier-Gesetz beschrieben werden:

$$\vec{q}_{diff}(\vec{r}, t) = -\lambda \cdot \vec{\nabla}T(\vec{r}, t), \quad (1)$$

dabei ist \vec{q} der Wärmefluss, $\vec{\nabla}T$ der Temperaturgradient und die Proportionalitätskonstante λ die materialspezifische Wärmeleitfähigkeit.

Der Strahlungstransport in optisch dünnen Medien und die Gaswärmeleitung in verdünnten Gasen können hingegen nicht als Diffusionsprozess betrachtet werden. In diesen Fällen wird das Verhalten der (Quasi-)Teilchen maßgeblich durch die Begrenzungsflächen der Probe bzw. den begrenzenden Wandabständen beeinflusst. Der Wärmestrom kann nicht mehr aus dem lokalen, konstanten Temperaturgradienten abgeleitet werden [29, 30].

Wird in Gasen oder Flüssigkeiten thermische Energie durch den Transport von Materie (Strömung) übertragen, spricht man von Konvektion. Die Wärmeleitung durch Konvektion ist für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien nicht von Bedeutung.

Die Wärmeleitfähigkeit λ in porösen Festkörpern - wie den untersuchten Aerogelen - setzt sich im Allgemeinen in guter Näherung additiv aus den einzelnen Wärmeleitfähigkeitsbeiträgen zusammen [31]:

$$\lambda = \lambda_{Festk} + \lambda_{Str} + \lambda_{Gas} + \lambda_{Kopp}. \quad (2)$$

Dabei ist λ_{Festk} die Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers, λ_{Str} die Wärmeleitfähigkeit bedingt durch den Strahlungstransport, λ_{Gas} die Wärmeleitfähigkeit des Gases in den Poren und λ_{Kopp} ein möglicher Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit bedingt durch Kopplungsmechanismen, z. B. zwischen Gas- und Festkörperleitung.

2.2.2 Festkörper-Wärmeleitung

Die Festkörperwärmeleitung λ_{Festk} setzt sich bei den hier betrachteten C-Aerogelen aus einem phononischen Beitrag und - wegen der elektrischen Leitfähigkeit - aus einem elektronischen Beitrag zusammen.

Die Phononen als Quasiteilchen entsprechen den Energieträgern im Festkörper und können wie Gasteilchen behandelt werden. Aus der kinetischen Theorie der Transportvorgänge folgt daher für den Wärmeleitfähigkeitsbeitrag von Phononen [32]:

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{3} \rho \cdot v \cdot c_p \cdot l_{ph}, \quad (3)$$

wobei ρ die Dichte, v die mittlere Geschwindigkeit der Phononen, c_p die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck und l_{ph} die mittlere freie Weglänge der Phononen ist. Die mittlere Phononengeschwindigkeit v entspricht dabei der Schallausbreitungsgeschwindigkeit im Festkörper [32]. Die mittlere freie Weglänge l_{ph} der Phononen wird durch Streuprozesse mit anderen Phononen und Elektronen oder an Korngrenzen oder Gitterdefekten bestimmt. Bei amorphen Kohlenstoffen ist sie aber in jedem Fall durch die Kristallitgröße begrenzt. Für eine exakte Beschreibung von λ_{ph} müsste man die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit von v , c_p und l_{ph} berücksichtigen [29, 32]. Die

Temperaturabhängigkeit von λ_{ph} in amorphen Festkörpern und wird aber im Wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p bestimmt.

Bei Metallen wird der elektronische Beitrag zur Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{el} quantitativ durch das Wiedemann-Franz-Gesetz beschrieben:

$$\lambda_{el} = \sigma \cdot L \cdot T, \quad (4)$$

wobei σ die elektrische Leitfähigkeit, L die Lorenz-Zahl und T die Temperatur ist.

Kohlenstoff ist jedoch ein Halbmetall, das in der vorliegenden Modifikation elektrisch leitfähig ist. In diesem Fall kann die Lorenz-Zahl L folgendermaßen ausgedrückt werden [33]:

$$L = L_0 - S^2. \quad (5)$$

Dabei ist L_0 die Lorenz-Zahl für freie Elektronen ($L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$) und S der Seebeck-Koeffizient. Der Wert von L wird durch den Entartungsgrad der Elektronen im Material bestimmt. Im Fall der betrachteten C-Aerogele kann Gleichung (4) mit $L = L_0$ als obere Abschätzung des elektrischen Beitrags zur Wärmeleitfähigkeit angewendet werden [34].

Die Festkörperwärmeleitfähigkeit wird in porösen Materialien wie Schäumen, Pulverschüttungen, Faserfilzen oder Aerogelen auch durch den morphologischen Aufbau bestimmt. Der Wärmetransport über die Festkörperphase folgt nicht auf direktem Weg dem makroskopischen Temperaturgradienten, sondern wird über das verzweigte Festkörpergerüst zu Umwegen gezwungen (vgl. Abbildung 2.2). Zusätzlich trägt je nach Aufbau des Festkörpergerüsts nur ein Teil des Festkörpers zum Wärmetransport bei; dies kommt daher, dass sogenannte „dangling bonds“ also tote Enden zwar zur Wärmekapazität aber nicht zur Leitung beitragen. Der relative Anteil der toten Masse nimmt mit zunehmender Dichte des Materials ab. Deshalb findet man oft ein Skalierungsverhalten gemäß [34, 35]:

$$\lambda_{Festk} \propto \rho^b, \quad (6)$$

wobei ρ die makroskopische Dichte des porösen Materials und b der Skalierungsexponent sind. Typische Werte für b liegen im Bereich von 1,5 bis 2,2 [34, 36].

2.2.3 Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitung

Thermische Energie kann in Form von elektromagnetischer Strahlung (Photonen) übertragen werden und auch innerhalb eines porösen Materials transportiert werden. In porösen Materialien können die Photonen durch Streu- und Absorptionsprozesse mit der Materie in Wechselwirkung treten. Dabei wird den Photonen eine mittlere freie Weglänge l_{Phot} zugeordnet, deren Kehrwert $E = 1/l_{Phot}$ man als Extinktionskoeffizient bezeichnet. Die Extinktion ist wellenlängenabhängig und ein Maß für die Abschwächung elektromagnetischer Strahlung durch Streuung und Absorption. Das Verhältnis der Dicke der Materieschicht (die die Strahlung durchquert) d_{Probe} zur mittleren freien Weglänge der Photonen l_{Phot} wird als optische Dicke $\tau_0 = d_{Probe}/l_{Phot}$ bezeichnet. In Materialien bei denen l_{Phot} klein gegen die Abmessungen der Probe d_{Probe} ist, (also $\tau_0 \gg 1$) spricht man von optisch dicken Medien, bei Materialien mit $\tau_0 \ll 1$ von optisch dünnen Medien. Im Fall von optisch dicken Medien kann

der Wärmeübertrag durch Strahlung bzw. Photonen als Diffusionsprozess betrachtet werden. Es resultiert dann eine Strahlungswärmeleitfähigkeit [37]:

$$\lambda_{Str} = \frac{16 \cdot n^2 \cdot \sigma}{3 \cdot \rho \cdot e(T)} \cdot T^3, \quad (7)$$

wobei n der mittlere effektive Brechungsindex des porösen Mediums, $\sigma = 5,671 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ die Stefan-Boltzmann-Konstante, ρ die makroskopische Dichte des Materials und $e(T)$ der massenspezifische Extinktionskoeffizient ($e = E/\rho$) ist.

In Anlehnung an die Ausführungen von Wang [38] lässt sich der effektive Brechungsindex n der C-Aerogele gemäß der Clausius-Mosotti-Formel [39] durch die Mittelung über den Festkörper- und den Porenanteil berechnen:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \phi_s \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} + \phi_p \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2}, \quad (8)$$

wobei n_s der Brechungsindex des Festkörpers ($n_{\text{Kohlenstoff}} = 2$) und n_p der Brechungsindex der Pore ($n_{\text{Luft}} = 1$) ist. ϕ_s und ϕ_p sind die Volumenanteile der Festkörper- bzw. Porenphase des Aerogels. Damit ergibt sich für ein C-Aerogel mit 90% Porosität typischerweise ein effektiver Brechungsindex von $n \approx 1,1$.

Der Extinktionskoeffizient E des Materials ist ein Maß für die Schwächung von elektromagnetischer Strahlung und setzt sich im Allgemeinen additiv aus einem Streukoeffizienten S und einem Absorptionskoeffizienten A zusammen:

$$E = A + S. \quad (9)$$

Für C-Aerogele ist der getreute Strahlungsanteil sehr klein [40] und wird für die Auswertung der Messungen nicht berücksichtigt.

Für nichtstreuende Medien (die Extinktion entspricht der Absorption) besteht ein Zusammenhang zwischen dem Transmissionsgrad T und dem spezifischen Extinktionskoeffizienten e gemäß dem Beerschen Gesetz [41]:

$$T(\Lambda) = \frac{I(\Lambda)}{I_0(\Lambda)} = \exp(-E(\Lambda) \cdot x) = \exp(-e(\Lambda) \cdot m''). \quad (10)$$

Hierbei ist Λ die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung, x die Strecke die die Strahlung in der Probe durchläuft, I die gemessene Intensität, I_0 die eingestrahlte Intensität und m'' die Massenbelegung ($m'' = \rho \cdot d$) des vermessenen Probenmaterials.

Die in Gleichung (7) benötigte Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten kann durch Integration des spektralen Extinktionskoeffizienten $e(\Lambda)$ über alle Wellenlängen mit der Rosseland-Funktion als Gewichtungsfunktion berechnet werden [42]:

$$e(T) \cdot \rho = E(T) = \frac{\int_0^\infty f_R(\Lambda, T) d\Lambda}{\int_0^\infty \frac{1}{E(\Lambda)} \cdot f_R(\Lambda, T) d\Lambda}, \quad (11)$$

wobei $f_R(\Lambda, T)$ die Gewichtungsfunktion

$$f_R(\Lambda, T) = \frac{\pi \cdot c_1 \cdot c_2}{2\Lambda^6} \cdot \frac{1}{\sigma T^5} \cdot \frac{\exp[c_2/(\Lambda T)]}{\{\exp[c_2/(\Lambda T)]\}^2} \quad (12)$$

ist, mit den Konstanten $c_1 = 5,9544 \cdot 10^{-17} \text{ W} \cdot \text{m}^2$ und $c_2 = 1,4388 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$.

Für eine weiterführende Beschreibung von Strahlungstransportphänomenen in optisch dünnen und streuenden Medien sei auf die Arbeiten von Caps [43] und Manara [44] hingewiesen.

2.2.4 Gas-Wärmeleitung

Im ruhenden freien Gas, d. h. in dem Fall, dass die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle l_{Gas} wesentlich kleiner ist als der Abstand L des begrenzenden Mediums (z. B. Behälterwände), gilt folgende Beziehung für die Gaswärmeleitung [32, 45]:

$$\lambda_{Gas,0} = \frac{2}{3} \cdot \frac{c_{V,mol}}{\sigma_0} \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{\pi \cdot N_A \cdot M_{mol}}}, \quad (13)$$

wobei $c_{V,mol}$ die molare Wärmekapazität, σ_0 der Streuquerschnitt der Gasatome, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Gastemperatur, N_A die Avogadrokonstante und M_{mol} die molare Masse des Gases darstellt. Die Wärmeleitfähigkeit des freien Gases ist also nur von der Gasart und der Temperatur abhängig, jedoch unabhängig vom Gasdruck. Für Stickstoff beträgt die Wärmeleitfähigkeit bei 290K beispielsweise $\lambda_{N_2,0} = 25,2 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und für Argon $\lambda_{Ar,0} = 17,2 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [46].

Befindet sich das Gas jedoch in Hohlräumen (Poren), deren Ausdehnung L (bzw. d_{pore}) in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge l_{Gas} ist, spricht man nicht mehr von freiem Gas (die mittlere freie Weglänge l_{Gas} von Stickstoffmolekülen beträgt unter Normalbedingungen etwa 70nm [47]). Die Gasmoleküle stoßen in diesem Fall nicht mehr vorzugsweise untereinander, sondern zunehmend auch mit den Begrenzungsflächen der Hohlräume (Porenwände). Dadurch wird die Beweglichkeit der Gasmoleküle und damit der Wärmetransport verringert. Insbesondere in der Nähe der Begrenzungsfläche darf deshalb die Wärmeleitung nicht mehr als ein Diffusionsvorgang behandelt werden [48]. Unter diesen Voraussetzungen gilt für die Gaswärmeleitung $\lambda_{Gas,p}$ [49]:

$$\lambda_{Gas,p} = \frac{\lambda_{Gas,0}}{1 + 2\beta \cdot Kn}, \quad (14)$$

wobei $Kn = l_{Gas}/L$ (Knudsenzahl) das Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle zu der Ausdehnung der Hohlräume (Poren) wiedergibt und die Konstante β spezifische Gaseigenschaften und die Wechselwirkung der Gasmoleküle mit der Begrenzungsfläche berücksichtigt:

$$\beta = \frac{5\pi}{32} \cdot \frac{2 - \alpha_{ak}}{\alpha_{ak}} \cdot \frac{9\gamma - 5}{\gamma + 1}. \quad (15)$$

Hierbei ist γ der Adiabatenkoeffizient

$$\gamma = \frac{f + 2}{f}, \quad (16)$$

wobei f die Freiheitsgrade des entsprechenden Moleküls sind (für N_2 gilt beispielsweise $f = 5$).

Die Konstante α_{ak} in Glg.(15) heißt Akkommodationszahl bzw. Wärmeübergangskoeffizient und berücksichtigt den Energieübertrag bei einem Stoß zwischen Gasmolekül und Begrenzungsfläche ($\alpha_{ak} \leq 1$). Dieser Koeffizient ist von der Temperatur, der Oberflächenbeschaffenheit (z. B. rau/poliert) der Begrenzungsflächen bzw. Porenwände und der Masse der wechselwirkenden Atome/Moleküle abhängig. In der Literatur findet man für die Akkommodationszahl von Stickstoff $\alpha_{ak,N_2} \approx 1$ für Stoßpartner mittlerer Atommasse und rauer Oberfläche, wie z. B. SiO₂-Oberflächen [49, 50].

Bei der Berechnung der Gaswärmeleitung in porösen Medien geht die Porosität Π (Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen) des Materials als multiplikativer Faktor ein:

$$\lambda_{Gas} = \Pi \cdot \lambda_{Gas,p}. \quad (17)$$

$\lambda_{Gas,p}$ ist im Gegensatz zu $\lambda_{Gas,0}$ druckabhängig, da für die mittlere freie Weglänge l_{Gas} aus der kinetischen Gastheorie folgende Beziehung gilt [32]:

$$l_{Gas} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma_0 p}, \quad (18)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und p der Gasdruck ist.

Sind in einem porösen Festkörper die Porendimensionen L in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle l_{Gas} so lässt sich aus den Gleichungen (14) und (18) abschätzen, dass die Gaswärmeleitung sogar unter Normalbedingungen um die Hälfte gegenüber der des freien Gases reduziert ist [31]. In [51] wird die Gaswärmeleitfähigkeit in porösen Medien (Gleichung (14)) folgendermaßen angegeben:

$$\lambda_{Gas,p} = \frac{\lambda_{Gas,0}}{1 + \frac{p_{1/2}}{p}}, \quad (19)$$

mit $p_{1/2} = \beta k_B T / (\sqrt{2} \sigma_0 d_{pore})$. Für $p = p_{1/2}$ halbiert sich die Gaswärmeleitfähigkeit in den Poren auf $\lambda_{Gas} = \lambda_{Gas,0}/2$. Bei Kenntnis der gasartabhängigen Parameter kann man aus $p_{1/2}$ den effektiven Porendurchmesser d_{pore} berechnen. In Abbildung 2.4 sind exemplarisch die berechneten Gaswärmeleitfähigkeiten von Stickstoff bei einer Temperatur von $T = 293$ K für drei verschiedene Porengrößen als Funktion des Gasdruckes p gemäß Gleichung (19) aufgetragen.

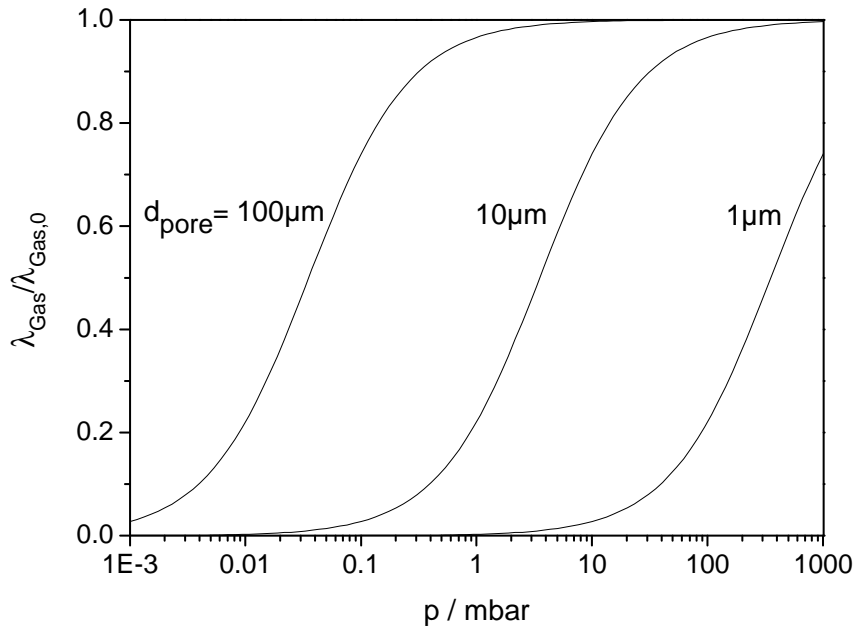


Abbildung 2.4: Berechnete Gaswärmeleitfähigkeit λ_{Gas} (für Stickstoff bei einer Temperatur von $T = 293 \text{ K}$) eines porösen Mediums als Funktion des Gasdruckes für drei verschiedene mittlere Porengrößen d_{pore} .

2.2.5 Kopplungseffekte

Von Kopplungseffekten in der Wärmeleitung λ_{Kopp} spricht man, wenn die Gesamtwärmeleitung eines porösen Materials die theoretischen Wärmeleitungsbeiträge von Gas, Strahlung und Festkörper übersteigt.

Kopplungseffekte λ_{Kopp} können insbesondere bei Fasermaterialien (z. B. Filze) und Pulverschüttungen (z. B. Perlite) auftreten. Bei diesen Materialien ist bei niedrigen Gasdrücken die Gesamtwärmeleitung auf Grund der thermischen Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Teilchen/Fasern gering. Bei steigendem Gasdruck können jedoch die Kontaktstellen durch die Wirkung der Gasteilchen zum Teil kurzgeschlossen und so die thermischen Kontaktwiderstände lokal verringert werden. So können Perlite beispielsweise unter Normalluftdruck Wärmeleitfähigkeiten um $0,060 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ aufweisen, obwohl die Wärmeleitfähigkeit von Perlit im evakuierten Zustand $0,010 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (bei 300K) und die Wärmeleitfähigkeit von Luft unter Normalbedingungen $0,026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ beträgt [31], man also eine Wärmeleitfähigkeit im belüfteten Zustand von $0,036 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ erwarten würde.

3 Experimentelles

3.1 Synthese

C-Aerogele

Die in dieser Arbeit synthetisierten Aerogele basierten ausschließlich auf den Edukten Resorcin (1,3-Dihydroxybenzene; Fa. Acros Organics), Formaldehyd (Formaldehydlösung 37-38% stabilisiert mit 10% Methanol; Fa. Merck), Natriumcarbonat (Natriumcarbonatlösung: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05\text{mol/l}$ Titrisol Fa. Merck/Darmstadt) und Wasser (doppelt destilliert).

Eine für die Aerogelsynthese gebräuchliche Bezeichnung ist – wie weiter oben beschrieben – die Angabe des molaren Verhältnisses von Resorcin zu Katalysator (R/C-Verhältnis) und des prozentualen Massenanteils von Resorcin und Formaldehyd an der Gesamtmasse der Lösung (Massenverhältnis M).

Die Massen der einzelnen Komponenten wurden gemäß der im Anhang A1 dokumentierten Gleichungen für die gewünschte Zusammensetzung und Menge berechnet. Anschließend wurde aus den abgewogenen Ausgangssubstanzen in einem Becherglas unter ständigem Rühren mit einem Magnetrührer eine Lösung hergestellt. Diese Eduktlösung wurde schließlich in Probenformen gegossen und luftdicht eingeschlossen. Die Probenformen bestanden entweder aus kommerziell erhältlichen zylindrischen Laborgläsern mit Durchmessern zwischen 16,0 mm und 27 mm oder aus selbstentwickelten Gießformen aus Teflon mit Kantenlängen von bis zu 15 cm.

Die chemische Reaktion und der damit verbundene Sol-Gel-Prozess vollzogen sich während der Lagerung der Proben bei Temperaturen zwischen 22°C und 90°C. Die Temperaturen und die zugehörigen Lagerzeiten während der Gelierung (1,5 Stunden bis zu 3 Tagen) wurden gezielt variiert. Dadurch konnte der Reaktionsverlauf bzw. die Gelbildung gesteuert werden. Ziel der Versuchsreihen war, über beschleunigte Reaktionsschritte die Zeit für die Herstellung von RF-Aerogelen mit vorgegebener Zielstruktur möglichst stark zu verkürzen. Nach Abschluss der Gelbildung wurde die Porenflüssigkeit des Nassgels gegen Aceton oder Ethanol ausgetauscht. Dazu wurde das Nassgel in einen Behälter mit dem entsprechenden Tauschmedium gelegt. Der Flüssigkeitsaustausch im (offenporösen) Nassgel vollzieht sich dabei durch Diffusion. Der Flüssigkeitsaustausch wurde – abhängig vom Verhältnis des Porenvolumens des Nassgels zum Volumen des Tauschmediums – so oft wiederholt, dass mindestens 95% der Porenflüssigkeit ausgetauscht waren. Anschließend wurde das Nassgel bei Umgebungsbedingungen (z. B. im Chemikalienabzug) so lange getrocknet, bis kein Massenverlust mehr festzustellen war.

Die resultierende organische Vorstufe, d. h. das Resorcin/Formaldehyd (RF)-Aerogel wurde anschließend durch Pyrolyse in ein C-Aerogel überführt. Die Aufheizraten betragen dabei zwischen 2 und 5K/min, die Endtemperatur zwischen 800°C und 2500°C, die Haltezeit der

Endtemperatur 60 min (falls nicht explizit anders angegeben) und der Fluss des Spülgases (Argon) 300ml/min bei einem Ofenvolumen von etwa 9 l. Die Pyrolysen bis 1000°C wurden in einem Kammerofen mit einer schutzgasdichten Edelmuffel (VMK 135 S, Fa. Linn, Germany) durchgeführt. Pyrolysen bis 1800°C wurden in einem Hochtemperaturmuffelofen (HT 1900 Graphit, Fa. Linn, Germany) unter Schutzgas durchgeführt. Pyrolysen bzw. Temperaturbehandlungen bis 2500°C wurden bei Fa. Schunk Kohlenstofftechnik, Gießen, durchgeführt.

Die einzelnen Syntheseschritte der Aerogelherstellung sind zur Übersicht in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

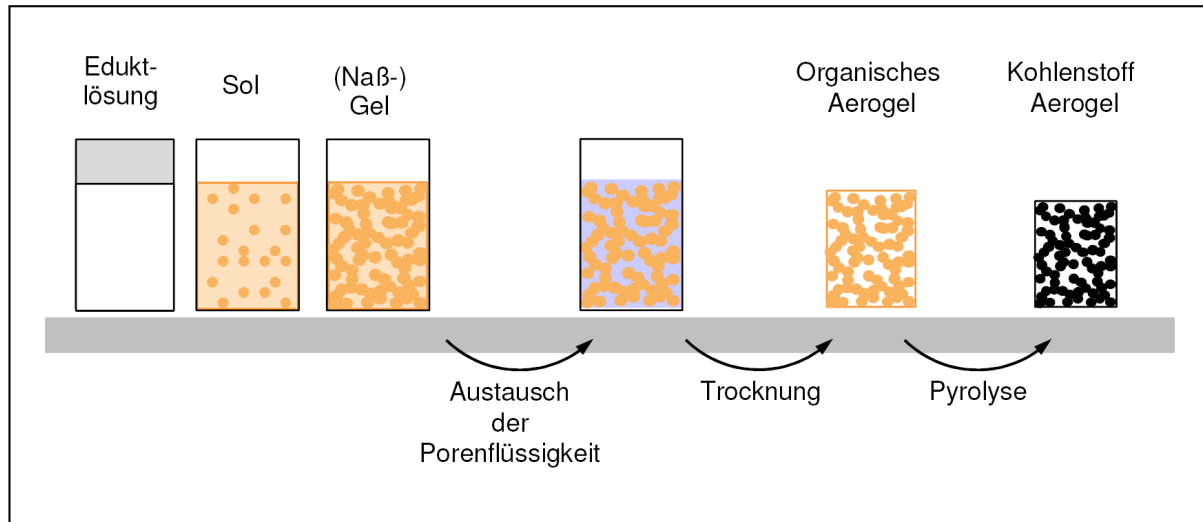


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Synthese eines C-Aerogels.

Aerogel/Faser Komposite

Im Hinblick auf eine bessere Handhabbarkeit bei der Synthese, Bearbeitung sowie beim späteren praktischen Einsatz größerer Bauteile wurde versucht die mechanische Stabilität der C-Aerogele zu erhöhen. Dazu wurden bereits während der Synthese Fasern in Form von Filzen in den Herstellungsprozeß integriert. Als Fasern wurden Kohlefasern (K73, Fa. Schunk Kohlenstofftechnik, Gießen), Zellulosefasern (Fa. Schunk Kohlenstofftechnik, Gießen) und Polyacrylnitrilfasern (PAN, Fa. Kynol, Hamburg) verwendet.

Bei der Herstellung der Aerogelkörper wurde die Probenform mit einem der oben genannten Filze ausgelegt und mit der Resorcin/Formaldehyd-Eduktlösung befüllt. Zur Vermeidung von Lufteinschlüssen wurde die Probenform über einen 3-Wegehahn mit einer Vakuumpumpe evakuiert und die Eduktlösung in die evakuierte Form eingelassen. Das so synthetisierte Komposit besteht damit aus einem Faserfilz, dessen Zwischenräume mit Aerogel gefüllt sind. Die Gelierung und Pyrolyse dieser Proben erfolgte identisch zur Synthese der Aerogele ohne Fasern.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit insbesondere bei flächigen Bauteilen wie Aerogelplatten bietet die Kaschierung des RF-Aerogelmonolithen mit einer Faserschicht. Dazu wurden Faservliese mit einem Phenolharz (III/845, Fa. Schunk Kohlenstofftechnik, Gießen) auf das Aerogel laminiert. Dieser Verfahrensschritt wurde in einer beheizbaren Presse bei Temperaturen von etwa 200°C durchgeführt. Bei Erwärmung

wird Phenolharz vor der Polymerisation zunächst dünnflüssig. Dabei kann das Harz in die Oberflächenschicht des Aerogels eindringen und während der Polymerisation einen innigen Verbund mit den Fasern an der Oberfläche ausbilden [52]. Die Pyrolyse des kaschierten RF-Aerogels erfolgte identisch zur Pyrolyse der anderen Formkörper.

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Strukturelle und morphologische Charakterisierung

3.2.1.1 Makroskopische Vermessung

Um die Dichte ρ der Aerogelproben zu bestimmen, muss die Masse m und das Volumen V des Körpers bekannt sein. Die Dichte errechnet sich gemäß

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (20)$$

Bei porösen Stoffen bzw. bei Körpern mit einer großen inneren Oberfläche wie beispielsweise Aktivkohlen oder C-Aerogelen können bedingt durch die Lagerung unter Umgebungsbedingungen Moleküle aus der Umgebung adsorbiert sein. Die Adsorbatmasse kann bis zu 18% der Gesamtmasse betragen und damit die Bestimmung der Probenmasse verfälschen. Deshalb wurden die Aerogelproben vor der Massenbestimmung unter Vakuum bei 110°C (RF-Aerogelee) bzw. bei 300°C (C-Aerogelee) ausgeheizt. Die Massenbestimmung erfolgte unmittelbar nach der Abkühlung der Proben.

3.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Beim Rasterelektronenmikroskop wird ein stark gebündelter Elektronenstrahl zeilenweise über die Probenoberfläche geführt (gerastert). Die Beschleunigungsspannungen bei der Rasterelektronenmikroskopie liegen im Bereich von etwa 1 bis 30 kV. Der Elektronenstrahl tritt mit den Oberflächenatomen in Wechselwirkung und löst dabei Sekundärelektronen aus. Diese werden von einem Detektor erfasst. Der Vorteil dieser Mikroskopietechnik ist die hohe Tiefenschärfe. D. h. insbesondere im Fall der porösen Aerogelee, dass die tiefer liegenden Bereiche immer noch scharf abgebildet werden können und so ein dreidimensionaler Eindruck des Partikelnetzwerks und der dazwischen liegenden Poren entsteht (vgl. Abbildung 2.2). Die mit den verwendeten Geräten maximal erreichbare Auflösung betrug bei den untersuchten Aerogelproben etwa 100nm (Zeiss DSM 962) bzw. etwa 15nm (Zeiss Ultra 55). Es ist allerdings bei Mikroskopieaufnahmen immer zu beachten, dass es sich nur um einen kleinen Probenausschnitt handelt der nicht zwingend die repräsentative Probenstruktur wiedergibt.

3.2.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) funktioniert ähnlich wie ein Lichtmikroskop, jedoch wird das Objekt vom Elektronenstrahl durchstrahlt. Typische Beschleunigungsspannungen liegen hierbei im Bereich von etwa 80 bis 400 kV. Die de Broglie Wellenlänge der Elektronenstrahlen liegt somit im pm-Bereich und ermöglicht eine hohe Auflösung bis in den Subnanometer-Bereich. Die Auflösung ist dabei nicht durch die Wellenlänge der Elektronen begrenzt, sondern durch die unvollkommenen magnetischen Linsen die den Strahl bündeln. Bei einer TEM-Aufnahme durchdringen die Elektronen das Objekt entweder ungehindert, oder werden gestreut. Werden die gestreuten Elektronen durch Blenden ausgeblendet, so entsteht ein Kontrastbild. Ein Nachteil der Transmissionselektronenmikroskopie liegt in der aufwändigen Präparation ausreichend dünner Probenschichten.

3.2.1.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Theorie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine Standardmethode zur Strukturuntersuchung von Festkörpern, insbesondere von Kristallen. Bei einer XRD-Messung wird ein Röntgenstrahl von einer - meist pulverförmigen - Probe gestreut und die Intensität der Streustrahlung winkelabhängig aufgezeichnet. Wenn einzelne Kristalle (im Probenpulver oder im amorphen Festkörper) bezüglich der einfallenden Röntgenstrahlen zufällig so orientiert sind, dass die Bragg-Bedingung

$$n \cdot \Lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad , \text{ mit } n = \text{Ordnung der Interferenz, } d_{hkl} = \text{Netzebenenabstand,}$$

$$\Lambda = \text{Wellenlänge und } \theta = \text{Winkel zwischen einfallender} \quad (21)$$

Strahlung und Netzebene

erfüllt ist, kommt es bei dem entsprechenden Winkel θ zu einer konstruktiven Interferenz der gestreuten Strahlen und damit zu einer erhöhten Intensität am Detektor. Bei Kenntnis der Wellenlänge Λ der verwendeten Strahlung lässt sich somit auf den Netzebenenabstand d_{hkl} der Kristalle schließen.

Auswertung der Meßdaten

Die Bragg-Bedingung ist bei Kristallen mit vorgegebenem Netzebenenabstand nur für bestimmte Winkel erfüllt, d. h. die Messung liefert theoretisch scharfe Peaks für die entsprechenden Winkel. In Abbildung 3.2 a) ist ein Röntgendiffraktogramm von Naturgraphit (Kropfmühl AG) gezeigt. Die Messung liefert auf Grund der Makrokristallinität von Graphit einen ausgeprägten Peak bei $2\theta = 26,26^\circ$. Dies entspricht gemäß Glg. (21) einem Netzebenenabstand $d_{002} = 3,385 \text{ \AA}$ (Lit.: $d_{002} = 3,354 \text{ \AA}$ [53]). Die Halbwertsbreite dieses Peaks von $\Gamma_{app} = 0,4^\circ$ ist im wesentlichen bedingt durch die Messanordnung und stellt damit die apparatebedingte Halbwertsbreite dar. Vergleichend ist in Abbildung 3.2 b) ein Röntgendiffraktogramm eines C-Aerogels dargestellt.

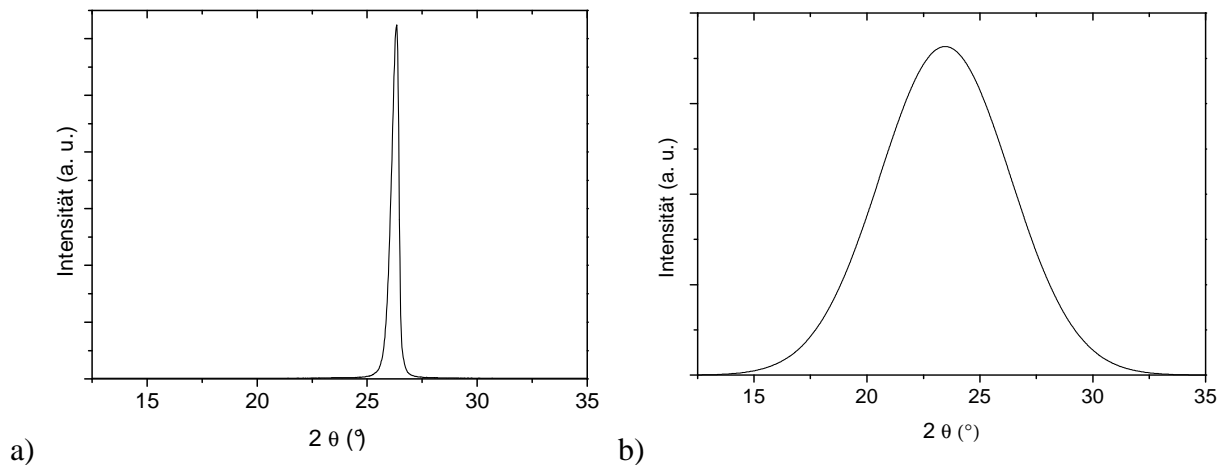


Abbildung 3.2: a) Gemessenes Röntgendiffraktogramm von Graphit; b) vergleichend ein Röntgendiffraktogramm eines C-Aerogels ($R/C = 2000$; $M = 30$; $T_{GI} = 1750^\circ\text{C}$).

Die endliche Größe der Kristallite in amorphen Festkörpern führt zu einer materialbedingten Peakverbreiterung. Aus der Halbwertsbreite des Peaks lässt sich gemäß der Scherrer-Formel die Kristallitgröße L_c senkrecht zu den Graphenschichten ermitteln [54]:

$$L_c = \frac{K \cdot \Lambda}{\Gamma \cdot \cos \theta} \quad (22)$$

Dabei ist K eine dimensionslose Konstante, die den Gittertyp beschreibt (hier: $K = 0,9$), Λ die verwendete Wellenlänge der Röntgenstrahlung (hier $\text{CuK}\alpha$: $\Lambda = 1,54 \text{ \AA}$), Γ die Halbwertsbreite des Peaks (in Bogenmaß) und θ der Winkel zwischen einfallender Strahlung und der Netzebene. Die gemessene Halbwertsbreite Γ_{Probe} wurde um die apparatebedingte Halbwertsbreite Γ_{app} gemäß

$$\Gamma = \Gamma_{Probe} - \Gamma_{app} \quad (23)$$

korrigiert.

3.2.1.5 Raman-Spektroskopie

Ramanspektroskopie wird u. a. angewendet, um die Mikrokristallitgröße L_a in Richtung der Graphenschichten in amorphen Kohlenstoffen zu bestimmen [54]. Die für diese Arbeit angefertigten Raman-Messungen wurden mit einem Ar-Ionenlaser ($\Lambda = 488\text{nm}$) durchgeführt. Die Leistung betrug lediglich $140\mu\text{W}$ um die Probenoberfläche während der Messung nicht zu stark aufzuheizen.

Theorie

Der Raman-Effekt basiert auf der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen oder Kristallen. Dabei kann - neben der elastischen Streuung (Rayleigh-Streuung) - Energie entweder vom einfallenden Photon auf den Streuer übertragen werden (Stokes-Streuung), oder es geht Energie vom Streuer auf das gestreute Photon über (Anti-Stokes-Streuung). Durch den Energieübertrag wird die Frequenz des gestreuten Lichts gegenüber der des

einfallenden Lichts verschoben. Das Kristallgitter kann aber nur diskrete Energiemengen in Form von Gitterschwingungen (Phononen) aufnehmen. Im Fall von Graphit lassen sich auf Grund des Gitteraufbaus und der Symmetrieverhältnisse alle möglichen Schwingungsmoden eines unendlich ausgedehnten Kristalls berechnen [55]. Jedoch sind hierbei gemäß [54] nur zwei Schwingungsmoden Raman-aktiv. Das resultierende Raman-Spektrum weist daher nur zwei Peaks bei 1582cm^{-1} und 42cm^{-1} auf, die C-C Streckschwingungen innerhalb der Graphitebenen zugeordnet werden können [56]; der Peak bei 42cm^{-1} ist allerdings nur schwer zu beobachten [57]. Diese Verhältnisse sind jedoch nur für „unendlich“ große Kristalldimensionen, d. h. große Graphenschichtausdehnungen L_a und große Kristallhöhen L_c gültig (vgl. Abbildung 3.3).

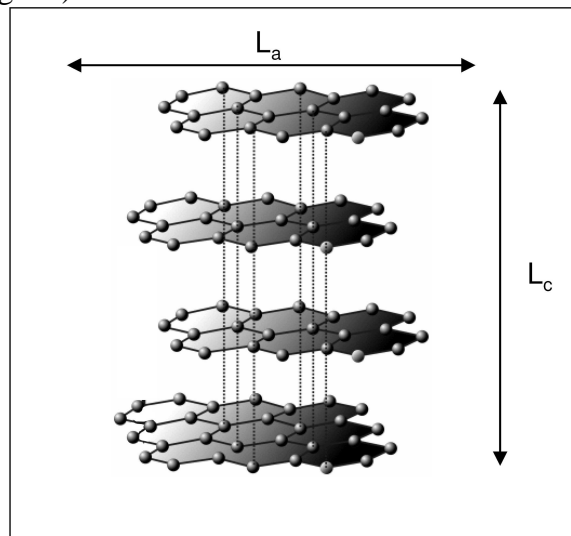


Abbildung 3.3: Ausschnitt eines Graphitkristalls mit den beiden charakteristischen Größen L_a und L_c , die die Kristallausdehnung in unterschiedlichen Richtungen beschreiben

Wenn sich L_a verkleinert, d. h. der Kohlenstoff zunehmend amorpher wird, zeigt sich im Raman-Spektrum ein weiterer Peak bei einer Wellenzahl von ca. 1360cm^{-1} . Diese eigentlich verbotene Schwingungsmoden wird durch die gestörte Symmetrie an den Kristallkanten (der Mikrokristallite) verursacht [58, 59]. In der Literatur wird der Peak bei 1360cm^{-1} oft als D-Bande und der Peak bei 1582cm^{-1} als G-Bande bezeichnet. Das Verhältnis der integrierten Peak-Intensitäten bei 1360cm^{-1} zu 1582cm^{-1} ist direkt proportional zu $1/L_a$ [55].

Auswertung der Messdaten

Die Berechnung der in-plane Mikrokristallitgröße L_a erfolgte nach der von Knight und White [56] empirisch gefundenen Gleichung:

$$L_a [\text{Å}] = 44 \cdot \frac{I_{1582}}{I_{1360}}. \quad (24)$$

Hierbei stellen I_{1582} und I_{1360} die integrierten Peakintensitäten bei der jeweiligen Wellenzahl dar. Zur Bestimmung der Integrale werden die gemessenen Intensitäten zunächst durch ein Breit-Wigner-Fano-(BWF) Profil gefittet [60]

$$I(\omega) = \frac{I_0 \cdot [1 + 2 \cdot (\omega - \omega_0) / q\Gamma]^2}{1 + [2 \cdot (\omega - \omega_0) / \Gamma]^2} \quad (25)$$

und schließlich die Integrale über die beiden Beiträge ermittelt. Dabei ist ω die Wellenzahl, ω_0 die Wellenzahl an der Peakposition mit der Intensität I_0 , Γ die Halbwertsbreite des Peaks und $1/q$ ein Dämpfungsfaktor ist (für $q \rightarrow \infty$ geht $I(\omega)$ in eine Lorentz-Kurve über).

In Abbildung 3.4 ist exemplarisch ein Ramanspektrum eines C-Aerogels mit den charakteristischen Banden bei $\omega_{0,D} \approx 1360\text{cm}^{-1}$ und $\omega_{0,G} \approx 1580\text{cm}^{-1}$ gezeigt. Außerdem sind sowohl die BWF-Fits der beiden Peaks als auch deren Summenfunktion eingezeichnet.

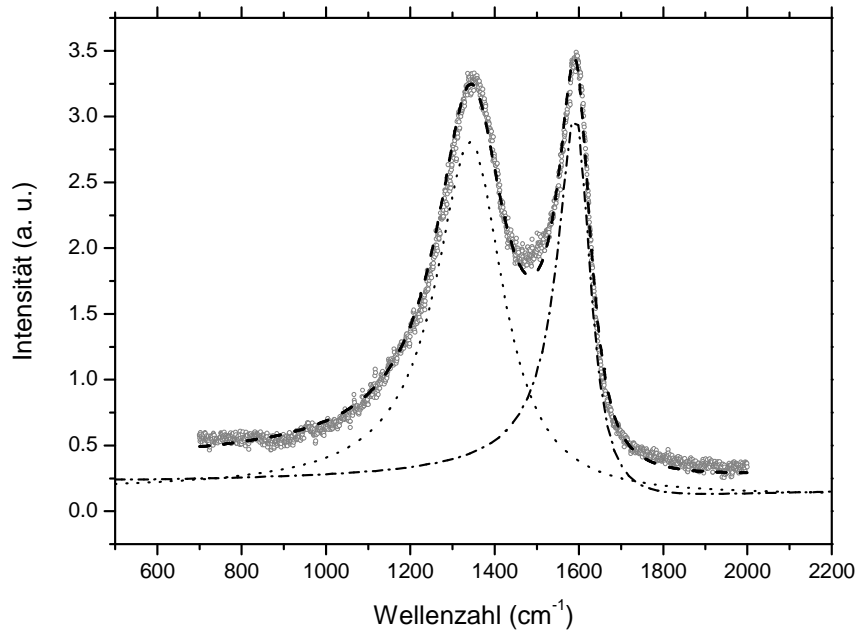


Abbildung 3.4 Gemessenes Raman-Spektrum eines C-Aerogels mit zwei ausgeprägten Peaks bei $\omega_{0,D} \approx 1360\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{0,G} \approx 1580\text{ cm}^{-1}$ (\circ). Außerdem eingezeichnet sind im Graph die gemäß Glg. (25) gefitteten BWF-Profile ($\cdots / \cdot \cdots$) und deren Summe ($- \cdot -$).

3.2.1.6 Gassorptionsmessungen

Zur Charakterisierung von porösen Materialien mit zugänglichen Poren im Bereich $<100\text{nm}$ werden oft Gassorptionsmessungen mit Stickstoff oder Kohlendioxid durchgeführt. Durch die Anwendung verschiedener Auswertemethoden können durch diese Messungen Aussagen über die spezifische Oberfläche, das spezifischen Porenvolumen und die Porengrößenverteilung getroffen werden. Die Porengröße entspricht dem Abstand der gegenüberliegenden Porenwände, im Falle von zylindrischen Poren dem Durchmesser. Gemäß der IUPAC wird empfohlen, die Porengrößen in drei verschiedene Klassen einzuteilen: Mikroporen $< 2\text{nm}$; Mesoporen $2 - 50\text{nm}$; Makroporen $> 50\text{nm}$. In dieser Arbeit wurden Sorptionsmessungen mit einer Apparatur der Fa. Micromeritics (ASAP 2000, volumetrisches Messverfahren) durchgeführt.

Theorie

Bei der Gassorption wird bei konstanter Temperatur in einen Probenhalter, der die entgaste Probe enthält, in einzelnen Dosierungsschritten Messgas eingebracht; dieses wird zum Teil von der Probe adsorbiert. In jedem Teilschritt wird das Erreichen des neuen Gleichgewichtsdrucks p abgewartet und die adsorbierte Gasmenge volumetrisch, d. h. über den Druckabfall gegenüber einer Leermessung bestimmt. Die adsorbierte Menge als Funktion des rel. Drucks p/p_0 bei konstanter Temperatur bezeichnet man als Adsorptionsisotherme; dabei ist p_0 der Sättigungsdampfdruck bei der Messtemperatur (77 K bei Stickstoff, 273 K bei Kohlendioxid als Messgas). In vielen Fällen ist es sinnvoll, neben der Adsorption auch den Desorptionsast einer Isothermen zu bestimmen; hierzu wird nach abgeschlossener Adsorption der Probe in einzelnen Schritten Adsorbat über die Gasphase wieder entzogen. Der Verlauf der Sorptionsisotherme ist charakteristisch für die in der Probe vorhandenen und für das Messgas zugänglichen Mikro- und Mesoporen. So ist es möglich, anhand der Isotherme Informationen über die innere Struktur der Probe zu gewinnen.

Abbildung 3.5 zeigt die Sorptionsisothermen zweier unterschiedlicher Aerogele. Aufgetragen ist das adsorbierte Gasvolumen (umgerechnet in Einheiten unter Standardbedingungen $p = 1013,25$ mbar; $T = 0^\circ\text{C}$) als Funktion des Druckes im Rezipienten, bezogen auf den Sättigungsdampfdruck p_0 des Messgases.

Die (überwiegend) mikroporöse Probe (\blacktriangle) nimmt bereits bei sehr kleinen Drücken große Gasmengen auf, da sich in Mikroporen die Adsorptionspotentiale von gegenüberliegenden Porenwände überlagern. Dies führt zu einer starken Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens [61]. Das durch (\bullet) gekennzeichnete Aerogel weist eine für mesoporöse Proben charakteristische Hysterese im Bereich höherer rel. Drücke auf [36]. Der Anstieg im Bereich der Hysterese ist der Kondensation des Adsorbats in den Mesoporen zuzuschreiben. Der Grund für die Kondensation ist die Erniedrigung des Sättigungsdampfdrucks über den konkaven Grenzflächen des Adsorbats in den Mesoporen gemäß der Kelvin Gleichung [61]

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma \cdot V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r_M} . \quad (26)$$

Hierbei ist p/p_0 der rel. Dampfdruck im Gleichgewicht über einem Meniskus in einer Pore mit dem Radius r_M (s. Abbildung 3.6), γ die Oberflächenspannung und V_L das molare Volumen des kondensierten Adsorptivs. R und T stehen für die allgemeine Gaskonstante und die Messtemperatur. Der annähernd waagrechte Verlauf der Messkurve kurz vor Erreichen des

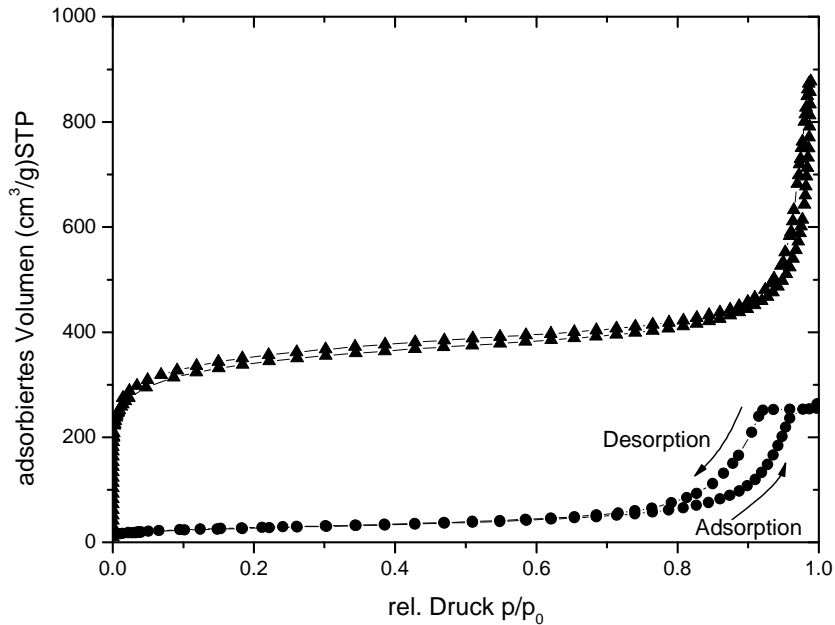


Abbildung 3.5: Stickstoff-Sorptionsisothermen von unterschiedlichen Aerogelen. (▲) Messpunkte eines überwiegend mikroporösen Aerogels, (●) Messpunkte eines überwiegend mesoporösen Aerogels.

Sättigungsdampfdrucks zeigt, dass alle Poren mit flüssigem Adsorbat gefüllt sind. Dieser Bereich ist für die zweite Probe (▲) nicht erkennbar; ursächlich hierfür ist, dass ein Großteil der Poren hier oberhalb des mit der Methode erfassbaren Bereichs liegt. Der Wert bei $p/p_0 = 1$ entspricht dem gesamten zugänglichen Mikro- und Mesoporenvolumen der Probe.

Die Desorption findet, verglichen mit der Adsorption, häufig bei niedrigeren rel. Drücken statt und führt damit zu einer Hysterese (Abbildung 3.5; ●) [62]; ursächlich hierfür ist, dass abhängig von der Porenstruktur Adsorption und Desorption über unterschiedliche Füll- bzw. Entleerungsmechanismen ablaufen. Dies lässt sich am Beispiel einer zylinderförmigen Pore erläutern (s. Abbildung 3.6): Während die Adsorption an der Porenwand beginnt, werden die mit kondensiertem Gas gefüllten Poren beginnend mit der Stirnfläche der Zylinderpore geleert. Der Krümmungsradius r_M des dabei entstehenden Flüssigkeitsmeniskus entspricht i. a. nicht dem Radius der Porenwand r_{pore} . Die Verhältnisse sind in Abbildung 3.6 skizziert.

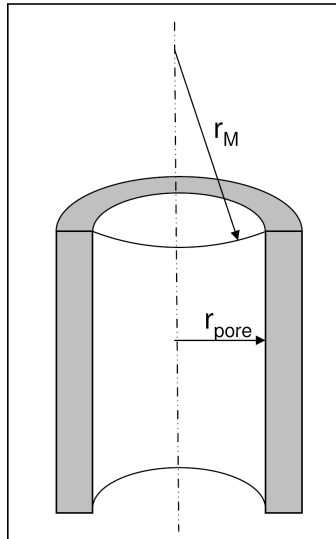


Abbildung 3.6: Skizze einer zylindrischen „aufgeschnittenen Pore“. Eingezeichnet sind der Porenradius r_{pore} und der Krümmungsradius eines Flüssigkeitsmeniskus r_M bei der Desorption.

Auswertung der Messdaten

Die von Brunauer et al. [63] hergeleitete Gleichung (BET-Gleichung) ist die am meisten benutzte Standardmethode zur Bestimmung der spezifischen Gesamtoberfläche S_{BET} von porösen Materialien [64]. Das BET-Modell ist im Prinzip eine Erweiterung des Langmuir-Modells [65], welches die Oberfläche einer Probe in Adsorptionsplätze einteilt und die Adsorption von Gasmolekülen als sukzessives Besetzen dieser Plätze bis zu einer vollständigen Monolagenbedeckung betrachtet, ohne dass einzelne Moleküle vorher weitere Bedeckungsschichten bilden. Im Gegensatz dazu berücksichtigt das BET-Modell die statistische Adsorption der Gasmoleküle in mehreren Lagen. Die BET-Gleichung

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c-1}{V_m \cdot c} \frac{p}{p_0} \quad (27)$$

setzt das auf der Probenoberfläche adsorbierte (Gas-) Volumen mit dem entsprechenden relativen Druck in Beziehung. Dabei ist p der Gasdruck, p_0 der Sättigungsdampfdruck, V_{ads} das beim relativen Dampfdruck p/p_0 adsorbierte Volumen, V_m das Gasvolumen, das bei einer Monolagenbedeckung der gesamten Oberfläche entspricht, und c ein Parameter, der die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens berücksichtigt. In der Praxis werden die entsprechenden massenspezifischen Gasvolumina unter Standardbedingungen ($p_n = 1013,25$ mbar, $T_n = 273,15$ K), d. h. in $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP angegeben. Wird $p/(V_{ads}(p_0-p))$ gegen p/p_0 aufgetragen, können aus dem y-Achsenabschnitt und der Steigung der Geraden die beiden Konstanten c und V_m ermittelt werden (siehe Abbildung 3.7). Wird das spezifische Monolagenvolumen V_m in Einheiten der spezifischen Stoffmenge v_m umgerechnet, so ergibt sich zusammen mit der Avogadro-Konstanten N_A und der Bedeckungsfläche eines einzelnen Gasmoleküls $S_{\text{molekül}}$ die Oberfläche der Probe:

$$S_{BET} = v_m \cdot N_A \cdot S_{\text{molekül}} \cdot \quad (28)$$

Die Fläche, die ein adsorbiertes Stickstoffmolekül bei 77 K einnimmt, beträgt $S_{N_2} = 0,162nm^2$ [61].

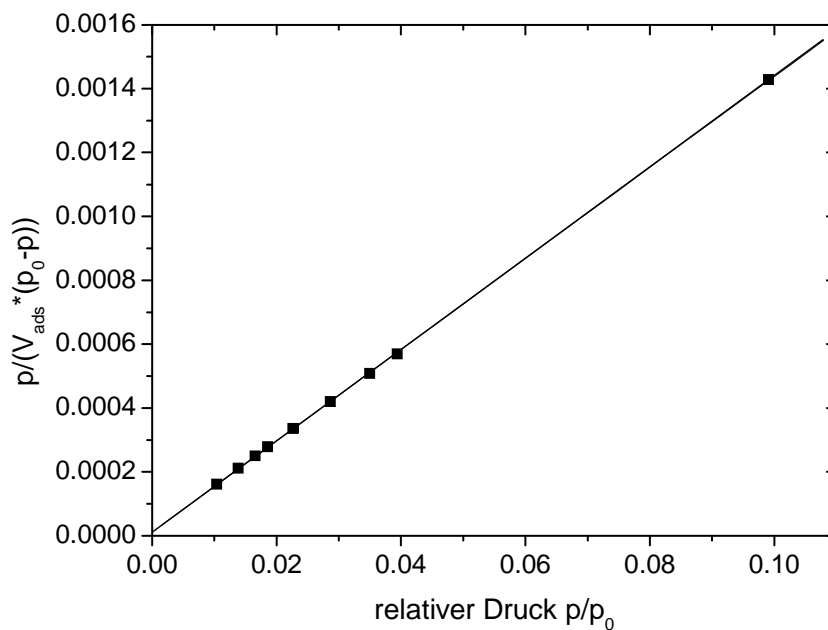


Abbildung 3.7: Auftragung von $p/(V_{ads} \cdot (p_0 - p))$ als Funktion des relativen Druckes.

Die BET-Gleichung beschreibt in der Praxis die Messung jedoch nicht im gesamten Druckbereich. Vielmehr wird in [63] eine Einschränkung bei der Anwendung der BET-Gleichung auf einen relativen Druckbereich von $0,05 < p/p_0 < 0,35$ empfohlen. Nach Gregg und Sing [61] ist dieser Bereich für bestimmte Proben wie mikroporöse Kohlenstoffe weiter auf Werte von $0,005 < p/p_0 < 0,15$ einzuschränken. Der Grund liegt in vereinfachenden Annahmen bei der Herleitung von Glg. (27). Einerseits wird die Wechselwirkung zwischen den Molekülen einer Adsorbatschicht vernachlässigt, andererseits werden alle Wechselwirkungen der Adsorbensplätze der Probenoberfläche mit den Adsorbatmolekülen energetisch gleich behandelt, d. h. die BET-Auswertung unterscheidet nicht zwischen Mikro-, Meso- oder Makroporen. In dieser Arbeit wurde der Auswertebereich nach der BET-Gleichung für jede Probe individuell über den Linearitätsbereich in der BET-Auftragung angepasst.

Um den Mikroporenanteil an der Gesamtoberfläche (S_{BET}) bestimmen zu können, wurde das sog. t-Plot Verfahren angewendet. Dabei ist gemäß [66] bei Proben mit glatten Oberflächen (d. h. Kapillarkondensation von Gasmolekülen in den Poren ist ausgeschlossen) das Verhältnis von dem adsorbierten Gasvolumen V_{ads} zu dem Volumen einer Monolage von Gasmolekülen V_m (Monolagenkapazität) gleich dem Verhältnis einer statistischen Filmdicke t der adsorbierten Schicht zur Monolagendicke d_m

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{t}{d_m}. \tag{29}$$

Für Stickstoff bei 77K ist $d_m = 0,354\text{nm}$. Der empirisch ermittelte Zusammenhang zwischen statistischer Filmdicke t und relativen Druck p/p_o ist nach [67] gegeben durch

$$t = 0,01\text{nm} \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p_o)}} \quad (30)$$

D. h. das adsorbierte Volumen V_{ads} in Abhängigkeit von t ergibt für nicht poröse Proben eine Ursprungsgerade, deren Steigung proportional der Monolagenkapazität V_m und somit proportional der Adsorbensoberfläche ist (siehe Abbildung 3.8).

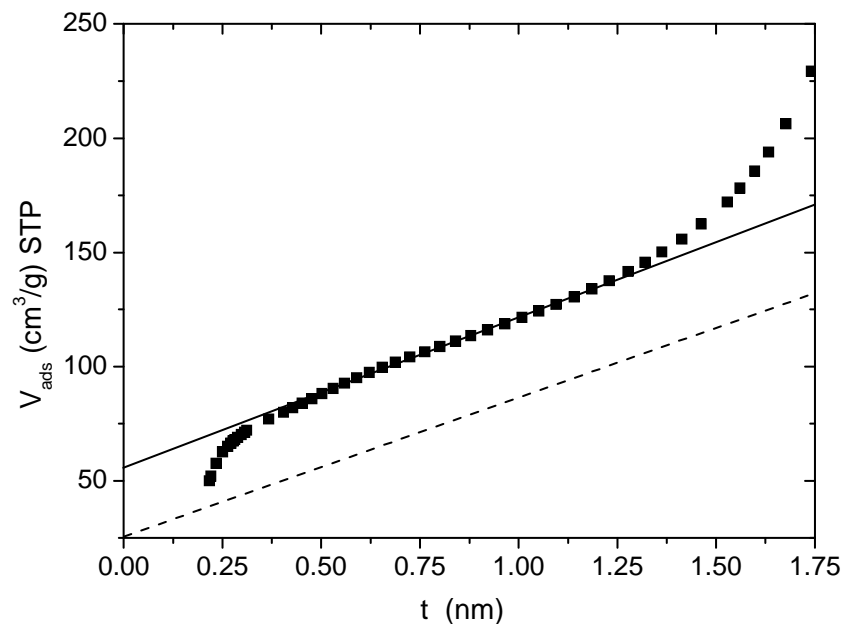


Abbildung 3.8: Adsorbiertes Gasvolumen V_{ads} als Funktion der statistischen Filmdicke t .

Diese Oberfläche beinhaltet keine Mikroporen und wird oft als spezifische externe Oberfläche S_{ext} bezeichnet. Bei Anwesenheit von Mikroporen in der Probe ist die adsorbierte Menge bei niedrigen rel. Drücken jedoch deutlich gegenüber einer Adsorption an einer externen Oberfläche erhöht und die Linearität von V_{ads} gegen t ist erst bei höheren rel. Drücken gegeben. Mesoporen in der Probe führen wegen der einsetzenden Kapillarkondensation bei hohen rel. Drücken zu einem überproportionalen Anstieg des adsorbierten Volumens. Entsprechend erhält man sowohl bei mikro- als auch bei mesoporösen Proben im t-Plot eine S-förmige Messkurve mit einem Linearitätsbereich im mittleren Druckbereich (vgl. ■ in Abbildung 3.8). Der Schnittpunkt des linearen Verlaufs mit der V_{ads} -Achse (Extrapolation des Proportionalitätsbereichs nach $t = 0$) entspricht der adsorbierten Stoffmenge in den Mikroporen und ermöglicht die Bestimmung des Mikroporenvolumens V_{μ} .

Unter der Annahme geeigneter Modelle ist es möglich, auf die mittleren Partikel- und Porengrößen der Aerogelproben zu schließen. Die Dichte eines Primärpartikels (s. Abbildung 2.3) in einem C-Aerogel lässt sich aus der Addition der massenspezifischen Volumenanteile von Mikroporen- und Festkörperphase innerhalb der Primärpartikel gemäß

$$\rho_{part} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{SK}} + V_{\mu}} \quad (31)$$

errechnen. Hierbei bezeichnet ρ_{SK} die Skelettdichte, d. h. die Dichte des entsprechenden unporösen Materials ($\rho_{SK,ResoctinFormaldehyd} = 1,55 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{SK,Kohlenstoff} = 2,20 \text{ g/cm}^3$ [68]) und V_{μ} das aus der Sorptionsmessung bestimmte spezifische Mikroporenvolumen. Das Volumen der Poren zwischen den Primärpartikeln (Meso- und Makroporen) lässt sich wie folgt bestimmen:

$$V_{pore} = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{part}} \quad (32)$$

Hierbei bezeichnet ρ die makroskopische Dichte des Aerogels und ρ_{part} die aus Glg. (31) berechnete Partikeldichte.

Für eine poröse Probe mit zylindrischen Poren mit dem Porendurchmesser d_{pore} , dem Porenvolumen V_{pore} und der Mantelfläche S besteht der Zusammenhang $d_{pore} = 4V_{pore}/S$. Dieser Quotient ist identisch mit der so genannten Korrelationslänge l_{pore} der Poren, d. h. dem über die Probe gemittelten Abstand gegenüberliegender Porenwände. Unter der Annahme dieser Voraussetzung beträgt die mittlere Porengröße d_{pore} bzw. Korrelationslänge der Porenphase l_{pore} in Aerogelen [23]

$$l_{pore} = d_{pore} = \frac{4V_{pore}}{S_{ext}} \quad (33)$$

Dabei ist S_{ext} die aus der Sorptionsmessung bestimmte externe Oberfläche und V_{pore} das aus Glg. (32) berechnete Meso- und Makroporenvolumen.

Unter der idealisierten Annahme dass das Aerogelgerüst aus sphärischen Primärpartikeln aufgebaut ist, kann man aus Messungen der spezifischen externen Oberfläche S_{ext} auf die Partikelgröße schließen. Bei Kugeln mit dem Durchmesser d_{part} beträgt das Verhältnis von Oberfläche S zu Volumen V , $S/V = 6/d$. Unter Verwendung von massenspezifischen Größen gilt entsprechend

$$d_{part} = 2 \cdot \frac{3}{S_{ext} \cdot \rho_{part}} \quad (34)$$

3.2.1.7 Röntgenkleinwinkelstreuung

Röntgenkleinwinkelstreuung (englisch: (Ultra) Small Angle X-ray Scattering (U)SAXS) ist eine Messmethode bei der die Struktur der zu untersuchenden Probe anhand der Streuung von Röntgenstrahlen unter kleinen Winkeln ($< 5^\circ$) analysiert wird [69]. Der dabei zugängliche Größenbereich der Struktureinheiten liegt im Bereich von etwa 0,5 bis 100 nm. Die Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlen wird durch chemische bzw. topologische Inhomogenitäten der Elektronendichte im durchstrahlten Probenvolumen hervorgerufen. Durch dieses Messverfahren können - im Gegensatz zu Gasadsorptionsmessungen - auch von außen unzugängliche Materialinhomogenitäten (z. B. geschlossene Poren im Aerogel) im genannten Größenbereich erfasst werden.

Messapparatur

Die Kleinwinkelstreuemessungen wurden am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt. Die Messplätze sind dort mit 2-dimensional ortsauflösenden Detektoren ausgestattet. SAXS-Messungen mit Streuwinkeln von $0,09^\circ$ bis $10,11^\circ$ [70] wurden an dem Messplatz „JUSIFA“ an der Beamline B1 durchgeführt. Um die drei Dekanden im Winkel mit hoher Auflösung abzudecken, kann der Abstand Probe – Detektor an diesem Messplatz von 935 bis 3635 mm variiert werden; die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung kann ausserdem über entsprechende Monochromatoren zwischen 7 und 35 keV eingestellt werden. Streuversuche unter kleineren Streuwinkeln ($0,01^\circ$ bis $0,38^\circ$ [70]), sogenannte Ultrakleinwinkelstreuung (Ultra Small Ange X-ray Scattering (USAXS)) erfordert bei gegebener Detektorauflösung einen noch größeren Abstand zwischen Probe und Detektor. Die USAXS-Messungen wurden an der Beamline BW4 (Abstand Probe – Detektor $\approx 12,7$ m; $E = 8,978$ keV) durchgeführt. Insbesondere der JUSIFA-Messplatz erlaubt durch automatische Messungen einer fest installierten Glassy-Carbon Referenzprobe zwischen den Messesequenzen der Proben, die Umrechnung der Streuintensität $I(q)$ auf einen Streuwirkungsquerschnitt in absoluten Einheiten.

Der Querschnitt des Röntgenstrahls kann über Kreuzblenden eingestellt werden und betrug für die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Messungen etwa $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$. Die Proben wurden als Scheiben mit einer Dicke von etwa $500\text{ }\mu\text{m}$ über die Bohrungen (Durchmesser = 3 mm) der Probenhalter geklebt. Eine ausführliche Beschreibung der Messapparatur, der Datenaufnahme und der Datenreduktion findet sich in [71] und [72].

Theorie

Die Beziehung zwischen Teilchengröße und Streuwinkel ist durch das sog. Reziprozitätsgesetz gegeben. Große Strukturen führen zu einer Intensivierung der Streuung bei kleinen Streuwinkeln, gestreute Intensität bei großen Streuwinkeln dagegen ist kleinen Strukturen zuzuordnen. Wenn die zu untersuchenden Strukturgrößen im Bereich einiger zehn bis einiger tausend Ångström liegen, ergeben sich bei typischen Wellenlängen im Röntgenspektrum von ca. 1 Å entsprechend kleine Streuwinkel unter 1° . Der Beitrag der inkohärenten (Compton-) Streuung kann bei den betrachteten kleinen Streuwinkeln vernachlässigt werden [73]. Der bei der Röntgenkleinwinkelstreuung relevante Streumechanismus ist die mit den einfallenden Röntgenstrahlen kohärente Resonanzschwingung der (quasifreien) Elektronen im Streuvolumen, wobei die von den Elektronen emittierten Sekundärwellen miteinander interferieren. Die Amplituden der gestreuten Einzelwellen überlagern sich und die unter verschiedenen Winkeln gestreute Intensität ergibt sich aus dem Amplitudenquadrat der superponierten Komponenten. Die gemessenen Intensitäten konnten mit Hilfe einer Glassy Carbon Referenzprobe unter Einbeziehung der Dichte und Dicke der Probe normiert und in absoluten Einheiten also in $\text{cm}^2\text{g}^{-1}\text{srad}^{-1}$ angegeben werden. Die Einzelwellen besitzen alle die gleiche Amplitude und unterscheiden sich nur – bedingt durch den unterschiedlichen Ursprungsort - durch den Phasenunterschied φ . Gemäß Abbildung 3.9 lässt sich die Phasenverschiebung schreiben als

$\varphi = \vec{q} \cdot \vec{r}$, wobei \vec{r} der Ortsvektor und \vec{q} der Differenzvektor zwischen der einfallenden \vec{k}_0 und der gestreuten Welle \vec{k} ist.

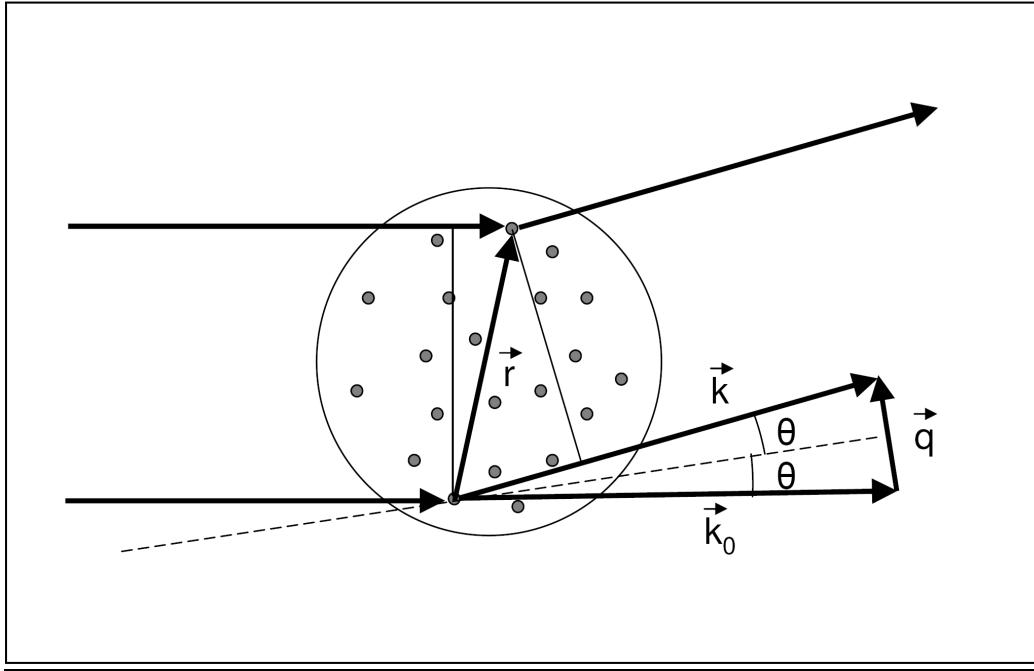


Abbildung 3.9: Streuung von Röntgenstrahlung an zwei Punktzentren, deren relative Position durch den Ortsvektor \vec{r} gegeben ist. Der Wellenvektor der einfallenden und gestreuten Welle ist mit \vec{k}_0 bzw. \vec{k} bezeichnet.

Der Betrag des Streuvektors ergibt sich aus dem Streuwinkel und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung (siehe Abbildung 3.9 bzw. [69]) zu

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta . \quad (35)$$

Die resultierende Amplitude der gestreuten Wellen erhält man durch die Summation der einzelnen Sekundärwellen. Wegen der großen Anzahl an Elektronen im durchstrahlten Volumen (Streuvolumen) geht man von der Summation zur Integration über eine Elektronendichteverteilung $\rho_e(\vec{r})$ über. Die Streuamplitude ergibt sich damit zu [69]

$$A(\vec{q}) = \int \rho_e(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q}\vec{r}} dV . \quad (36)$$

Mathematisch gesehen ist die Amplitude A der gestreuten Welle in eine bestimmte Richtung \vec{q} die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung im zu untersuchenden Volumen. Die Messgröße ist jedoch die Intensität, also das Quadrat des Betrags der Amplitude:

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 = \iint \rho_e(\vec{r}_1) \cdot \rho_e(\vec{r}_2) \cdot e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2 . \quad (37)$$

Für isotrope Systeme kann der Phasenfaktor $e^{-i\vec{q}\vec{r}}$ durch eine Mittelung über alle Richtungen von \vec{r} ersetzt werden [74]:

$$\langle e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rangle = \frac{\sin qr}{qr} . \quad (38)$$

Besteht die Probe nur aus zwei Phasen (Festkörper und Poren) mit konstantem Dichteunterschied $\Delta\rho_e$ ergibt sich mit der von Porod eingeführten Korrelationsfunktion $\gamma(r)$ die Intensität zu [69]

$$I(q) = (\Delta\rho_e)^2 \cdot V \cdot \int 4\pi r^2 \cdot \gamma(r) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} dr . \quad (39)$$

Gleichung (39) stellt die allgemeinste Formel für die Streuung unter der Bedingung der Isotropie und des Fernordnungsverbots im Streuvolumen V dar [69]. Die Korrelationsfunktion beinhaltet dabei die räumliche Verteilung der Elektronendichtefluktuationen und damit die gesamte geometrische Information der Probe.

Auswertung der Messdaten

Dem Intensitätsprofil $I(q)$ der Streukurve kann man unter geeigneten Annahmen Informationen über die streuenden Teilchen entnehmen. Gemäß Abbildung 2.2 kann für die in dieser Arbeit untersuchten Aerogele näherungsweise eine kugelförmige Gestalt der Primärpartikel angenommen werden.

Für die Streuung an identischen Kugeln mit dem Radius R kann die Winkelabhängigkeit der Streukurve analytisch berechnet werden [69]:

$$I(q) = I(0) \cdot \left(3 \frac{\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 . \quad (40)$$

Dieser Verlauf ist in Abbildung 3.10 in doppeltlogarithmischer Darstellung gezeigt.

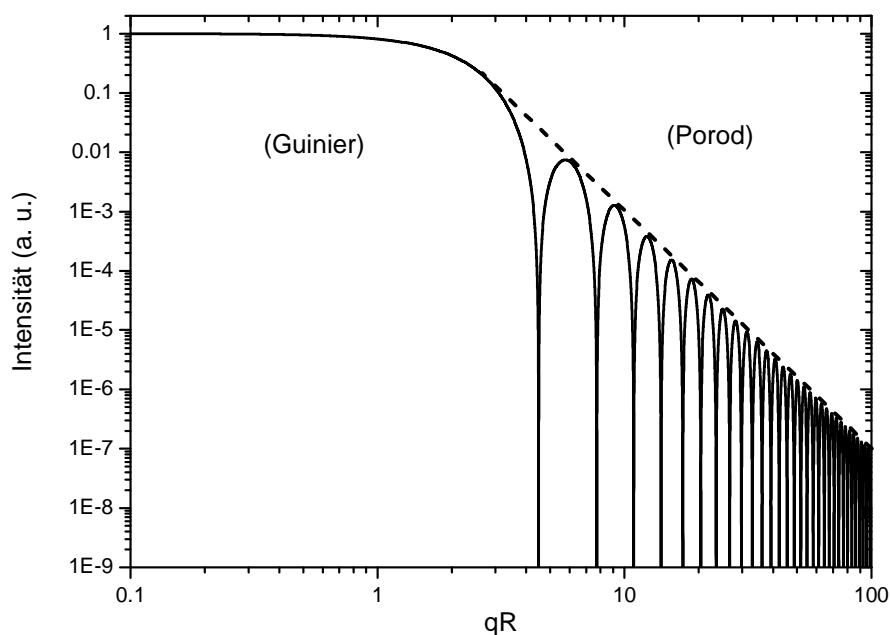


Abbildung 3.10: Der Verlauf der Streuintensität für kugelförmige Streuer mit einem Radius R .

Für kleine Streuvektoren (Vorwärtsstreuung) ist die Funktion auf eins normiert. Für größere Streuvektoren nimmt die Intensität - auf Grund der wachsenden Phasenunterschiede der einzelnen Sekundärwellen - ab. Dieser Übergang (Guinier-Bereich) wird durch die Größe der Kugeln bestimmt und kann im Fall von Aerogelen den Primärpartikeln zugeordnet werden.

Der Intensitätsverlauf $I(q)$ kann in diesem Bereich durch die Guiniersche Näherung beschrieben werden [75]:

$$I(q) = I(0) \cdot e^{\left(\frac{-q^2 R_G^2}{3}\right)}. \quad (41)$$

Hierbei ist R_G der sog. Gyrationradius. Der Gyrationradius ist ähnlich dem Trägheitsradius der Mechanik definiert und hängt von der Teilchengometrie ab. Für Kugeln mit dem Radius R gilt:

$$R_G = \sqrt{\frac{3}{5}} \cdot R. \quad (42)$$

Für größere q -Werte zeigt Abbildung 3.10 eine Folge von Intensitätsmaxima, deren Höhe im Mittel mit q^{-4} abfällt (Porod-Bereich). Wenn die zu analysierenden Einheiten im Streuvolumen nicht alle ideale, identische Kugeln sind, sondern in Größe und Form etwas variieren, dann bildet die resultierende Streukurve die Einhüllende der „idealen Kugelstreu Kurve“ (gestrichelte Linie in Abbildung 3.10). Dies trifft für Aerogele sicherlich zu (vgl. Abbildung 2.2). Die einhüllende Funktion der Streukurve in diesem Bereich wird durch die Grenzfläche zwischen zwei Bereichen unterschiedlicher Elektronendichte im durchstrahlten Volumen bestimmt.

Für $q \rightarrow \infty$ zeigt die Kurve asymptotisches Verhalten. Durch Auftragung von $I(q) \cdot q^4$ gegen q (Porod-Plot) lässt sich die Porod Konstante K gemäß

$$K = \lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \cdot q^4 \quad (43)$$

bestimmen. Mit Hilfe der massenspezifischen Porod Konstanten K/m kann direkt die spezifische Oberfläche (S/m) der Partikel bestimmt werden [76]:

$$\left(\frac{S}{m}\right) = \frac{K}{m} \cdot \frac{1}{2\pi \cdot \rho_{part}^2 \cdot C^2}. \quad (44)$$

Hierzu müssen die Messwerte jedoch in absoluten Einheiten (z. B. $(1/m)d\sigma/d\Omega [cm^2 \cdot g^{-1} \cdot srad^{-1}]$) vorliegen und die Dichte ρ_{part} der (porösen) Partikel muss bekannt sein. Die Konstante $C = 8,504 \cdot 10^{11} \text{ m/kg}$ ist der Umrechnungsfaktor von Massen- in Elektronendichte.

Abbildung 3.11 zeigt eine für C-Aerogele typische Streukurve. Für kleine

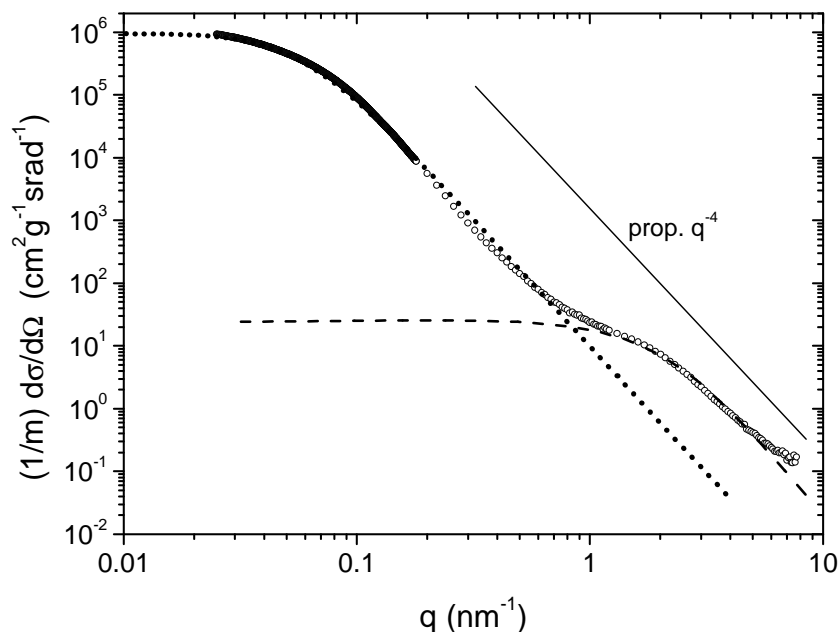


Abbildung 3.11: Doppelt-logarithmische Auftragung des massenspezifischen Wirkungsquerschnitts in Abhängigkeit vom Streuvektor q für ein C-Aerogel.

Streuvektoren zeigt die Messkurve den bereits erwähnten Guinier-Übergang mit anschließendem Porod-Abfall (vgl. Abbildung 3.10). Für große q -Werte weist die Streukurve eine zusätzliche Schulter auf. Diese resultiert letztlich aus Materialinhomogenitäten (Festkörperbereiche und Poren) innerhalb der Primärpartikel des Aerogelgerüsts (Mikrostrukturen, in Anlehnung an die Nomenklatur bei Sorptionsmessungen). Man kann diese Inhomogenitäten als Abfolge von zwei statistisch verteilten Phasen unterschiedlicher Elektronendichte (Festkörper und Poren) im Material betrachten, bei der jeder Phase eine mittlere Längenausdehnung l_s (Festkörper) und l_p (Pore) zugeordnet wird. l_s und l_p entsprechen dabei allen möglichen Abständen innerhalb einer Phase. Der harmonische Mittelwert von l_s und l_p wird als Korrelationslänge b definiert [69]:

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{l_s} + \frac{1}{l_p}. \quad (45)$$

Nach Debye lässt sich die Korrelationsfunktion für einen Streuer mit statistisch verteilten Poren folgendermaßen annähern [74]:

$$\gamma(r) = e^{-\left(\frac{r}{b}\right)}. \quad (46)$$

Die Berechnung des Integrals in Gleichung (39) mit dieser Korrelationsfunktion ergibt

$$I(q) = \frac{a}{(1 + b^2 q^2)^2}. \quad (47)$$

Der Parameter a ist ein Proportionalitätsfaktor, der die Anzahl der Streueinheiten im durchstrahlten Volumen repräsentiert. Mit dieser Funktion kann die Mikrostrukturschulter (gestrichelte Kurve in Abbildung 3.11) angefitet werden.

Unter der Annahme einer sphärischen Geometrie kann die Größe der Mikrostrukturen aus dem Parameter b berechnet werden [77, 78]

$$R_{micro} = \sqrt{\frac{3}{\sqrt{2}}} \cdot b. \quad (48)$$

3.2.2 Thermische Charakterisierung

3.2.2.1 Laserflash Messungen

Die Laserflash Methode ist ein schnelles dynamisches Verfahren zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit (thermische Diffusivität) $a(T)$ makroskopisch homogener und isotroper Proben [79]. Dazu wird eine scheibenförmige Probe auf der Vorderseite durch einen kurzen Laserpuls homogen über die Fläche erwärmt. Die Wärme breitet sich in der Probe aus und wird auf der Probenrückseite als Funktion der Zeit detektiert. In Abbildung 3.12 sind die zentralen Komponenten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laserflash Apparatur schematisch dargestellt. Der eingesetzte gepulste Nd-YAG-Laser besitzt eine Wellenlänge von 1064 μm . Bei den durchgeführten Messungen lagen die typischen Pulslängen zwischen 0,2 ms und 0,5 ms. Die Probenrückseite wurde mit einer Optik auf einen HgCdTe-Detektor abgebildet. Bei der verwendeten Apparatur befindet sich der Probenraum in einem evakuierbaren Ofen (nicht in der Skizze eingezeichnet). So ist es möglich, Messungen bei Temperaturen bis zu 1500°C unter Vakuum oder Schutzgasatmosphäre durchzuführen.

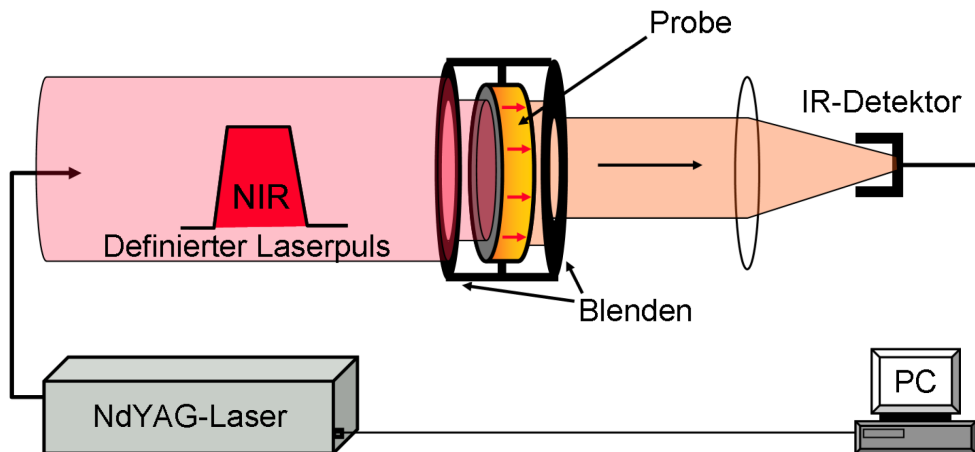


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der verwendeten Laserflash Apparatur [80].

Zur Messung der Temperaturleitfähigkeit wurden bei einer vorgegebenen Temperatur jeweils 3 bis 7 Einzelmessungen durchgeführt. Diese wurden anschließend gemittelt, um ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Für die Auswertung wurde eine dem Experiment entsprechende theoretische Lösung an die gemittelte Messkurve angefitet [79, 81, 82]. Diese theoretische Lösung berücksichtigt die endliche Länge des Laserpulses und auftretende Wärmeverluste.

Mit der durch die Laserflash-Messung erhaltenen Temperaturleitfähigkeit a kann bei bekannter Probendichte ρ und spezifischer Wärmekapazität c_p die Wärmeleitfähigkeit λ gemäß

$$\lambda(T) = a(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho \quad (49)$$

berechnet werden.

Für die Messungen standen zwei Halterungen für scheibenförmige Proben mit Durchmessern von 5 mm und 12 mm zur Verfügung. Bei den vermessenen C-Aerogelen betrug die Probendicke typischerweise etwa 500 μm .

3.2.2.2 Thermographische Messungen

Thermographische Messungen eignen sich zur Bestimmung der lateralen Wärmeleitfähigkeit von steifenförmigen Proben, die aufgrund von Materialinhomogenitäten bzw. Löchern nicht mit der Laser-Flash-Methode vermessen werden können [83]. Bei dem Messverfahren wird die Probe thermisch an einem Ort punkt- oder linienförmig angeregt und der laterale, stationäre Temperaturverlauf in der Umgebung des Anregungsbereichs mit einem Thermographiesystem detektiert.

Für diese Meßmethode wurden streifenförmige Proben in der Größenordnung von etwa 50 mm x 25 mm x 1 mm angefertigt.

Als thermische Anregung diente im Rahmen dieser Arbeit ein Laserstrahl ($\Lambda = 672 \text{ nm}$), der über ein Linsensystem linienförmig auf die Probe fokussiert wurde. Detektiert wurde das Messsignal mit einem 256 x 256 Pixel Platinsilizid-Detektor (AEGAIS-System; Fa. AIM, Heilbronn, Germany), der Infrarotstrahlung im Bereich von 2,5 bis 5,5 μm messen und bei etwa 300 K Temperaturunterschiede von 0,07 K auflösen kann. Die Probe befindet sich während der Messung in einer evakuierbaren Kammer ($p < 10^{-3} \text{ mbar}$), damit Konvektion und Gaswärmeleitung ausgeschlossen werden können. In Abbildung 3.13 sind die zentralen Bauteile des Versuchsaufbaus schematisch dargestellt [83]. Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit wird der detektierte Temperaturgradient entlang der Probe unter stationären Bedingungen ausgewertet. Bei linienförmiger Anregung der Probe ist der Wärmetransport innerhalb der Probe eindimensional und für den Temperaturhub ΔT als Funktion des Abstands x von der Position der thermischen Anregung gilt nach [84]:

$$\Delta T(x) = \Delta T_0 \cdot \frac{\cosh[(L-x)/l_0]}{\cosh(L/l_0)} \xrightarrow{l_0 \ll L} \Delta T_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{l_0}\right), \quad (50)$$

wobei ΔT_0 der Temperaturhub an der Stelle $x = 0$ (Fokuslinie des Lasers), L die von der

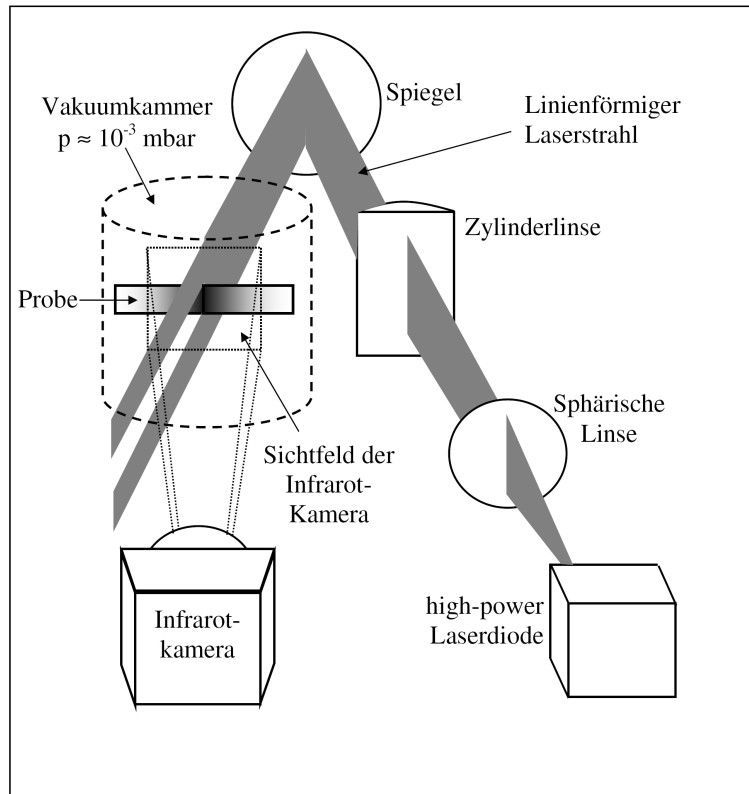


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus einer Thermographie-Messung [83].

Fokuslinie aus gemessene Länge des Probenstreifens (Abbildung 3.14). l_0 ist die charakteristische Länge, die den Abfall des Temperaturhubs beschreibt und durch

$$l_0 = \sqrt{\frac{\lambda \cdot D}{2 \cdot \alpha}} \quad (51)$$

definiert ist. Hierbei ist λ die laterale Wärmeleitfähigkeit der Probe, D die Dicke der untersuchten Schicht und α der Wärmeübergangskoeffizient zwischen der Probenoberfläche und der Umgebung. Der Wärmeübergangskoeffizient α der auf Grund der gewählten Randbedingungen durch Wärmestrahlung bestimmt ist, kann durch das linearisierte Stefan-Boltzmann-Gesetz für die Probenoberfläche bei der Messung ($T = 300 \text{ K}$) berechnet werden:

$$\alpha = 4 \cdot \sigma \cdot \varepsilon \cdot T^3, \quad (52)$$

wobei σ die Stefan-Boltzmann-Konstante und ε die Emissivität der Probenoberfläche ist. Zur Auswertung der Daten wurde ε separat durch Spektrometernessung der Infrarot-Reflexion gemessen und mit der entsprechenden Planck-Gewichtung zu $\varepsilon(300 \text{ K}) = 0,93 \pm 0,03$ bestimmt [83]. Die wesentlichen geometrischen und thermophysikalischen Parameter des Messverfahrens sind in Abbildung 3.14 schematisch dargestellt.

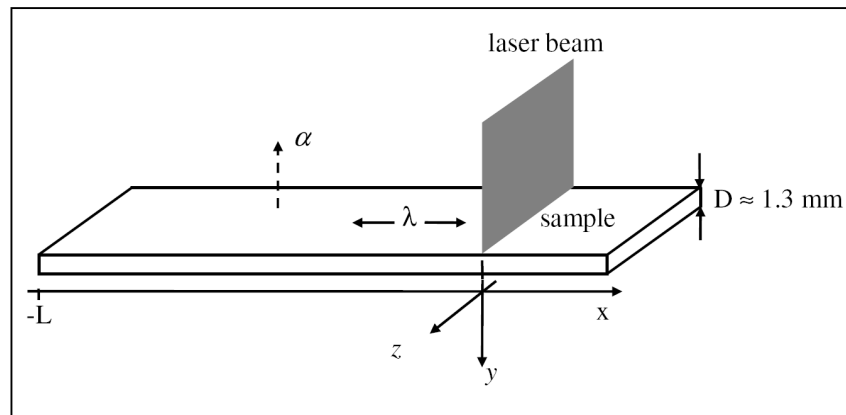


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der streifenförmigen Probe mit einfallenden Laserstrahl und den für die Auswertung relevanten geometrischen und thermophysikalischen Größen.

Für die vorliegenden Proben wurden die Messwerte mit dem in Gleichung (50) angegebenen asymptotischen Verlauf angefitet und so l_0 bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit wurde schließlich aus der charakteristischen Länge l_0 gemäß Gleichung (51) berechnet.

3.2.2.3 Infrarot-optische Messungen

Um den Beitrag der Wärmestrahlung zur Wärmeleitfähigkeit von C-Aerogelen zu untersuchen, wurden infrarot-optische Messungen durchgeführt. Eine Möglichkeit der Präparation stark absorbierender Stoffe für infrarot-optische Charakterisierungen besteht in einer Dispergierung des Probenmaterials. Dies kann durch Einbringen des zu untersuchenden Stoffes z. B. in gemahlener Form in einen Kaliumbromidpressling geschehen, oder durch Aufstäuben des Stoffes auf einen infrarotdurchlässigen Probenträger. Da die infrarot-optischen Eigenschaften eines porösen Festkörpers u. a. von der Morphologie abhängen können, wurde versucht, die C-Aerogele als monolithische Proben zu präparieren. Eine Abschätzung gemäß Gleichung (10) ergibt für einen durch den experimentellen Aufbau geforderten Transmissionsgrad von mindestens 1% bei einer angenommenen massenspezifischen Exinktion von $e \approx 1000 \text{ m}^2/\text{kg}$ und einer Probendichte von $\rho \approx 300 \text{ kg/m}^3$ eine maximale zulässige Schichtdicke von etwa $15 \text{ }\mu\text{m}$. Ausreichend dünne Scheiben aus einem Aerogelmonolithen zu sägen, scheitern auf Grund der zu geringen mechanischen Stabilität. Deshalb wurde zunächst ein Klebestreifen (Tesafilm) gleichmässig auf die Oberfläche eines Aerogelmonolithen aufgedrückt und anschließend vorsichtig abgezogen; die anhaftende Aerogelschicht wurde schließlich charakterisiert. Dazu wurden aus den Klebestreifen runde Scheibchen mit einem Durchmesser von 15 mm ausgestanzt und in die Blende des Spektrometers montiert. Die Messungen wurden um das Spektrum des Klebestreifens allein korrigiert.

Die infrarotoptische Charakterisierung wurde mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (Bruker IFS 66v) durchgeführt. Als IR-Strahlungsquelle dient ein beheizter Siliziumcarbidstab (Globar). Die emittierten Strahlen werden über mehrere Spiegel parallelisiert und in ein Michelson-Interferometer geleitet. Dort werden die Strahlen über einen halbdurchlässigen Spiegel in zwei Teilstrahlen geteilt. Ein Teilstrahl wird an einem

festen Spiegel reflektiert, der andere Teilstrahl an einem beweglichen Spiegel. Beide Teilstrahlen überlagern sich entsprechend der Spiegelposition x und des damit verbundenen Weg- und Gangunterschiedes δ zu einem Interferogramm. Es ergibt sich für die am Detektor einfallende Intensität I als Funktion der Spiegelposition x :

$$I(x) = \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu} . \quad (53)$$

Wobei $\tilde{\nu}$ der Wellenzahl entspricht. Durch Fouriertransformation erhält man die spektrale Intensitätsverteilung:

$$I(\tilde{\nu}) = \int_0^{\infty} I(x) \cdot \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx . \quad (54)$$

Die gesamte Apparatur kann evakuiert werden, um Molekülspektren der umgebenden Luft auszuschließen. Dennoch wird vor jeder Probenmessung eine Leermessung durchgeführt, die dem Spektrum der Apparatur und des Detektors entspricht. Das gemessene Probenspektrum wird dann durch dieses Backgroundspektrum dividiert.

Bereits früher durchgeführte Messungen an C-Aerogelen in dispergierter Form zeigten, dass die Streuung der IR-Strahlung einen sehr kleinen Beitrag liefert [40]. Deshalb wurde in dieser Arbeit ausschließlich der gerichtet-gerichtete Transmissionsgrad T_{gg} gemessen.

Zur Bestimmung von T_{gg} wird die Probe direkt in den Strahlengang gebracht und die transmittierte Intensität detektiert. Aus dem gemessenen Transmissionsgrad lässt sich gemäß Gleichung (10) der für das Material charakteristische spektrale Extinktionskoeffizient der Probe bestimmen.

3.2.2.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC-Messungen dienen zur Erfassung der aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmemenge einer Probe. Damit kann neben der Bestimmung von Schmelzpunkten, Schmelzenthalpien, Kristallisationstemperaturen oder Phasenumwandlungstemperaturen bei bekannter Probenmasse auch auf die spezifische Wärmekapazität c_p der Probe geschlossen werden. Die Kenntnis dieser physikalischen Messgröße ist insbesondere für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus der Temperaturleitfähigkeit gemäß Gleichung (49) erforderlich.

Das Messprinzip beruht auf der „Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie“. Hierbei werden die zu vermessende Probe und eine Referenzprobe symmetrisch um den Mittelpunkt einer wärmeleitenden Scheibe an zwei Temperaturmessstellen positioniert. Dieser Aufbau befindet sich im Inneren eines Ofens. Der Ofen wird mit konstanter Heizrate aufgeheizt. Somit fließen vom Ofen Wärmeströme sowohl in die Probe als auch in die Referenzprobe. Bei thermischer Symmetrie, d. h. gleichen thermischen Eigenschaften ergibt sich keine Temperaturdifferenz ΔT zwischen Referenz und Probe, andernfalls ist $\Delta T \neq 0$. Durch Kalibrierung der Apparatur können den gemessenen Temperaturdifferenzen ΔT direkt Wärmeströme zugeordnet werden. Daraus lässt sich die spezifische Wärmekapazität der Probe berechnen.

Die verwendete Messapparatur (DSC 404 C; Fa. Netzsch GmbH) erlaubt Messungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1500°C bei unterschiedlichen Atmosphären. Die Aufheizraten während der Messungen der Aerogelproben für diese Arbeit betragen 10K/min, wobei die Probenkammer permanent mit Argongas (Argon 5.0) gespült wurde.

Für die Messung wurden die C-Aerogele zuerst mit einem Mörser zerkleinert und danach in einer Pressform zu Tabletten (Durchmesser = 5 mm; Höhe \approx 1 mm) gepresst. Dadurch erhöht sich einerseits die thermische Ankopplung an den Probenriegel, andererseits kann so die zu vermessende Probenmasse - verglichen mit dem porösen Monolithen - vergrößert werden.

Eine ausführlichere Beschreibung dieser Messmethode ist in [85] zu finden.

3.2.3 Sonstige Messmethoden

3.2.3.1 Ultraschallmessungen

Das in dieser Arbeit eingesetzte Verfahren zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls (E-Moduls) beruht auf der Messung der Schallgeschwindigkeit in der Probe. Die Schallgeschwindigkeit v wurde durch die Puls-Echo Methode bestimmt, bei der sich die Probe zwischen einem Piezosender und einem -empfänger befindet. Die Frequenz des Pulses betrug 0,5 MHz. Die Ankopplung an die Wandler erfolgte rein mechanisch über den Anpressdruck. Die Laufzeit t des Schallsignals wurde mit einem Oszilloskop bestimmt. Die Probenlänge l (Wegstrecke des Schalls) wurde außerhalb der Anordnung mit einer Schieblehre gemessen. Für diese Messmethode war keine bestimmte Probengeometrie erforderlich. Die typischen Längen der vermessenen Proben lagen in der Größenordnung von einigen Zentimetern.

Aus der Laufzeit t und der Probenlänge l erhält man die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalls $v = l/t$ in dem vermessenen Medium. Die Bestimmung des E-Moduls E erfolgte gemäß

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}. \quad (55)$$

Hierbei ist v die Schallgeschwindigkeit und ρ die Dichte der Probe. Eine genaue Beschreibung der Apparatur befindet sich in [86].

3.2.3.2 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Aerogelproben wurden mit einer 4-Pol-Anordnung durchgeführt. Bei der 4-Pol-Messung wird die Probe von einem vorgegebenen, konstanten Strom durchflossen und der Spannungsabfall zwischen zwei beliebigen Punkten an der Probe hochohmig gemessen. Dadurch wird die Messung nicht durch Widerstände der Zuleitungen oder durch Kontaktwiderstände zwischen Zuleitung und Probe verfälscht.

Die Messwerte wurden mit einem hp-3457A Multimeter aufgenommen. Die quaderförmigen Aerogelproben wurden in einer Messzelle zwischen zwei Kupferplatten (Stromzuführung) geklemmt; der Spannungsabfall wurde zwischen zwei Hartmetallnadeln gemessen. Die Nadeln waren in vorgegebenem Abstand auf einem Messkopf angebracht, der auf die Probe gedrückt wurde. Eine genauere Beschreibung der Messapparatur befindet sich in [87].

Die elektrische Leitfähigkeit σ wurde aus dem gemessenen elektrischen Widerstand R gemäß

$$\sigma = \frac{\Delta x}{b \cdot h} \cdot \frac{1}{R} \quad (56)$$

bestimmt. Wobei b und h die Breite bzw. Höhe der Probe und Δx der Abstand der Messspitzen sind.

4 Ergebnisse

4.1 Strukturelle Eigenschaften der synthetisierten Aerogele

Bezüglich der Synthese von C-Aerogelen wurden Versuchsreihen durchgeführt, mit dem Ziel die Synthese - verglichen mit den etablierten Methoden [19, 27] - zu vereinfachen und den Prozess zeitlich stark zu verkürzen. Außerdem wurde der Bereich der Syntheseparameter vorangegangener Arbeiten erweitert und die Auswirkungen auf die Aerogelstruktur untersucht. Insbesondere wurden dabei das R/C- und Massenverhältnis der Eduktlösung, die Gelierdauer und –temperatur, der Austausch der Porenflüssigkeit des Nassgels und die Pyrolyse- bzw. Glühtemperatur systematisch variiert.

4.1.1 Prozessdauer und –temperatur

Bei einer Probenserie wurde die Syntheszeit systematisch verkürzt und die getrockneten organischen Gele (RF-Aerogele) hinsichtlich ihrer trockenungsbedingten linearen Schrumpfung, der Dichte ρ sowie der mittleren Porengröße d_{pore} charakterisiert. Dazu wurde eine Eduktlösung ($R/C = 1500$, $M = 30$) in fünf Gläschen aufgeteilt und zwischen 1,5 und 48 h bei 90°C prozessiert (die Ausgangslösung wurde unmittelbar nach der Herstellung auf 90°C erwärmt). Vor der Trocknung wurde die Porenflüssigkeit der Gele gegen Aceton getauscht, um die Oberflächenspannung zu reduzieren. Nach der Trocknung dieser Serie von RF-Aerogelen wurde für jede Probe die spezifische Oberfläche S_{ext} und das spezifische Mikroporenvolumen V_{μ} durch Stickstoffsorptionsmessungen bestimmt (s. Tabelle 1); aus diesen Daten sowie der Dichte der Proben wurde schliesslich aus den Gln. (31) bis (33) jeweils der mittlere Porendurchmesser d_{pore} berechnet.

Ausserdem wurde für alle Proben dieser Serie die theoretische Dichte ρ_{th} berechnet, die sich ergeben würde, wenn während der Trocknung keine Schrumpfung auftreten würde. Diese Dichte errechnet sich aus der Masse der Probe und dem Volumen vor der Trocknung.

Die Messdaten dieser Probenserie sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei einer zweiten Probenserie wurden die Gele für je einen Tag bei Temperaturen von 22°C und/oder 50°C und 90°C prozessiert (siehe Tabelle 2). Vor der Trocknung wurde die Porenflüssigkeit des Gels gegen Aceton getauscht. Nach der Trocknung wurde für jede Probe die lineare Schrumpfung, die Dichte und der mittlere Partikel- (d_{part}) und Porendurchmesser (d_{pore}) über die spezifische externe Oberfläche S_{ext} und das spezifische Mikroporenvolumen V_{μ} aus Stickstoff-Sorptionsmessungen bestimmt (Gleichungen (31) bis (34)).

Tabelle 1: Zusammenstellung der physikalischen Daten von RF-Aerogelen, die zwischen 1,5 und 48 Stunden bei 90°C prozessiert wurden.

Prozessdauer bei 90°C (h)	1,5	3,0	6,0	22,5	48
lin. Schrumpfung (%)	34	19	15	11	10
ρ (g/cm ³)	0,918 ±0,046	0,497 ±0,025	0,439 ±0,022	0,388 ±0,019	0,380 ±0,019
ρ_{th} (g/cm ³)	0,264 ±0,013	0,264 ±0,013	0,270 ±0,014	0,274 ±0,014	0,277 ±0,014
S_{ext} (m ² /g)	85,7	129,4	134,6	134,4	133,6
V_{μ} (cm ³ /g)	0,004	0,020	0,028	0,033	0,033
d_{pore} (nm)	20 ± 2	43 ± 5	48 ± 6	57 ± 7	59 ± 7

Zum Vergleich der entstehenden Morphologie wurde ein Aerogel mit einem größeren R/C -Verhältnis ($R/C = 2000$) aber gleichem Massenverhältnis M synthetisiert. Diese Probe wurde unmittelbar nach dem Mischen der Eduktlösung für einen Tag bei 90°C prozessiert (001 nach der Nomenklatur in Tabelle 2). Auch bei diesem RF-Aerogel wurde in der oben beschriebenen Weise d_{part} und d_{pore} berechnet (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: Zusammenstellung der Eigenschaften von RF-Aerogelen in Abhängigkeit der Syntheseparameter.

Probenbezeichnung		1	2	3	4	5
R/C		1500	1500	1500	1500	2000
M		30	30	30	30	30
Synthesesequenz (Tage) bei	22°C	0	0	1	1	0
	50°C	0	1	0	1	0
	90°C	1	1	1	1	1
lin. Schrumpfung (%)		9	8	6	6	8
S_{ext} (m ² /g)		151,2	129,3	128,6	119,9	109,3
V_{μ} (cm ³ /g)		0,070	0,038	0,063	0,036	0,027
Dichte (g/cm ³)		0,368 ±0,018	0,365 ±0,018	0,339 ±0,017	0,341 ±0,017	0,346 ±0,017
d_{part} (nm)		29 ± 3	32 ± 4	33 ± 4	36 ± 4	37 ± 4
d_{pore} (nm)		53 ± 6	64 ± 8	70 ± 8	79 ± 9	81 ± 10

4.1.2 Austausch der Porenflüssigkeit des Nassgels

Um die minimale Zeit für den Austausch der Porenflüssigkeit zu bestimmen, wurden drei unterschiedlich synthetisierte Gele in einen Behälter mit Aceton als Tauschmedium gelegt. Die mittleren Porengrößen der Proben wurde nach der Trocknung der Gele über die Daten aus Stickstoffsorptionsmessungen gemäß den Gleichungen (31) bis (34) gewonnen (s. Tabelle 16 im Anhang A3). Der Flüssigkeitsaustausch fand durch Diffusion statt. Der Fortschritt des Austauschs der Porenflüssigkeit wurde während der Diffusion durch Massenbestimmung aufgezeichnet. Dazu wurden die Proben aus dem Tauschbad genommen, gewogen und danach wieder in das Tauschbad gelegt. Die Masse des Gels ändert sich bedingt durch den Dichteunterschied der Porenflüssigkeit (im Wesentlichen Wasser) und des Tauschmediums. In Abbildung 4.1 ist die Massenänderung während des Austauschs der Porenflüssigkeit über einen Zeitraum von bis zu 80 Stunden aufgezeichnet. Die Meßwerte beziehen sich auf lange zylindrische Gele ($l \approx 12$ cm, $r = 0,8$ cm); in diesem Fall entspricht der minimale Diffusionsweg dem Radius der Probe. Das Acetonbad hatte ein Volumen von etwa 1l. Unter den gegebenen Bedingungen (angenommene Porosität der Gele etwa 80%) entspricht das Verhältnis Porenvolumen : Volumen des Tauschmediums $\approx 0,02$. D. h. die Porenflüssigkeit wurde bei vollständiger (homogener) Durchmischung zu 98% ersetzt.

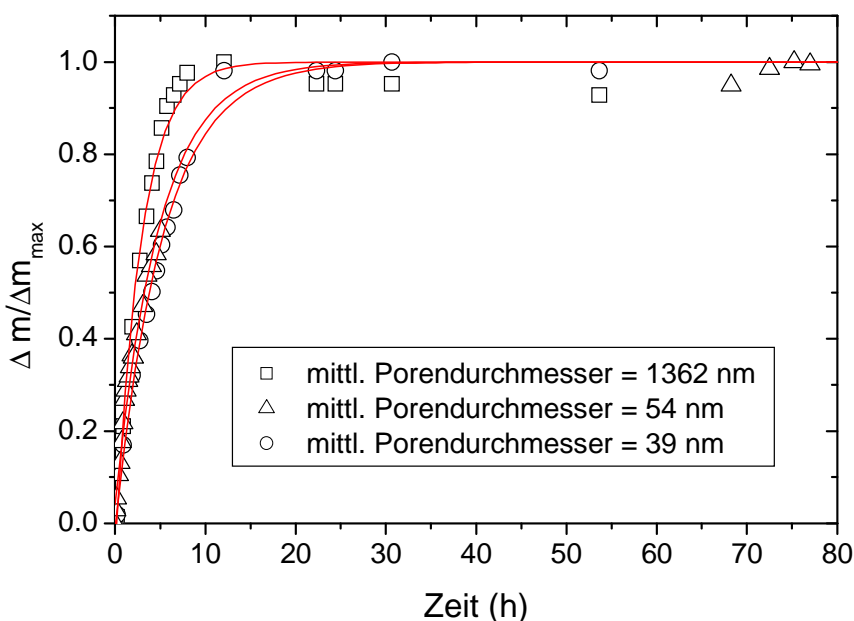


Abbildung 4.1: Massenänderung von Gelen mit unterschiedlicher Porengröße während des Austauschs der Porenflüssigkeit gegen Aceton als Funktion der Zeit.

Um die Auswirkungen des Austauschs der Porenflüssigkeit vor der Trocknung auf die charakteristischen Eigenschaften der RF-Aerogele beurteilen zu können, wurden Stücke der Proben 1 bis 4 aus Tabelle 2 direkt (d. h. ohne vorangegangenen Austausch der Porenflüssigkeit) getrocknet und charakterisiert und mit deren Daten verglichen.

Die charakteristischen Daten der direkt getrockneten Proben wie die lineare Schrumpfung (während der Trocknung), die Dichte und die mittlere Porengröße sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die mittleren Porendurchmesser wurden aus den Daten von Stickstoff-Sorptionsmessungen gemäß den Gleichungen (31) bis (34) berechnet.

Tabelle 3: Zusammenstellung der Eigenschaften von RF-Aerogelen (Syntheseparameter wie Proben 1 bis 4 in Tabelle 2) jedoch ohne Austausch der Porenflüssigkeit gegen Aceton vor der Trocknung.

Probenbezeichnung		1	2	3	4
R/C		1500	1500	1500	1500
M		30	30	30	30
Synthesesequenz (Tage) bei	22°C	0	0	1	1
	50°C	0	1	0	1
	90°C	1	1	1	1
lin. Schrumpfung (%)		16	14	13	12
S_{ext} (m ² /g)		148,6	133,9	113,8	107,2
V_{μ} (cm ³ /g)		0,058	0,039	0,022	0,023
Dichte (g/cm ³)		0,440 ± 0,022	0,443 ± 0,022	0,414 ± 0,021	0,412 ± 0,021
d_{pore} (nm)		43 ± 5	47 ± 6	61 ± 7	66 ± 8

4.1.3 Katalysatormenge und Massenverhältnis

Über die Variation der Eduktanteile (M , R/C) in der Ausgangslösung ist es möglich, sowohl die Partikelgröße als auch die Porengröße und Porosität bzw. Dichte des Aerogels in einem weiten Bereich gezielt zu verändern (s. Kapitel 2.1).

Für die Aerogelsynthese findet man in der Literatur meist R/C -Verhältnisse im Bereich von 50 bis zu 1500 [6, 9, 10, 20, 88]. In der vorliegenden Arbeit wurden darüber hinaus Aerogele mit R/C -Verhältnissen von bis zu 6000 synthetisiert (Prozessdauer: 1 Tag bei 85°C) und bezüglich ihrer inneren Struktur vermessen. Dazu wurde bei der Synthese an einer Probenserie bei konstantem Massenverhältnis ($M = 30$) das R/C -Verhältnis im Bereich von 2000 bis 6000 variiert. An den entsprechenden C-Aerogelen wurden USAXS und SAXS-Messungen durchgeführt. In Abbildung 4.2 sind zusammengefügte USAXS ($q < 0,18\text{nm}^{-1}$) und SAXS-Streuquerschnitte ($q > 0,18\text{nm}^{-1}$) dieser Probenserie abgebildet. Die Prozessierung dieser Probenserie erfolgte für 24 Stunden bei 85°C.

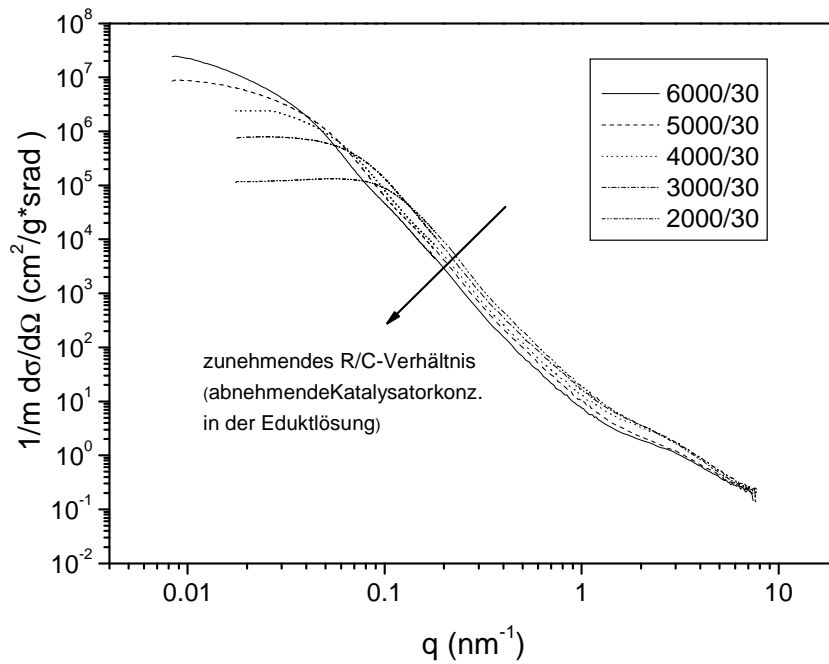


Abbildung 4.2: (U)SAXS-Streukurven von C-Aerogelen, die mit unterschiedlichen R/C -Verhältnissen (2000 bis 6000) jedoch gleichen Massenverhältnissen ($M = 30$) synthetisiert wurden.

Für Streuvektoren $q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$ wurden die Kurven gemäß Glg. (41) gefittet. Daraus wurden die Gyrationradien R_G und die sich daraus ergebenden Kugelradien R (Glg. (42)), die den Primärpartikeln des Aerogelgerüsts zugeordnet werden können, berechnet. Aus dem q^{-4} -Abfall der Streukurven wurden gemäß Gleichung (43) die Porodkonstanten K bestimmt. Dabei wurden nur Werte im Bereich von etwa $0,1 \text{ nm}^{-1} < q < 1 \text{ nm}^{-1}$ berücksichtigt. Mit den Porodkonstanten wurde über Gleichung (44) die spezifische Partikeloberfläche berechnet. Diese Oberfläche entspricht der externen Oberfläche S_{ext} der Sorptionsmessungen. Aus diesen Werten wurde dann gemäß den Gleichungen (32) und (33) das Porenvolumen und die mittlere Porengröße bestimmt. Für die Partikeldichte wurde ein Wert von $\rho_{\text{part}} = 1,42 \text{ g/cm}^3$ angenommen (berechnet aus den Daten anderer C-Aerogele (s. Tabelle 21)). Die für diese Probenserie gemessenen bzw. berechneten Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung der aus den USAXS und SAXS Streukurven einer C-Aerogelserie mit verschiedenen R/C-Verhältnissen und konstantem Massenverhältnis ($M = 30$) bestimmten Daten: Gemäß der Guinierschen Näherung ermittelten Werte der Gyrationradien R_G , und den daraus berechneten mittleren Durchmessern der Primärpartikel d_{part} , die massenspezifischen Porodkonstanten K/m , die spezifischen externen Oberflächen S/m und die berechneten mittleren Porendurchmesser d_{pore} .

R/C	2000	3000	4000	5000	6000
Dichte (g/cm^3)	0,408	0,317	0,285	0,280	0,277
R_G (nm)	14,9	23,4	37,0	55,1	83,0
d_{part} (nm)	38 ± 3	60 ± 5	96 ± 8	142 ± 11	214 ± 17
K/m ($10^{32}/(\text{g}\cdot\text{m}^2)$)	12,84	11,29	7,65	6,55	4,57
S/m (m^2/g)	140,0	123,1	83,4	71,4	49,8
d_{pore} (nm)	50 ± 4	80 ± 6	134 ± 11	161 ± 13	234 ± 19

4.1.4 Glühtemperatur

Temperaturen, die über der Pyrolysetemperatur liegen, werden als Behandlungs- oder Glühtemperatur bezeichnet.

In den meisten Veröffentlichungen über C-Aerogele liegt die Pyrolysetemperatur zwischen 600 und 1050°C, z. B. bei [28, 87, 89-92]. Manche Autoren, wenden in ihren Experimenten an einzelnen Aerogelproben auch höhere Temperaturen an [36, 60, 93, 94]. Diese Daten reichen jedoch nicht aus, um den physikalischen Zusammenhang zwischen der Pyrolyse- bzw. Behandlungstemperatur und der daraus resultierenden Veränderung des Festkörpers und den thermischen Eigenschaften zu erklären.

Deshalb wurde eine Serie von C-Aerogelen präpariert, die acht unterschiedlichen Behandlungstemperaturen im Bereich zwischen 800°C und 2500°C entsprechen. Alle Proben dieser Serie wurden einem RF-Aerogel Monolithen ($R/C = 2000$, $M = 30$) entnommen, um auszuschließen, dass sich die einzelnen Proben bereits in der organischen Vorstufe bezüglich ihrer Struktur unterscheiden. Zunächst wurden alle Proben bei $T = 800^\circ\text{C}$ karbonisiert. Anschließend wurde je eine Probe bei einer Temperatur von 1000°C, 1250°C, 1500°C, 1750°C, 2000°C, 2250°C bzw. 2500°C nachbehandelt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug dabei 3K/min. Unmittelbar nach dem Erreichen der Endtemperatur wurde der Ofen abgeschaltet und passiv abgekühlt [95].

Dichtemessungen

Zunächst wurden die Abmessungen und die Masse jeder scheibchenförmigen Probe dieser Serie bestimmt, um die Dichte zu berechnen. Vor der Wägung wurden die Proben für mindestens 6 Stunden bei 300°C unter Vakuum ausgeheizt. Der Durchmesser der

zylindrischen Proben wurde mit der Schieblehre gemessen und die Probenhöhe mit einer Messuhr bestimmt. Die Messwerte sind in Tabelle 17 im Anhang A3 zusammengefasst.

In Abbildung 4.3 ist die Dichte der C-Aerogele in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur aufgetragen. Die gemessene Dichte variiert zwischen 301 und 323 kg/m³. Im Rahmen der Messunsicherheit von 5% wurde die Dichte für alle Proben als konstant angenommen. Für weitere Berechnungen wurde die Dichte als Mittelwert über alle Proben zu 312 kg/m³ bestimmt.

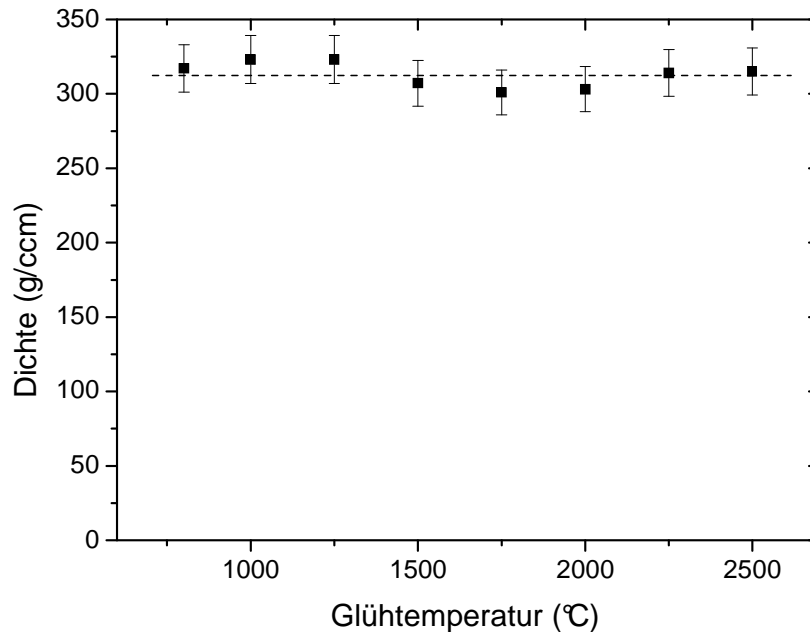


Abbildung 4.3: Die Dichte von C-Aerogelen in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur T_{Gl} . Alle Proben stammen von demselben organischen Precursor ($R/C = 2000$; $M = 30$).

Gassorptionsmessungen

In Abbildung 4.4 sind exemplarisch vier Stickstoff-Sorptionsisothermen von C-Aerogelen aus der Probenserie mit unterschiedlicher Behandlungstemperatur dargestellt. Aus den gemessenen Sorptionsisothermen wurde die spezifische Gesamtoberfläche S_{BET} gemäß Glg. (27) für relative Drücke im Bereich von $0,01 < p/p_0 < 0,1$ ausgewertet, wobei gemäß ISO 9277 mindestens fünf Isothermenpunkte im Auswertebereich lagen. Außerdem wurde die spezifische externe Oberfläche S_{ext} und das Mikroporenvolumen V_{μ} gemäß der in Kapitel 3.2.1.6 beschriebenen t-Plot Methode bestimmt. In Tabelle 5 sind die aus den Sorptionsisothermen gewonnenen Daten dieser Probenserie zusammengestellt. Die Daten zeigen, dass sich die externe Oberfläche nur leicht mit der Glüh Temperatur erhöht, während der Mikroporenanteil oberhalb von 1000 °C signifikant abnimmt.

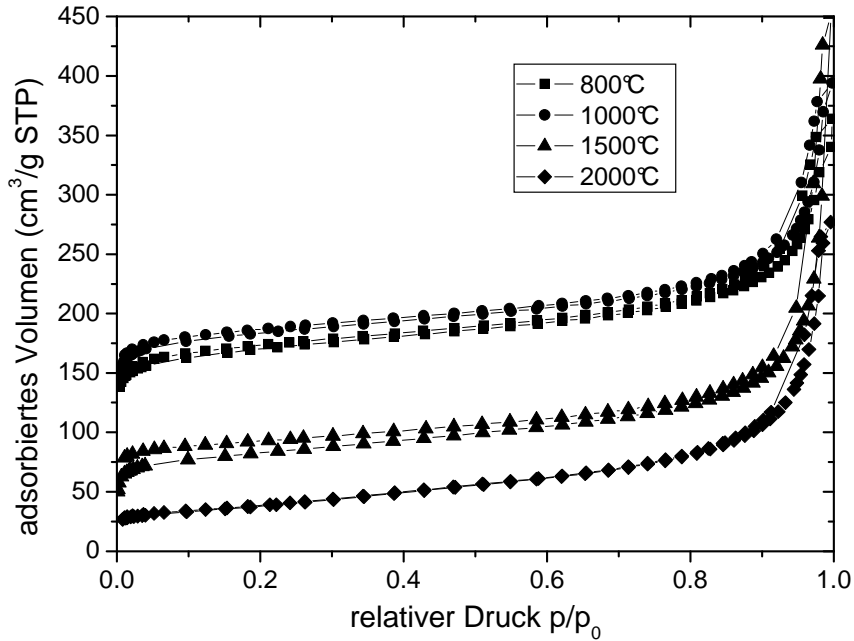


Abbildung 4.4: Stickstoff-Sorptionsisothermen von C-Aerogelen die bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurden (zur besseren Übersicht exemplarisch nur für vier Temperaturen).

Tabelle 5: Zusammenstellung der aus den Stickstoff-Sorptionsmessungen berechneten Oberflächen und das Mikroporenvolumen von C-Aerogelen, die bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurden.

Glühtemperatur (°C)	800	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
S_{BET} (m ² /g)	660	719	458	305	166	132	118	119
S_{ext} (m ² /g)	96	94	99	98	102	106	104	110
V_{μ} (cm ³ /g)	0,226	0,247	0,151	0,090	0,032	0,017	0,011	0,009
S_{μ} (m ² /g)	564	625	359	207	64	26	14	9

(U)SAXS-Messungen

An der Aerogel-Serie mit unterschiedlichen Glühtemperaturen wurden Small Ange X-ray Scattering (SAXS) und Ultra Small Ange X-ray Scattering (USAXS) Messungen durchgeführt. In Abbildung 4.5 sind die zusammengesetzten USAXS und SAXS Streukurven dieser Probenserie aufgetragen.

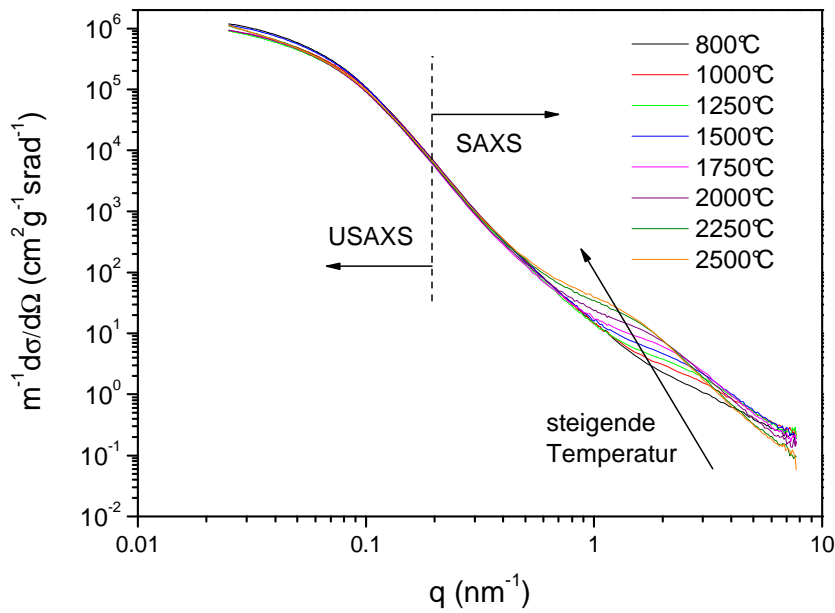


Abbildung 4.5: Zusammengeführte USAXS und SAXS Streukurven einer Serie von C-Aerogelen, die unterschiedlichen Glühtemperaturen ausgesetzt waren.

Aus der Krümmung der Streukurven im Bereich von etwa $0,02\text{nm}^{-1} < q < 0,1\text{nm}^{-1}$ (Guinier-Region), kann die Größe der Primärpartikel $D_{\text{Part/Guinier}}$ des Aerogelgerüsts bestimmt werden (Kap. 3.2.1.7). Die Streukurven wurden gemäß Gleichung (41) angefitet. Aus den so erhaltenen Gyrationradien wurden gemäß Gleichung (42) die Partikelradien und daraus schließlich die mittleren Partikeldurchmesser bestimmt. Aus der Streukurvenschulter im Bereich größerer q -Werte ($q > 0,5\text{nm}^{-1}$) wurde die Größe der Unterstruktur der Primärpartikel D_{micro} bestimmt. Zur besseren Beurteilung des Fitbereichs der einzelnen Streukurven wurden die Messdaten mit q^2 multipliziert und gegen q aufgetragen. Abbildung 4.6 zeigt die so erhaltenen Streukurven mit der Glühtemperatur als Parameter. Aus dem Fit der Daten nach Gleichung (47) erhält man mit Gleichung (48) den Radius R_{micro} und daraus schließlich den Durchmesser D_{micro} der Mikrostrukturen.

In Tabelle 6 sind die aus den (U)SAXS-Messkurven gewonnenen Strukturgrößen dieser Probenserie zusammengestellt. Während die Partikelgröße im Wesentlichen unabhängig von der Glühtemperatur ist, nimmt die Größe der Mikrostrukturen stark und systematisch mit der Glühtemperatur zu.

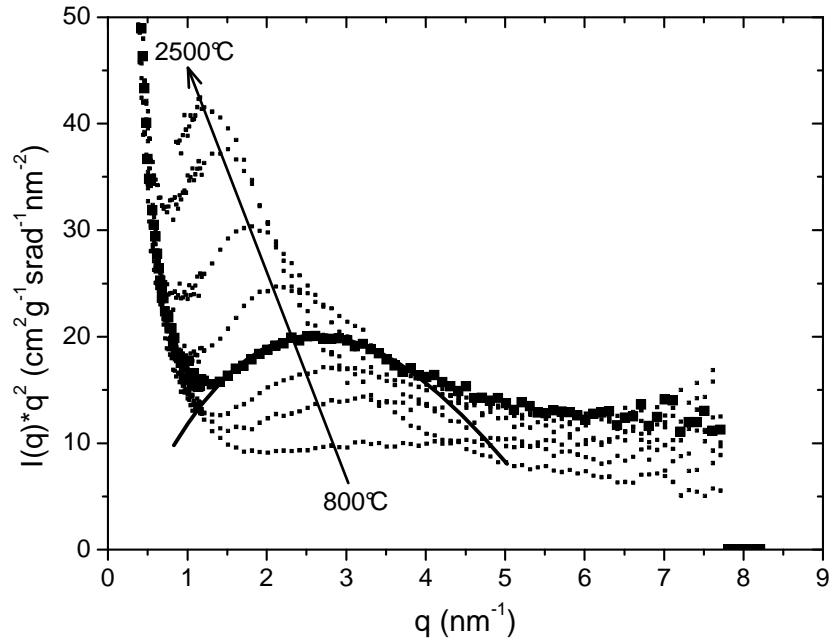


Abbildung 4.6: Mit q^2 gewichtete SAXS-Streukurven von C-Aerogelen, die bei Temperaturen zwischen 800°C und 2500°C geblüht wurden. Exemplarisch ist ein Fit der Messkurve für die 1500°C -Probe gemäß Gleichung (47) eingezeichnet.

Tabelle 6: Die aus SAXS und USAXS-Messungen bestimmten Strukturgrößen einer Serie von Kohlenstoff Aerogelen, die bei unterschiedlichen Temperaturen T_{Gl} geblüht wurden.

Glühtemperatur ($^\circ\text{C}$)	800	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
$D_{\text{Part/Guinier}}$ (nm)	77 ± 6	72 ± 6	74 ± 6	76 ± 6	75 ± 6	75 ± 6	78 ± 6	79 ± 6
D_{micro} (nm)	$0,82 \pm 0,07$	$0,94 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,08$	$1,14 \pm 0,09$	$1,40 \pm 0,11$	$1,80 \pm 0,14$	$2,38 \pm 0,19$	$2,58 \pm 0,21$

Raman-Messungen

Um die in-plane Mikrokristallitgröße L_a in Abhängigkeit der Glühtemperatur genauer zu untersuchen, wurden an dieser Probenserie Ramanmessungen durchgeführt.

In Abbildung 4.7 sind die Raman-Spektren der C-Aerogele zusammengestellt; die Messkurven wurden zur besseren Übersicht entlang der Ordinate verschoben. Alle Spektren zeigen zwei ausgeprägte Peaks bei Wellenzahlen von etwa 1360cm^{-1} und 1580cm^{-1} . Wobei insbesondere der 1360 -Peak systematisch mit steigender Glühtemperatur schmaler und im Verhältnis zum 1580 -Peak ausgeprägter wird.

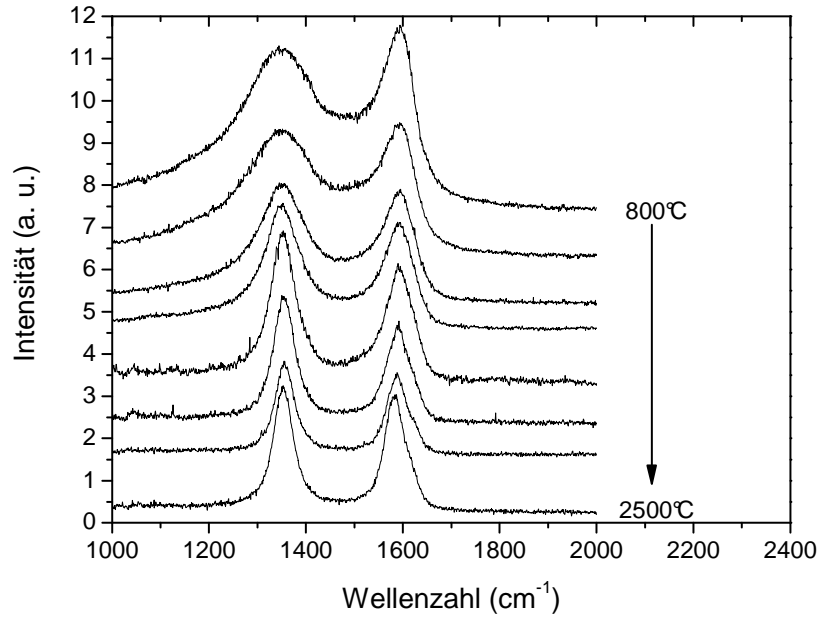


Abbildung 4.7: Raman-Spektren von C-Aerogelen mit Behandlungstemperaturen im Bereich von 800°C bis 2500°C.

Die Auswertung der Messkurven nach der in Kap. 3.2.1.5 beschriebenen Methode liefert die in Tabelle 7 zusammengestellten Fitparameter und die gemäß Gleichung (24) bestimmte mittlere in-Plane Mikrokristallgröße L_a . Die Werte nehmen im Wesentlichen stetig mit der Glühtemperatur von 28 (800°C) auf 47 Å bei einer Glühtemperatur von 2500°C zu.

Tabelle 7: Zusammenstellung der Fitparameter aus den Raman-Messungen und der daraus berechneten mittleren Mikrokristallgröße L_a von C-Aerogelen mit unterschiedlichen Glühtemperaturen T_G .

T_G (°C)	ω_{1360} (cm ⁻¹)	Γ_{1360} (cm ⁻¹)	$1/q_{1360}$	ω_{1582} (cm ⁻¹)	Γ_{1582} (cm ⁻¹)	$1/q_{1582}$	I_{1360}	I_{1582}	L_a (Å)
800	1350	200	-0,06	1596	90	-0,13	1003,7	635,3	28 ± 2
1000	1354	180	-0,06	1599	90	-0,17	705,5	517,7	32 ± 2
1250	1354	125	-0,06	1598	90	-0,14	488,5	420,4	38 ± 2
1500	1354	92	-0,06	1600	77	-0,17	382,5	381,3	44 ± 3
1750	1355	60	-0,06	1599	67	-0,11	323,9	329,4	45 ± 3
2000	1358	50	-0,06	1597	50	-0,10	233,3	226,7	43 ± 3
2250	1359	45	-0,07	1592	51	-0,07	156,8	171,8	48 ± 3
2500	1355	46	-0,05	1588	52	-0,06	224,3	240,7	47 ± 3

XRD-Messungen

Zur Bestimmung der Mikrokristallitausdehnung L_c senkrecht zu den Graphenschichten wurden XRD-Messungen an den C-Aerogelen, die bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurden, durchgeführt. In Abbildung 4.8 a) ist exemplarisch ein Röntgendiffraktogramm eines Aerogels dieser Probenserie (Glühtemperatur = 1750°C) im Winkelbereich $12,5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ gezeigt. Von den Originaldaten wurde zunächst ein als linear angenommener Untergrund der amorphen Anteile des Kohlenstoffs abgezogen (gestrichelte Linie). Danach wurden die Daten mit einem Gaußprofil angefittet (Abbildung 4.8 b). Aus den Fitparametern wurden die Halbwertsbreiten Γ_{Probe} und die Peakpositionen 2θ bestimmt. Die gefitteten Halbwertsbreiten wurden gemäß Glg. (23) mit der apparatebedingten Halbwertsbreite korrigiert, bevor nach Glg. (22) die Mikrokristallitgröße L_c berechnet wurde.

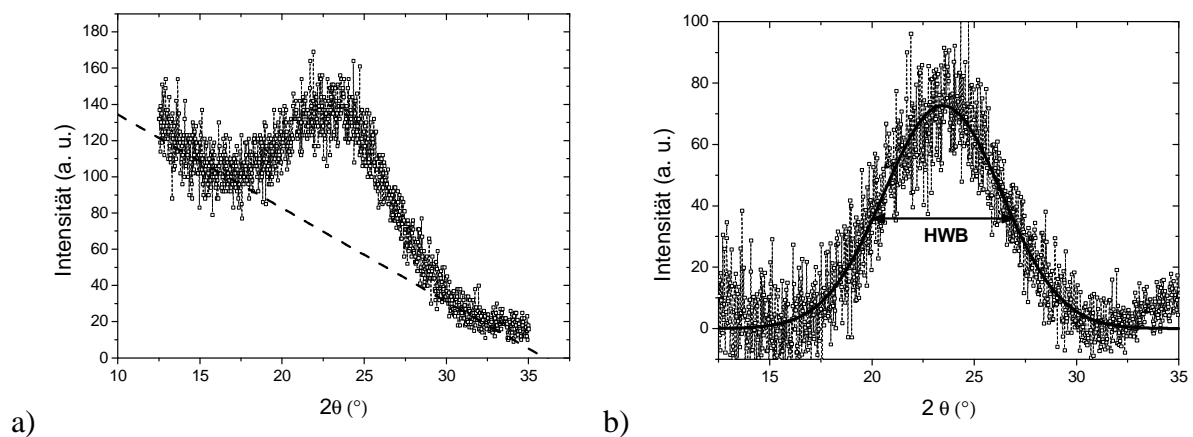


Abbildung 4.8: a) XRD-Messwerte eines C-Aerogels (Pyrolysetemperatur = 1750°C) im Winkelbereich des d_{002} -Peaks; gestrichelt angedeutet ist der Untergrund. b) Bestimmung der Peakposition und der Halbwertsbreite (HWB) über Anpassung eines Gaußprofils (nach Abzug des Untergrunds).

Desweiteren wurde aus der Peakposition gemäß Glg. (21) der Netzebenenabstand d_{002} bestimmt. Die Fitparameter und die daraus berechneten Größen sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Das bei 800°C pyrolysierte C-Aerogel aus dieser Probenserie stand für diese Meßmethode nicht zur Verfügung. Die Daten zeigen einen monotonen Anstieg der Mikrokristallitgröße L_c , der nahezu zu einer Verdopplung des Wertes bei einer Glühtemperatur von 2500°C gegenüber 1000°C führt.

Tabelle 8: Zusammenstellung der Fitparameter aus den XRD-Messungen und die daraus berechneten Netzebenenabständen d_{002} und Mikrokristallitgrößen L_c von C-Aerogelen in Abhängigkeit der Glüh­temperatur T_G .

T_G (°C)	Peakposition 2θ (°)	HWB Γ_{Probe} (°)	d_{002} (Å)	L_c (Å)
1000	$22,40 \pm 0,10$	$8,12 \pm 0,20$	$3,965 \pm 0,016$	$10,5 \pm 0,5$
1250	$22,13 \pm 0,07$	$7,75 \pm 0,14$	$4,012 \pm 0,012$	$11,0 \pm 0,6$
1500	$22,85 \pm 0,07$	$7,45 \pm 0,15$	$3,887 \pm 0,012$	$11,5 \pm 0,6$
1750	$24,85 \pm 0,03$	$6,78 \pm 0,14$	$3,579 \pm 0,005$	$12,8 \pm 0,6$
2000	$24,27 \pm 0,03$	$6,08 \pm 0,10$	$3,663 \pm 0,005$	$14,3 \pm 0,7$
2250	$24,85 \pm 0,03$	$5,07 \pm 0,08$	$3,579 \pm 0,005$	$17,5 \pm 0,9$
2500	$24,85 \pm 0,03$	$4,92 \pm 0,06$	$3,579 \pm 0,005$	$18,0 \pm 0,9$

Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Um die elektrische Leitfähigkeit der C-Aerogele, die bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurden, zu bestimmen, wurden die spezifischen elektrischen Widerstände mit einer 4-Pol Anordnung gemessen. Daraus wurde gemäß Gleichung (56) die elektrische Leitfähigkeit berechnet. Die Widerstandsmessungen wurden für jede Probe an drei verschiedenen Stellen durchgeführt, um über eventuelle lokale Inhomogenitäten des porösen Materials und den damit verbundenen Abweichungen des elektrischen Widerstandes mitteln zu können. Der Abstand der Messspitzen der 4-Pol Anordnung betrug 4,0 mm. Abbildung 4.9 zeigt die ermittelte elektrische Leitfähigkeit der C-Aerogele in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur. Der Graph zeigt für Temperaturen bis 1200 °C eine drastische Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, für höhere Glüh­temperaturen steigt die Leitfähigkeit nur noch moderat. Detaillierte Angaben zu den Daten aus denen die Werte ermittelt wurden, sind in Tabelle 18 im Anhang A3 zu finden (für diese Messung stand kein Probenmaterial der 800°C-Probe aus dieser Serie zur Verfügung).

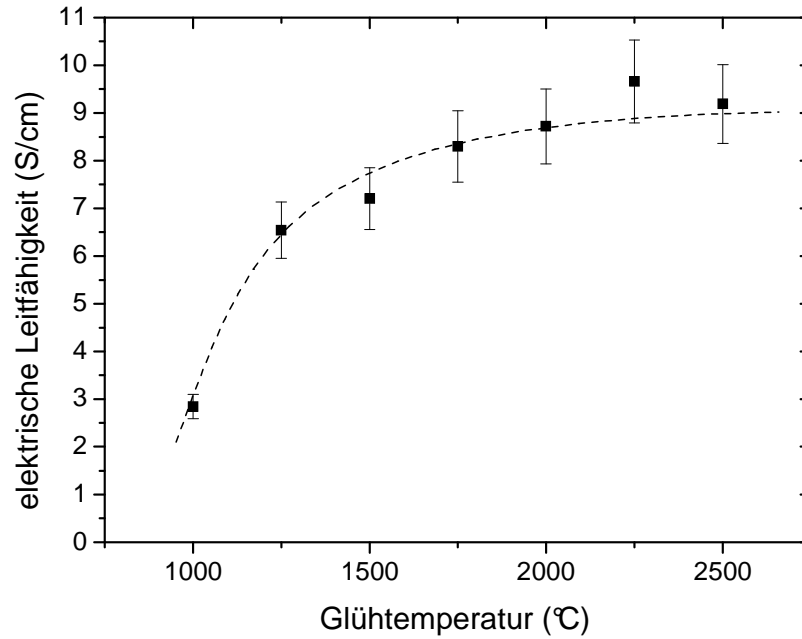


Abbildung 4.9: Elektrische Leitfähigkeit von C-Aerogelen in Abhängigkeit von der Glühtemperatur; die gestrichelte Linie ist eine Trendlinie zur besseren Orientierung (guide to the eye).

Messung der Schallausbreitungsgeschwindigkeit

Die Messung der Schallausbreitungsgeschwindigkeit in C-Aerogelen als Funktion der Glühtemperatur wurde mit der in Kapitel 3.2.3.1 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt, die Schallausbreitungsgeschwindigkeit der Proben als Funktion der Glühtemperatur in Abbildung 4.10 aufgetragen.

Tabelle 9: Schallausbreitungsgeschwindigkeit v einer Serie von C-Aerogelen, die aus demselben organischen Precursor ($R/C = 2000$; $M = 30$) hergestellt wurden, als Funktion der Glühtemperatur T_{Gl} .

T_G (°C)	800	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
Länge l (mm)	10,3	15,3	12,6	9,8	17,2	16,8	16,2	9,8
Laufzeit Δt (μ s)	17,1	22,0	16,9	13,7	23,3	23,4	22,0	13,4
v (m/s)	602 ± 24	695 ± 28	746 ± 30	715 ± 29	738 ± 29	717 ± 29	736 ± 29	731 ± 29

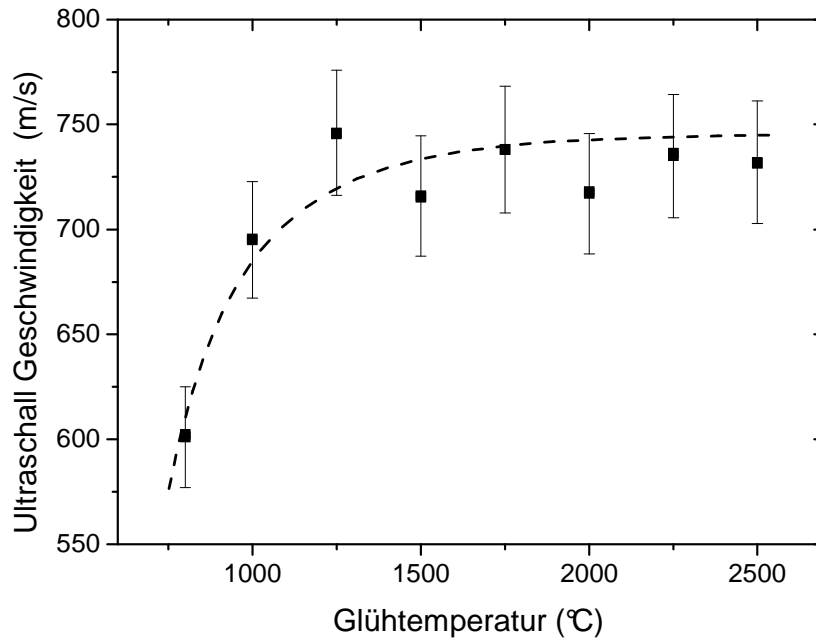


Abbildung 4.10: Schallgeschwindigkeit in C-Aerogelen die bei unterschiedlichen Glühtemperaturen behandelt wurden. Die gestrichelte Linie ist eine Trendlinie (guide to the eye). Der Nullpunkt ist unterdrückt.

Die Schallausbreitungsgeschwindigkeit steigt von ca. 600 m/s für eine bei 800°C pyrolysierte Probe bis auf ca. 740 m/s für eine bei 1250°C geglühte Probe. Höhere Behandlungstemperaturen bewirken im Rahmen der Messunsicherheit keinen weiteren Anstieg der Schallgeschwindigkeit im Aerogel.

Unter Vernachlässigung des Elektronenbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit, d. h. unter der Annahme, dass der Wärmetransport ausschließlich durch Phononen verursacht wird, kann gemäß den Gleichungen (3) und (49) aus der gemessenen Temperaturleitfähigkeit a zusammen mit der Schallausbreitungsgeschwindigkeit v auf die mittlere freie Weglänge der Phononen gemäß $l_{ph} = 3a/v$ geschlossen werden. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Die aus der Schallgeschwindigkeit und der Temperaturleitfähigkeit berechnete mittlere freie Weglänge der Phononen l_{ph} in C-Aerogelen in Abhängigkeit der Glühtemperatur T_{Gl} .

T_G (°C)	800	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
l_{ph} (Å)	6,3 ±0,4	8,9 ±0,5	12,3 ±0,7	17,4 ±1,0	21,8 ±1,3	30,3 ±1,8	37,8 ±2,3	40,6 ±2,4

4.1.5 Faser-verstärkte C-Aerogele

Um im Hinblick auf eine technische Anwendung eine ausreichende mechanische Stabilität des Dämmmaterials gewährleisten zu können, wurden in dieser Arbeit auch Versuchsreihen zu Faser-verstärkten Aerogelen durchgeführt. Eine Möglichkeit der Faserintegration besteht

zu Beginn der Aerogelsynthese; dabei werden die Fasern bereits in die Eduktlösung des Aerogels eingebracht. Dabei hat sich gezeigt, dass der Gelierprozess durch die verwendete Faserart beeinflusst werden kann. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.11 zeigen qualitativ die Auswirkungen des Kontakts der Fasern mit der Eduktlösung auf die sich bildende Aerogelmorphologie; gezeigt sind jeweils Ausschnitte aus dem Komposit, in denen keine Faser direkt zu sehen sind. Alle drei Proben wurden aus derselben Eduktlösung (R/C -Verhältnis = 1500; $M = 30$) und derselben Prozesssequenz synthetisiert. Abbildung 4.11 a) zeigt das Referenzmaterial, synthetisiert ohne Fasern, Abb. b) die Aerogelmorphologie eines Komposits mit Kohlefasern (K73, Dichte $\approx 100 \text{ kg/m}^3$, Fa. Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Gießen) und Abb. c) die Aerogelmorphologie eines Komposits hergestellt mit Zellwollfasern (Dichte $\approx 170 \text{ kg/m}^3$, Fa. Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Gießen). Um anhand der Mikroskopaufnahmen Partikelgrößen in den Abb. a) und b) zu bestimmen, ist die Auflösung nicht ausreichend. Der Vergleich zeigt jedoch, dass die Kohlefasern des K73-Filzes im Gegensatz zu den Zellwollfasern den Sol-Gel-Prozess nicht bzw. nur unwesentlich beeinflussen.

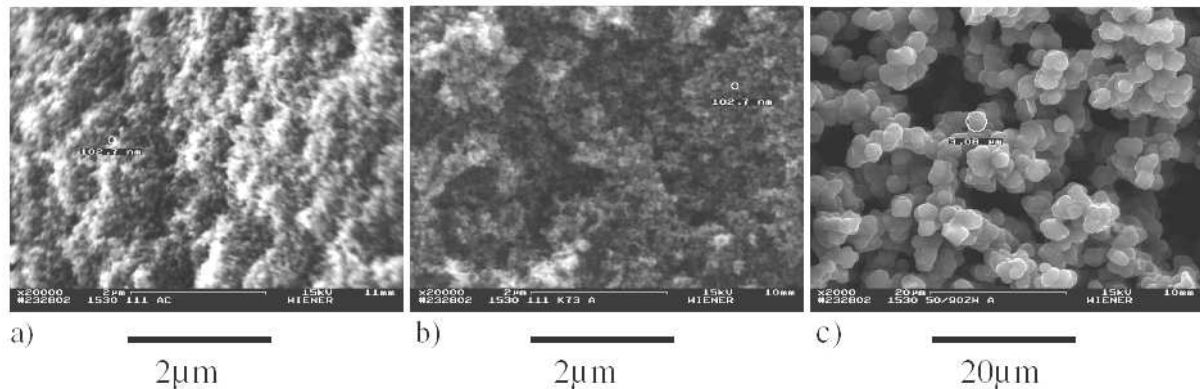


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen eines Referenzaerogels synthetisiert ohne Fasern (a), eines Aerogelkomposits mit Kohlefasern (b) und eines Komposits mit Zellwollfasern (c). In den Aufnahmen ist jeweils ein Ausschnitt der Probe gezeigt, in dem sich keine Fasern befinden. Alle drei Proben entstammen derselben Eduktlösung.

Eine Alternative zur Integration von Fasern im Volumen eines Aerogelkörper stellt das Aufbringen einer Faserschicht auf die äußere Oberfläche des Aerogels dar. Dazu wurde zunächst eine Platte als Aerogelmonolith ($R/C = 2000$; $M = 30$) synthetisiert und vor der Pyrolyse mit einem Phenolharzgetränktem PAN-Vlies durch Heisspressen kaschirt. Die Schwierigkeit bei der Aerogelkaschierung besteht in der Wahl einer geeigneten Presstemperatur. Bei Erwärmung wird das Phenolharz zunächst dünnflüssig, bevor die einsetzende Polymerisation die Zähigkeit erhöht. Bei zu niedriger Prozessstemperatur wird das zunächst dünnflüssige Phenolharz durch die Kapillarkraft in die Poren des Aerogels gesogen, bevor die Polymerisation und damit der eigentliche Verbund zwischen Aerogeloberfläche und Fasern stattfinden. Dabei geht die gewünschte Porosität des Aerogels verloren und die Haftung der Fasern ist unzureichend. Bei zu hoher Prozessstemperatur reagiert das Phenolharz bereits vor dem Eindringen in die Oberflächenschicht des Aerogels und es findet ebenfalls

kein ausreichender Verbund der Materialien statt. In Abbildung 4.12 kann man an Hand eines Schnitts durch eine kaschierte Probe erkennen, dass durch die gewählte Presstemperatur von 210 °C und Pressdauer von 6 min das Phenolharz ca. 250 µm in die Aerogelplatte eindringt. Die aufkaschierte Faserschicht ist etwa 450 µm dick.

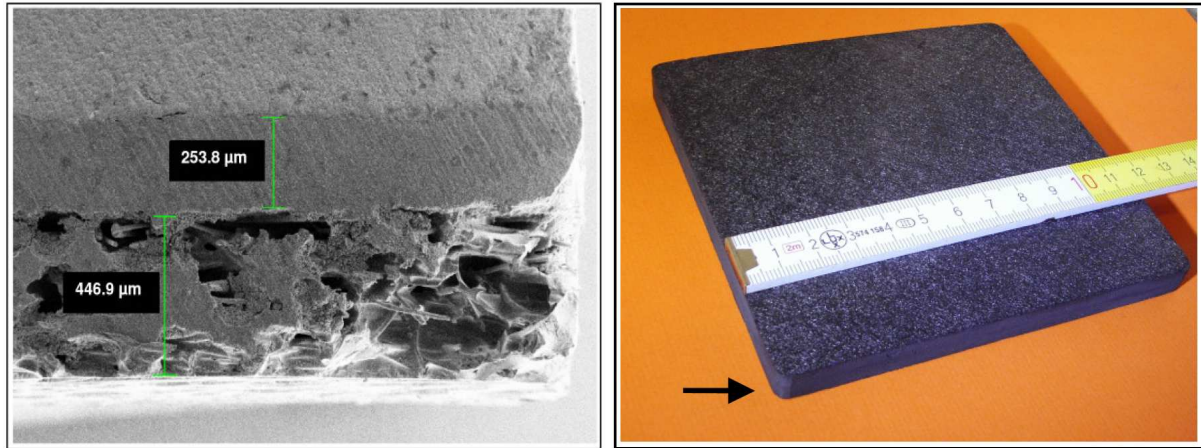


Abbildung 4.12: Links: Mikroskopaufnahme einer Ecke einer kaschierten Aerogelplatte. Im oberen Bereich ist der Aerogelmonolith, in der Mitte der Eindringbereich des Phenolharzes in das Aerogel (Dicke ca. 250 µm) und im unteren Bereich die aufgebrachte Phenol/Faserschicht zu sehen. Rechts: Gesamtansicht der Platte der Größe (12 x 12 x 1,2) cm³ (Pfeil: Mikroskopierte Ecke).

4.2 Thermische Eigenschaften

4.2.1 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität eines C-Aerogels ($R/C = 3000$; $M = 30$; $T_{Gl} = 1700^{\circ}\text{C}$; Dichte = $0,275 \text{ g/cm}^3$) wurde viermal im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1500°C gemäß der in Kap. 3.2.2.4 beschriebenen Methode gemessen. Die Heizrate während der Messung betrug 10 K/min . Der verwendete Proben Tiegel bestand aus einem Platingehäuse mit Al_2O_3 -Einsatz. Um möglichst viel Probenmasse in den Messtiegel einzubringen, wurde ein Pressling (Durchmesser = 5 mm ; Höhe $\approx 1 \text{ mm}$) aus gemörserten Aerogelmaterial angefertigt. In Abbildung 4.13 sind die Messwerte in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es wurde eine Probe gewählt, deren Pyrolysetemperatur über der höchsten Messtemperatur lag, damit Phasenumwandlungen (vgl. Kap. 4.1.4) und dadurch bedingte Messfehler durch die Messung ausgeschlossen werden konnten. Trotzdem streuen die Messwerte ab Temperaturen von etwa 900 bis 1000 K relativ stark, da den Werten der Wärmekapazität massenspezifische Reaktionswärmen überlagert sind. Die Messungen wurden durch die relativ kleine

Probenmasse ($m \approx 8 \text{ mg}$) – begrenzt durch die Tiegelgröße der Apparatur – erschwert. Nach den ersten Messungen wurde die Apparatur jeweils geöffnet und die Probenmasse bestimmt (Messpunkte \square). Nach jeder Messung wurde ein Massenverlust von ca. 3-4 % ermittelt. Die letzte Messung wurde durchgeführt, ohne die Apparatur nach der dritten Messung zu öffnen (Messpunkte \square).

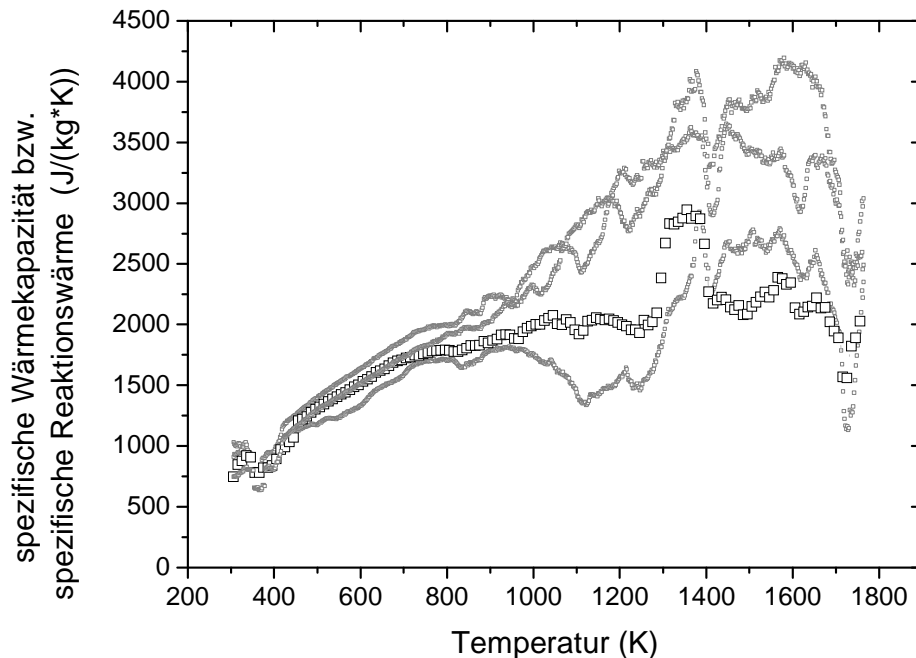


Abbildung 4.13: Vier Messungen der von einem C-Aerogel (Glühtemperatur = 1700°C) aufgenommenen bzw. abgegebenen spezifischen Wärme in Abhängigkeit der Temperatur (\square und \square). Vor der vierten Messung (\square) wurde die Apparatur nicht geöffnet und belüftet.

4.2.2 Festkörperwärmtransport

Einfluss der Dichte auf die Temperaturleitfähigkeit

Für eine Reihe von C-Aerogelen mit unterschiedlicher Dichte wurde die Temperaturleitfähigkeit a gemäß der in Kap. 3.2.2.1 beschriebenen Laser-Flash-Methode gemessen. Die Messungen der Temperaturleitfähigkeit fanden bei 300°C unter Vakuum ($p < 3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) statt. So wird einerseits die Wärmeleitung durch das Gas in den Poren unterdrückt und andererseits ist gewährleistet, dass die Messwerte nicht durch adsorbierte Wasser- oder Gasmoleküle auf der Porenoberfläche und einem damit verbundenen zusätzlichen Wärmtransport verfälscht werden (vgl. Kap. 2.2.5). Zusammen mit der Probendichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c_p kann dann mit der gemessenen Temperaturleitfähigkeit gemäß Gleichung (49) die jeweilige Wärmeleitfähigkeit berechnet werden.

Die vermessenen Aerogele unterscheiden sich sowohl in ihrem R/C - als auch in ihrem Massenverhältnis. Es besteht also kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Probendichte und der Morphologie. Die Pyrolysetemperatur betrug für alle Aerogele dieser

Messreihe 800°C. Die Syntheseparameter der Proben und die Messdaten sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11: Zusammenstellung der gemessenen Temperaturleitfähigkeiten von C-Aerogelen, synthetisiert mit verschiedenen R/C- und Massenverhältnissen M und daraus resultierender Dichtevariation ($T = 300^\circ\text{C}$; $p < 10^{-2}$ mbar).

Probe		Dichte $\rho(\text{kg/m}^3)$	Temperaturleitfähigkeit a (mm^2/s)
R/C	M		
2000	25	225	0,053
3000	30	305	0,107
2000	30	320	0,126
1500	30	344	0,148
1000	35	404	0,262
1000	45	635	0,409

Einfluss der Glühtemperatur auf die Temperaturleitfähigkeit

Die bei unterschiedlichen Temperaturen geblühten C-Aerogele (s. Kap. 4.1.4) wurden bezüglich ihrer Temperaturleitfähigkeit a vermessen. Die zugehörigen Laser-Flash Messungen wurden bei einer Temperatur von 300°C und einem Restgasdruck von $p < 3 \cdot 10^{-2}$ mbar durchgeführt, um mögliche Beiträge zum Wärmetransport, bedingt durch das Gas in den Poren und evtl. adsorbierte Wassermoleküle auszuschließen. Die gemessenen Temperaturleitfähigkeiten sind in Abbildung 4.14 als Funktion der Glühtemperatur dargestellt. Die Messwerte sind explizit in Tabelle 20 im Anhang A3 zusammengestellt.

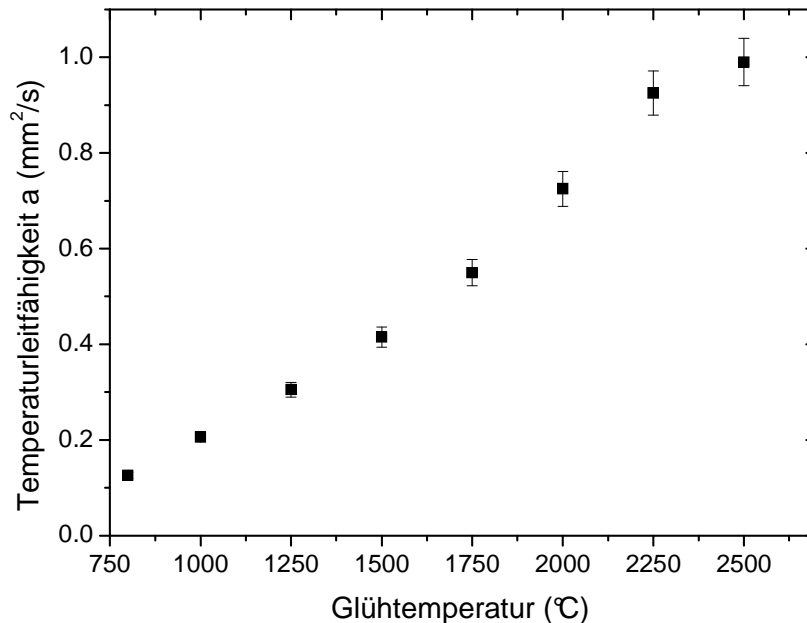


Abbildung 4.14: Gemessene Temperaturleitfähigkeiten von evakuierten C-Aerogelen in Abhängigkeit der Glühtemperatur bei einer Temperatur von 300°C.

4.2.3 Wärmetransport über die Gasphase

Um den Gasbeitrag in den Poren von Aerogelen zum Wärmetransport zu ermitteln, wurden verschiedene Messreihen an der Laser-Flash Apparatur durchgeführt. Einerseits wurden die Temperaturleitfähigkeiten in Abhängigkeit des Gasdruckes bei einer konstanten Temperatur bestimmt, andererseits wurden temperaturabhängige Messungen im evakuierten Zustand und unter Gasatmosphäre durchgeführt.

Die gasdruckabhängigen Messungen wurden in der evakuierbaren Ofenkammer der Laser-Flash Apparatur durchgeführt, wobei vom Vakuum beginnend über ein Nadelventil Stickstoffgas bis zum gewünschten Druck in die Kammer geleitet wurde. Danach wurde das Ventil geschlossen und die Laser-Flash Messung gestartet. So konnten Messungen sukzessive im Druckbereich von etwa 0,05 bis 1000 mbar durchgeführt werden.

Um die Auswirkung der Morphologie des Aerogels auf die Gaswärmeleitfähigkeit zu untersuchen, wurden zwei Aerogele mit mittleren Porengrößen von 93 nm bzw. 644 nm dieser Messprozedur unterzogen. Die Porengrößen der Aerogele wurden aus den Daten von Stickstoffsorptionsmessungen gemäß Gleichungen (31) bis (33) gewonnen. In Tabelle 21 im Anhang A3 sind die dafür relevanten Daten zusammengestellt.

Die Temperaturleitfähigkeiten a der Laser-Flash Messungen in Abhängigkeit des Gasdruckes p beider Aerogel-Proben sind in Abbildung 4.15 aufgetragen. Die Messwerte sind explizit in Tabelle 22 im Anhang A3 zusammengestellt. Beide Messreihen wurden bei einer Temperatur von 23°C durchgeführt.

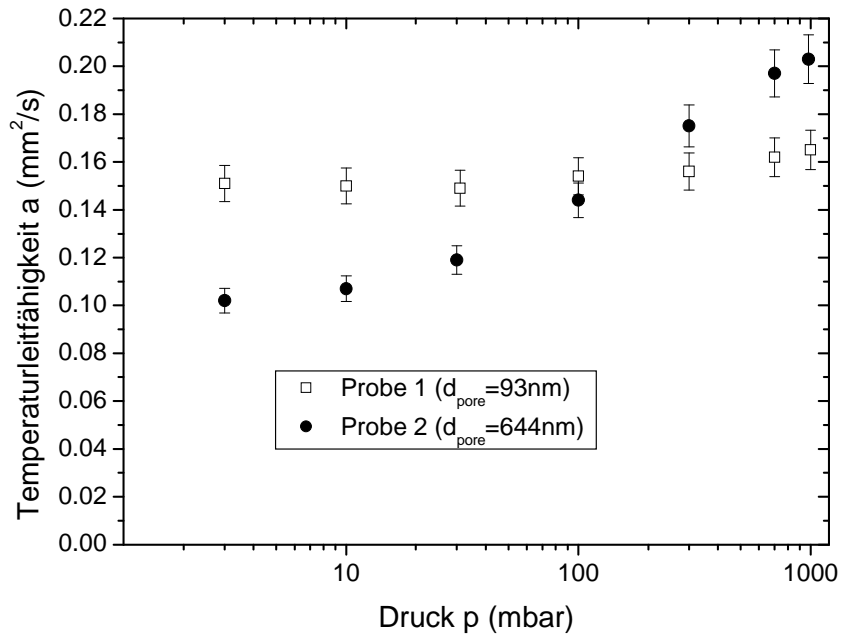


Abbildung 4.15: Temperaturleitfähigkeit für zwei C-Aerogele unterschiedlicher Dichte und Porengröße als Funktion des Gasdrucks (Stickstoff). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 23°C durchgeführt.

Um die Temperaturabhängigkeit der Gaswärmeleitfähigkeit zu bestimmen, wurden an einem C-Aerogel ($R/C = 2000$; $M = 25$) in der Laser-Flash Apparatur Messungen der Temperaturleitfähigkeit im Temperaturbereich von 300 bis etwa 1500°C durchgeführt. Eine Messreihe fand dabei im Vakuum ($p < 5 \cdot 10^{-4}$ mbar) und eine Messreihe unter Argonatmosphäre ($p = 1000$ mbar) statt.

Die Morphologie der vermessenen Probe wurde vorher mit Stickstoff-Sorptionsmessungen charakterisiert. Die mittleren Partikel- und Porendurchmesser wurden aus den Sorptionsdaten gemäß den Gleichungen (31) bis (34) zu 99 nm bzw. 570 nm bestimmt (s. Tabelle 23 im Anhang A3).

Die Parameter und Messwerte der Laser-Flash Messungen und die daraus berechneten Wärmeleitfähigkeiten sind in Tabelle 24 im Anhang A3 zusammengestellt.

In Abbildung 4.16 sind die gemessenen Temperaturleitfähigkeiten dieser Probe als Funktion der Temperatur im Vakuum und unter Argonatmosphäre dargestellt.

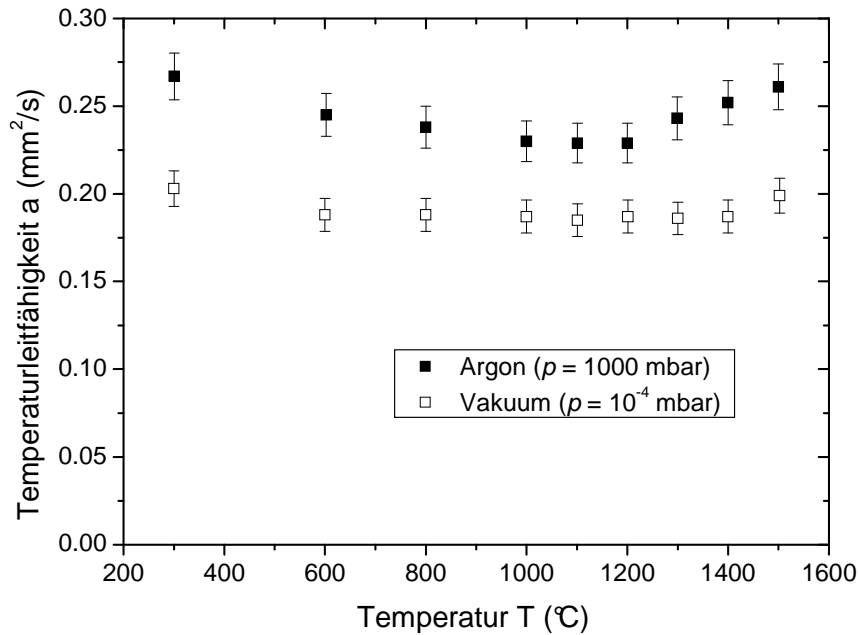


Abbildung 4.16: Temperaturleitfähigkeiten eines C-Aerogels ($R/C = 2000$; $M = 25$; $T_{Gl} = 1800^\circ\text{C}$) im Vakuum (\square) und unter Argonatmosphäre (\blacksquare) als Funktion der Temperatur.

4.2.4 Infrarot-optische (IR) Messungen

Ein C-Aerogel ($R/C = 2000$; $M = 25$; $T_{Gl} = 1800^\circ\text{C}$) wurde nach der in Kap. 3.2.2.3 beschriebenen Methode infrarot-optisch vermessen. Die morphologischen Daten dieser Probe sind mit den Daten in Tabelle 23 (Anhang A3) identisch. Da die Präparation der Aerogelprobe auf einem Klebestreifen leicht zu Abplatzungen führte und sich dadurch die Homogenität der Massenbelegung verschlechterte, wurde die Probe mehrmals präpariert. Die beiden Präparationen mit den wenigsten Fehlstellen wurden vermessen. Dazu wurde die Probe direkt in den Strahlengang des Spektrometers gebracht. Der gerichtet-gerichtete Transmissionsgrad T_{gg} wurde gemäß Gleichung (10) berechnet. Für die Bestimmung der eingestrahnten Intensität I_0 wurde ein Klebestreifen ohne Probenmaterial vermessen. In Abbildung 4.17 sind die Transmissionsspektren T_{gg} der Probe für zwei (identische) Präparationen im Wellenlängenbereich von $1,4 \mu\text{m}$ bis $27,0 \mu\text{m}$ dargestellt. Bei Wellenlängen ab ca. $10 \mu\text{m}$ oszillieren die Messwerte relativ stark bei beiden Präparationen. Diese Oszillationen stammen wahrscheinlich von Mehrfachreflexionen der Infrarotstrahlung in der Klebebandschicht.

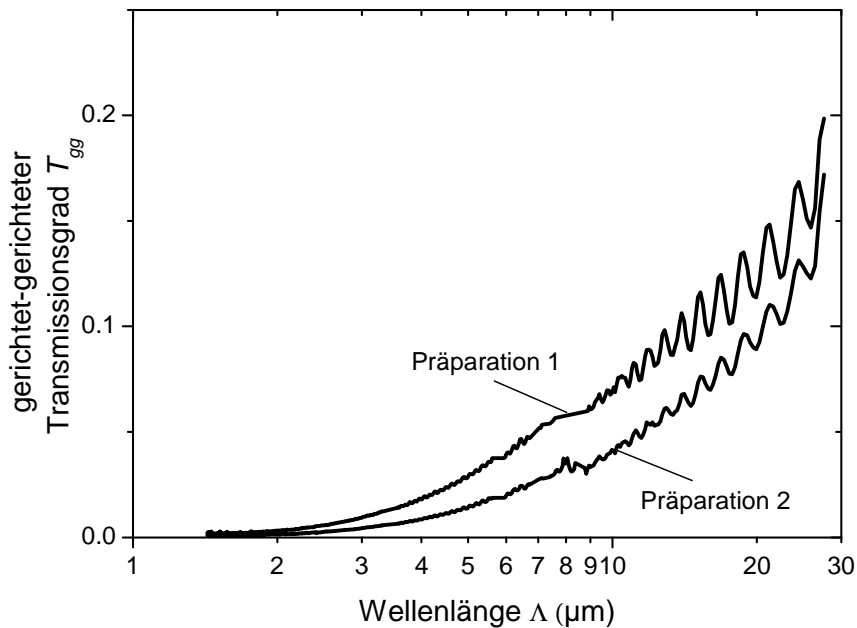


Abbildung 4.17: Gerichtet-gerichteter Transmissionsgrad T_{gg} eines C-Aerogels ($R/C=2000$; $M = 25$; $T_{GI} = 1800$ °C) in Abhängigkeit der Wellenlänge für zwei gleich durchgeführte Probenpräparationen.

Um die Homogenität der beiden vermessenen Schichten zu überprüfen, wurde die Schichtdicke d_{mess} der Proben mit einer Messuhr gemessen und auf Basis der gemessenen Dichte ρ des entsprechenden Monolithen eine theoretische Massenbelegung gemäß $m''_{th} = d_{mess}\rho$ berechnet; dieser Wert wurde schließlich und mit der direkt gemessenen Massenbelegung der Proben $m''_{mess}=m/A$, wobei m die gemessene Masse und A die Probenfläche, verglichen. Die resultierenden Daten sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Die Abweichung der für die präparierte Schicht ermittelten Massenbelegung von der theoretischen Massenbelegung gibt Auskunft über die Qualität der Homogenität der Massenbelegung der vermessenen Probe. Je kleiner die Abweichung, desto homogener die Schicht. Aus den gemessenen Transmissionsspektren T_{gg} wurden gemäß Gleichung (10) die spektralen Extinktionskoeffizienten $e(\lambda)$ berechnet. Dabei wurden die Extinktionswerte außerhalb des Messbereichs ($1,4 \mu\text{m} < \lambda_{mess} < 27,0 \mu\text{m}$) in Anlehnung an Messungen von Carbon Blacks linear extrapoliert [96]. In Abbildung 4.18 a) sind die berechneten spezifischen Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit der Wellenlänge dargestellt. Die aus den spektralen Daten gemäß Gleichung (11) berechneten temperaturabhängigen Werte des Extinktionskoeffizienten $e(T)$ sind in Abbildung 4.18 b) aufgetragen.

Tabelle 12: Massenbelegungen m'' der infrarot-optisch vermessenen Probenschichten für zwei Präparationen des gleichen C-Aerogels ($R/C = 2000$; $M = 25$; $T_{\text{Gl}} = 1800$ °C) und prozentuale relative Abweichung der in der präparierten Schicht ermittelten Massenbelegung von dem theoretisch zu erwartenden Wert.

	d_{mess} (μm)	m''_{mess} (g/m^2)	m''_{th} (g/m^2)	$(m''_{\text{th}} - m''_{\text{mess}} / m''_{\text{th}}) \cdot 100$ (%)
Präparation 1	23,0	5,16	5,18	0,4
Präparation 2	25,0	5,16	5,63	8,3

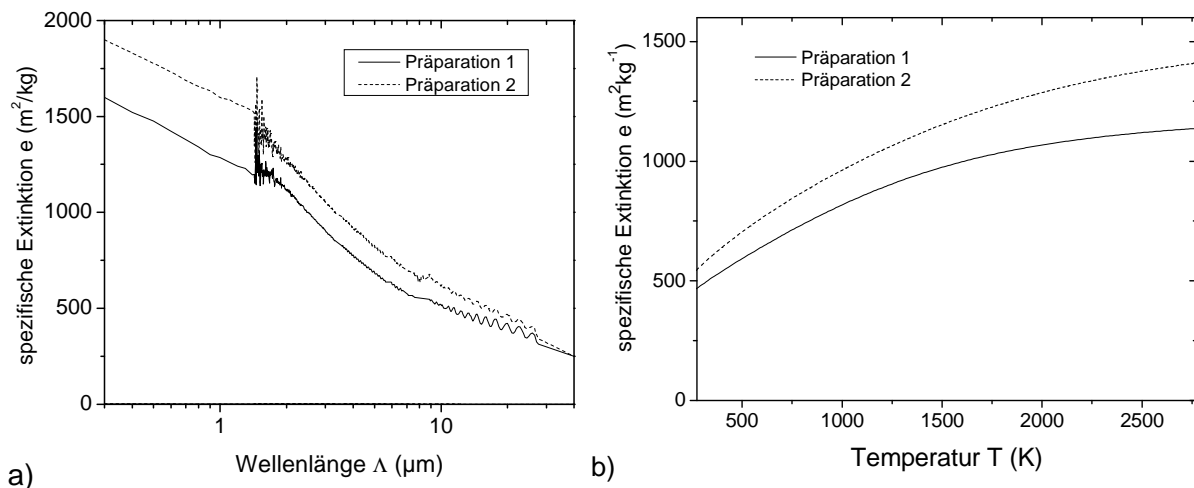


Abbildung 4.18: Massenspezifische Extinktion eines C-Aerogels ($R/C = 2000$; $M = 25$; $T_{\text{Gl}} = 1800$ °C) als Funktion der Wellenlänge (a) bzw. als Funktion der Temperatur (b). Die beiden Kurven stellen jeweils eine unabhängig durchgeführte Präparation derselben Probe dar.

4.2.5 Aerogel-Faser-Komposite

Ein Aerogel-Faser-Komposit ($R/C = 1500$; $M = 30$; Kohlefaserfilz: K73 Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Gießen) wurde zur Ermittlung der thermischen Leitfähigkeit thermographisch vermessen. Da die Fasern als Filzmaterial in das Komposit integriert wurden und die Fasern im Filz nicht isotrop ausgerichtet sind, wurde das Kompositmaterial für zwei unterschiedliche Richtungen thermisch vermessen. In Abbildung 4.19 sind die zugehörigen Thermographieaufnahmen des Kompositmaterials für zwei Vorzugsrichtungen

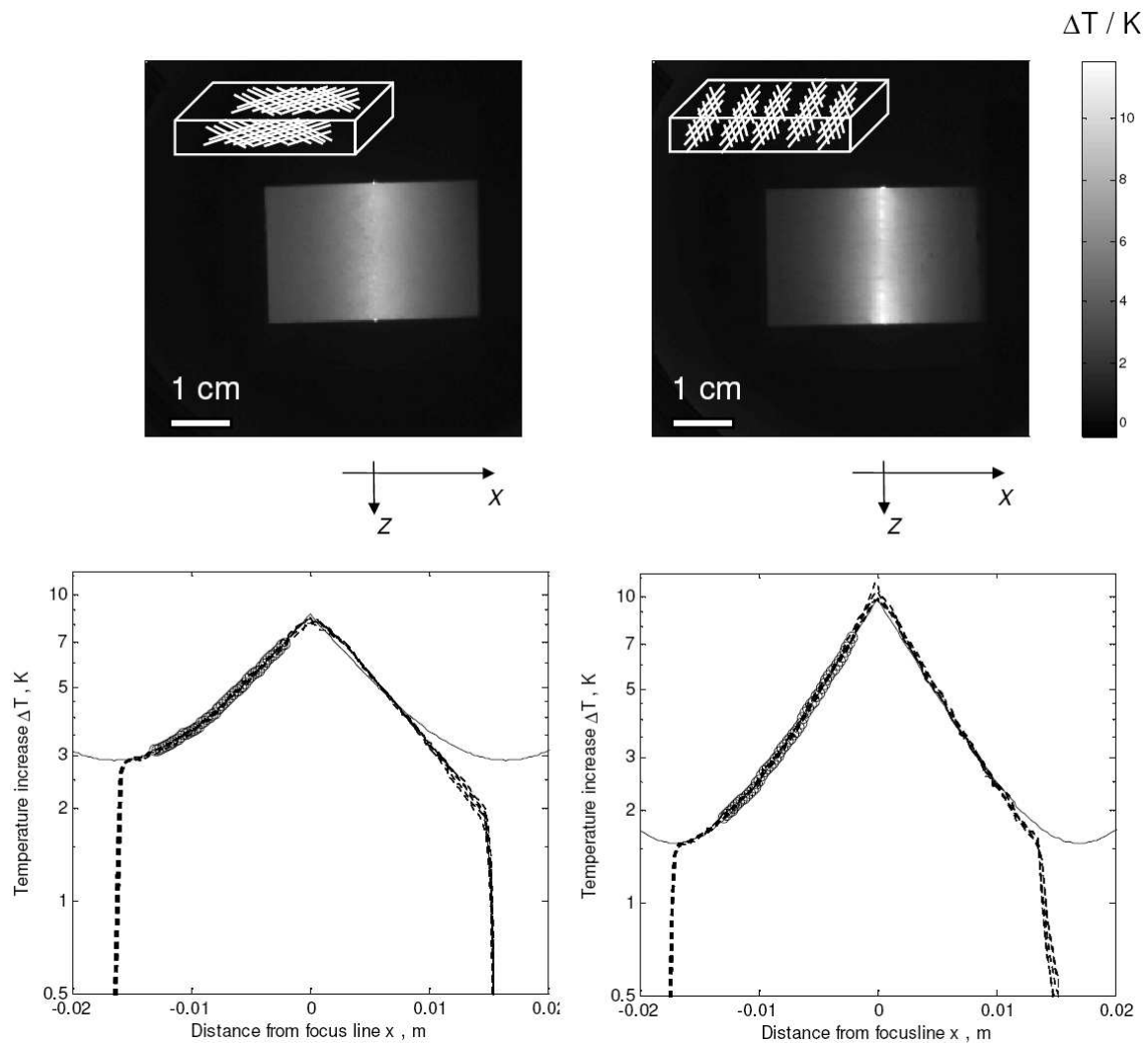


Abbildung 4.19: Oben: Thermographiaufnahmen von C-Aerogel-Faser Kompositen mit Vorzugs-Faserorientierung in Richtung des Wärmestromes, d. h. thermische Anregungslinie senkrecht zur Faservorzugsrichtung (links) und senkrecht zum Wärmestrom (rechts). Die Vorzugs-Faserorientierungen sind schematisch in die Aufnahmen skizziert. Unten: Halblogarithmische Auftragung der aus den Thermographiaufnahmen ermittelten Temperaturhübe als Funktion des Ortes. Einzelmessungen (---), für eine Flanke gemittelte Werte ($\circ\circ$) und nach Glg. (50) gefittete Daten (—) [83].

der Faserorientierung bezüglich des Wärmestromes gezeigt (vgl. die in den Aufnahmen eingesetzten Skizzen). In Abbildung 4.19 links sind die Fasern überwiegend parallel zum Temperaturgradienten und rechts senkrecht zum Temperaturgradienten ausgerichtet. Unter den Thermographiaufnahmen befinden sich die zugehörigen Temperaturhübe ΔT aufgetragen als Funktion des Ortes in halblogarithmischer Darstellung. In den Graphen sind jeweils fünf Einzelmessungen (---), die Mittelwerte aus den Einzelmessungen für eine Flanke ($\circ\circ$) und die gemäß Glg. (50) berechnete Fitkurve (—) eingezeichnet. Aus dem Fit wurde die charakteristische Länge l_0 für den Temperaturabfall ermittelt und daraus gemäß Glg. (51) die Wärmeleitfähigkeit berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Aus den Thermographieaufnahmen ermittelte Wärmeleitfähigkeiten eines C-Aerogel/Kohlefaser-Komposits bei Raumtemperatur für zwei unterschiedliche Vorzugsrichtungen der Faserorientierung bezüglich des Wärmestromes [83].

Gasdruck (mbar)	Orientierung der Fasern bezüglich des Wärmestromes	Wärmeleit- fähigkeit ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Dichte
$\approx 10^{-3}$	parallel	$0,76 \pm 0,05$	$\approx 0,230 \text{ g/cm}^3$ *
$\approx 10^{-3}$	senkrecht	$0,40 \pm 0,03$	$\approx 0,230 \text{ g/cm}^3$ *

* Diese Proben hatten etwa 0,5 mm große Risse (geschätzt) bedingt durch die Schrumpfung des Aerogelmaterials während der Pyrolyse (entgegen der Kohlefasern).

5 Diskussion

5.1 Syntheseparameter

Prozessdauer- und Temperatur

In der Literatur findet man Synthesesequenzen für die Synthese von RF-Nassgelen zwischen drei und elf Tagen bei Temperaturen zwischen 20°C und 90°C [20, 70, 87, 90]. Zur Beschleunigung der Aerogelsynthese, wurden die Parameter des Sol-Gel-Prozesses, d. h. die Dauer und Temperatur, bei der die chemischen Reaktionen stattfinden, gezielt verändert.

Bei einer Probenserie wurde die Eduktlösung ($R/C = 1500$; $M = 30$) unmittelbar nach dem Mischen zwischen 1,5 und 48 h bei einer Temperatur von 90°C prozessiert. Vor der Trocknung der Gele wurde die Porenflüssigkeit gegen Aceton getauscht. Die während der Trocknung auftretende lineare Schrumpfung dieser Probenserie ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Proben weisen lineare Schrumpfungen zwischen 10% und 34% auf, wobei sich die Schrumpfung mit zunehmender Prozesszeit systematisch verringert. Die Proben, deren Prozesszeiten weniger als 6 h betragen, schrumpfen besonders stark (15 bis 34 %). Durch eine Verlängerung der Prozesszeit von 22,5 h auf 48 h verringert sich die lineare Schrumpfung während der Trocknung der Gele nur geringfügig von 11% auf 10%. Die theoretische Dichte ρ_{th} der Proben, die sich ergeben würde, wenn während der Trocknung keine Schrumpfung auftreten würde, ändert sich im Rahmen der Messunsicherheit nicht (vgl. Tabelle 1). Der grösste Teil der Monomere in der Eduktlösung hat bereits nach der kürzesten Prozesszeit von 1,5 h reagiert. Dieses Ergebnis stimmt in etwa mit den Messungen von Pekala et al. [6] an Aerogelproben mit einem signifikant kleineren R/C-Verhältnis ($R/C = 200$) überein. Da auch die externe Oberfläche ab diesem Zeitpunkt nahezu konstant ist (s. Tabelle 1), lässt sich schließen, dass das Partikelwachstum abgeschlossen ist und lediglich die Vernetzung zwischen den Partikeln mit weiterer Reaktionsdauer fortschreitet. Der Grund für die starke Schrumpfung bei kurzen Prozesszeiten muss also in der Vernetzung der Monomere bzw. Cluster oder Partikel untereinander liegen. Durch einen geringen Vernetzungsgrad kann das Gel während der Trocknung den in den Poren auftretenden Kapillarkräften nur bedingt standhalten und schrumpft entsprechend. Diese makroskopische Schrumpfung korreliert mit der mittleren Porengröße d_{pore} . Gemäß der Young-Laplace Gleichung [97] besteht zwischen dem Kapillardruck der Flüssigkeit (und damit die Kraft F_w auf die Kapillarwand) und dem Porenradius r_{pore} eine indirekte Proportionalität $F_w \sim 1/r_{pore}$ (vgl. Abbildung 5.2).

Aus dieser Versuchsreihe kann geschlossen werden, dass zur Synthese von Aerogelen mit einer möglichst hohen Porosität unter den gegebenen Synthesebedingungen die Prozesszeit von einem Tag nicht wesentlich unterschritten werden sollte.

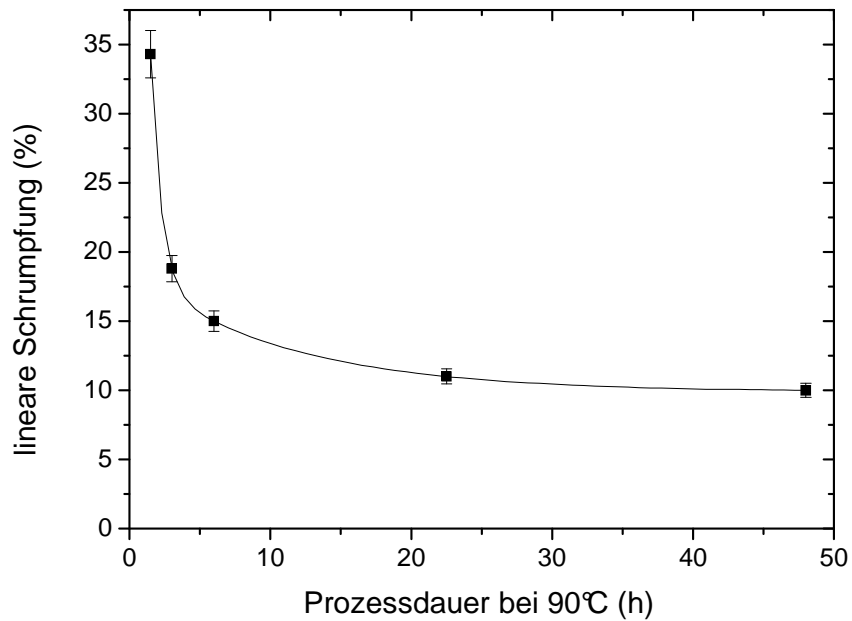


Abbildung 5.1: Lineare Schrumpfung von RF-Gelen (während der Trocknung) in Abhängigkeit von der Prozessdauer bei 90°C (die Eduktlösung wurde unmittelbar nach dem Mischen auf eine Temperatur von 90°C erwärmt).

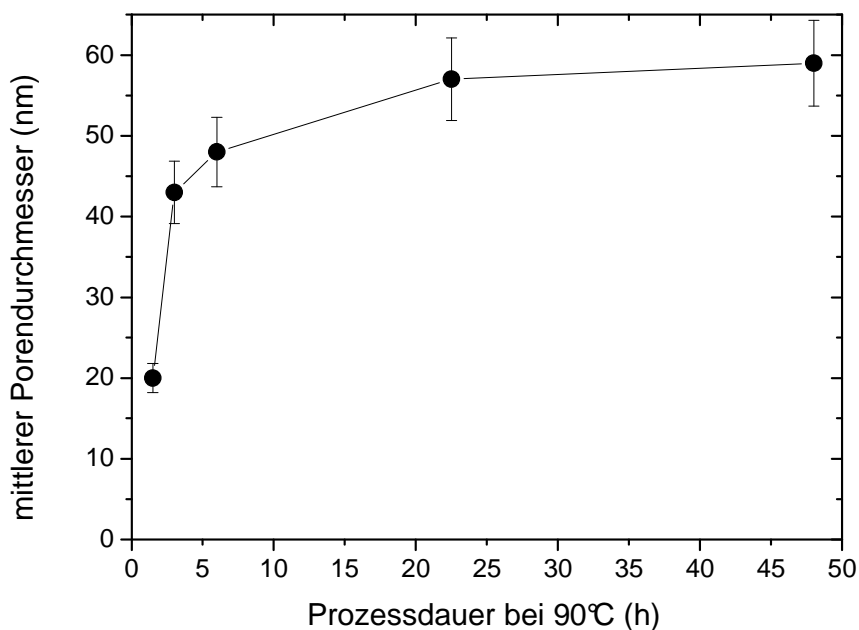


Abbildung 5.2: Mittlere Porendurchmesser von RF-Aerogelen ($R/C = 1500$; $M = 30$), die unterschiedlich lange bei 90°C prozessiert wurden.

Bei Prozesszeiten über mehrere Tage wirken sich veränderte Temperatursequenzen während des Sol-Gel-Prozesses ebenfalls auf die Morphologie der Aerogele aus. In Abbildung 5.3 sind die mittleren Partikel- und Porengrößen einer Aerogelserie in Abhängigkeit der

Prozessesequenz dargestellt. Die Zahlentriplets an der Abszisse beschreiben die Prozessführung in Tagen bei Temperaturen von 22°C, 50°C und 90°C.

Bei allen untersuchten Proben entstehen größere Partikel und Poren, je länger die Prozesszeit dauert. Betrachtet man die Prozessesequenz 0/1/1 (Prozessierung für je einen Tag bei 50°C und 90°C) und 1/0/1 (Prozessierung für je einen Tag bei 22°C und 90°C), also jeweils zwei Tage Prozesszeit, so sieht man, dass insbesondere durch die Reaktionen bei niedriger Temperatur größere Unterstrukturen entstehen. Offenbar lagern sich bei niedrigeren Temperaturen Monomere bevorzugt an bestehende Cluster oder Partikel an und es entstehen (weniger) größere Partikel und Poren. Bei höheren Reaktionstemperaturen verschieben sich die Reaktionsraten für die beteiligten Reaktionsschritte und es bilden sich eher Keime für neue Partikel, damit entstehen (mehr) kleinere Partikel und Poren.

Die Dichte der Aerogele verringert sich von 368 g/cm³ auf 341 g/cm³ bei einer Verlängerung der Prozessesequenz von einem Tag bei 90°C (0/0/1) auf drei Tage mit jeweils einen Tag bei 22°C, 50°C und 90°C (1/1/1) (vgl. Tabelle 2). Diese Verringerung der Dichte ist nach den vorausgegangenen Ergebnissen auf Grund höherer Vernetzung auf eine geringere Schrumpfung während der Trocknung zurückzuführen.

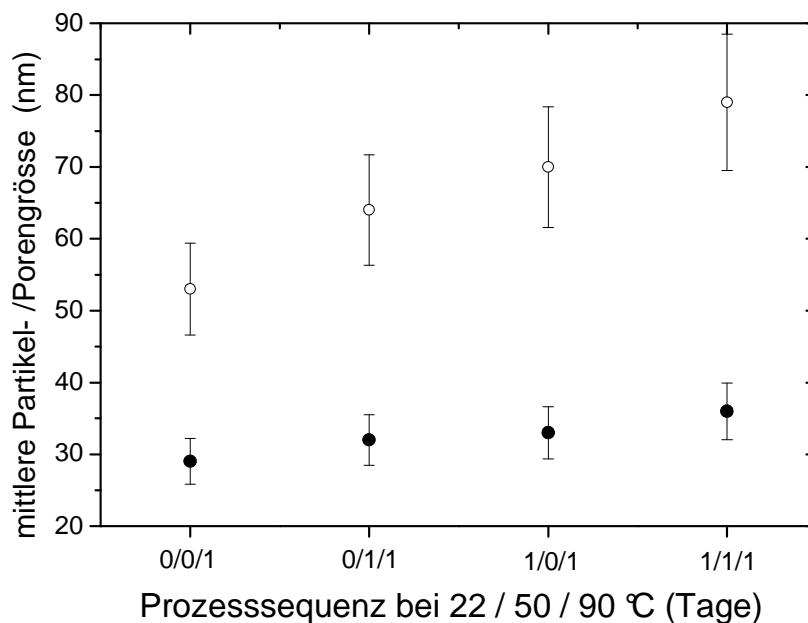


Abbildung 5.3: Die mittlere Partikel- (●) und Porengröße (○) von RF-Aerogelen derselben Eduktlösung ($R/C = 1500$; $M = 30$) in Abhängigkeit des Prozesszyklus (die Zifferntripletts an der Abszisse bezeichnen die Prozesszeit (in Tagen) bei Temperaturen von 22°C, 50°C bzw. 90°C). Der Nullpunkt der Ordinate ist unterdrückt.

Beim Vergleich des Aerogels aus dreitägiger Prozessierung mit dem Aerogel aus eintägiger Prozessierung aber einem R/C -Verhältnis von 2000 findet man fast identische Daten bezüglich der Dichte, Poren- und Partikelgröße (vgl. Probe 4 und 5 in Tabelle 2). D. h. es ist nicht zwingend nötig den Sol-Gel-Prozess über mehrere Tage zu führen, um eine bestimmte Aerogelmorphologie zu synthetisieren. Die Prozessdauer für ein Gel mit einer vorgegebenen Zielstruktur kann somit deutlich gegenüber etablierten Verfahren reduziert werden.

Austausch der Porenflüssigkeit des Nassgels

Die Messungen der Massenänderung während des Austauschs der Porenflüssigkeit des Gels gegen Aceton zeigen für die untersuchten Proben charakteristische Austauschzeiten in Abhängigkeit von der mittleren Porengröße (s. Abbildung 4.1). Die Zeit bis zu einem 90% Austausch τ_{90} beträgt für Proben dieser Geometrie (Zylinder mit Länge ≈ 12 cm; Radius = 8 mm) etwa 6 h, für das Gel mit einer mittleren Porengröße von 1362 nm und etwa 12 h für das Gel mit einer mittleren Porengröße von 39 nm. Da die Flüssigkeitsmoleküle im Fall der Diffusion verglichen mit den Stößen an die Porenwand hauptsächlich untereinander stossen, sollte die unterschiedliche Austauschzeit durch unterschiedliche Umwegfaktoren im Porensystem des Gels bedingt sein und nicht durch die unterschiedliche Porengröße.

Aus den Messwerten lassen sich die entsprechenden Transportdiffusionskoeffizienten D gemäß [98] folgendermaßen abschätzen:

$$D_{\text{exp}} \approx \frac{r^2}{\pi^2 \cdot \tau_C} \quad (57)$$

Dabei ist r der Radius der zylinderförmigen Probe und τ_C die charakteristische Zeit, in der die Konzentration auf $1/e$ des Anfangswertes abgesunken ist. Die Auswertung der Messdaten gemäß Gleichung (57) liefert Werte von $D_{\text{exp}} = 7,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ($d_{\text{pore}} = 39$ nm) und von $D_{\text{exp}} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ($d_{\text{pore}} = 1362$ nm). Die Selbstdiffusions-Koeffizienten der entsprechenden freien Flüssigkeiten liegen bei [26]: $D = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Wasser in Aceton) und $D = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Aceton in Wasser). Gemäß den Ausführungen von Behr [98] ist der effektive Transport-Diffusionskoeffizient D_{eff} in SiO_2 -Aerogelen in der Größenordnung des Durchschnitts der Selbstdiffusions-Koeffizienten. Unter dieser Annahme kann für die hier untersuchten RF-Aerogele eine Abschätzung des Umwegfaktors τ vorgenommen werden [99]:

$$\tau^2 \approx \frac{D_{\text{eff}}}{D_{\text{exp}}} \quad (58)$$

Damit erhält man Werte von $\tau = 2,0$ ($d_{\text{pore}} = 39$ nm) und $\tau = 1,6$ ($d_{\text{pore}} = 1362$ nm). Reichenauer et al. [68] finden für SiO_2 -Aerogele mit leicht unterschiedlicher Struktur Umwegfaktoren zwischen 1,8 und 3.

Anhand der gezeigten Ergebnisse lässt sich für Gele geringer Dichte und unterschiedlichen Probengeometrien die minimal nötige Zeit für den Austausch der Porenflüssigkeit abschätzen. Die charakteristischen Daten von Gelen, die sich ausschliesslich durch den Austausch der Porenflüssigkeit gegen Aceton vor der Trocknung unterscheiden, liefern Aussagen über die Auswirkungen dieses Syntheseschrittes. Daher wurden die mittlere Porengröße, die Schrumpfung und die Dichte der RF-Aerogele aus Tabelle 2 und Tabelle 3 verglichen.

Die mittlere Porengröße beträgt 53 bis 81 nm bei den Proben der Serie mit Austausch der Porenflüssigkeit und 43 bis 66 nm bei den entsprechenden direkt getrockneten Aerogelen. Die unterschiedlichen Werte innerhalb einer Probenserie stammen von der variierten Prozesssequenz (vgl. Tabelle 2, Tabelle 3 und Abbildung 5.3). Die linearen Schrumpfungen (die während der Trocknung auftreten) dieser beiden Probenserien sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Schrumpfung ist bei allen Proben mit vorausgegangenem Austausch der Porenflüssigkeit – wie auf Grund der um einen Faktor 3 kleineren Oberflächenspannung von Aceton gegenüber Wasser zu erwarten – geringer. Bei Austausch der Porenflüssigkeit beträgt

die lineare Schrumpfung 6 bis 9%, ohne Austausch 12 bis 16%. Der Unterschied der Schrumpfung zwischen den vergleichbar prozessierten Probenpaaren ist jedoch fast konstant und beträgt 6 bis 7%. D. h. die absolute Verringerung der Schrumpfung mit längerer Prozessierung des Gels (vgl. Abbildung 5.4) ist nicht auf eine bessere Vernetzung der Gelpartikel sondern auf die Ausbildung größerer Poren während der Prozessierung und der dadurch verringerten Zugkräfte in den Flüssigkeitsmenisken der Poren während der Trocknung zurückzuführen.

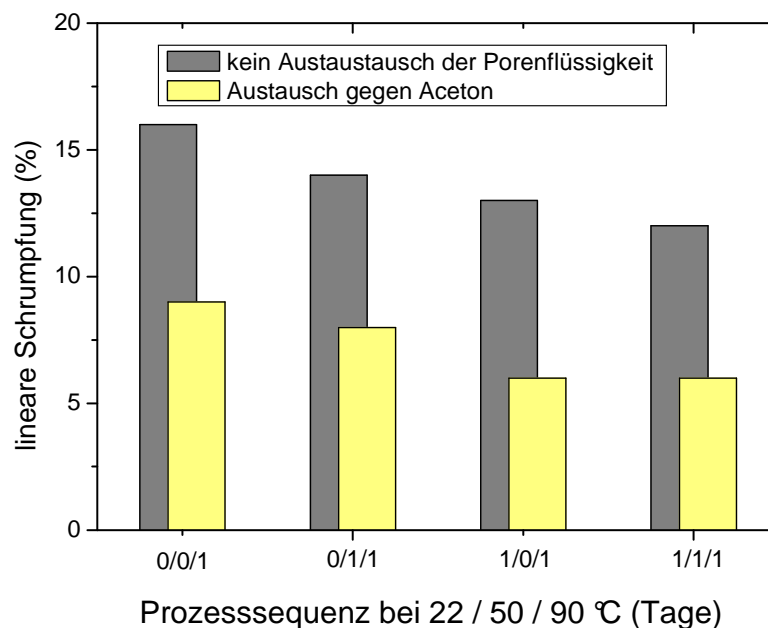


Abbildung 5.4: Lineare Schrumpfung (während der Trocknung) von Gelen ($R/C = 1500$; $M = 30$) unterschiedlicher Prozessequenz mit und ohne Austausch der Porenflüssigkeit gegen Aceton.

Katalysatormenge und Massenverhältnis

Über die Katalysatormenge und die Konzentration von Resorcin und Formaldehyd in der Eduktlösung kann die Morphologie, d. h. die mittlere Partikel- und Porengröße des Gels definiert verändert werden. Der Synthesebereich bis zu einem R/C -Verhältnis von 1500 wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen ausführlich untersucht [6, 9, 10, 20, 88]. In dieser Arbeit wurde eine Serie von Aerogelen mit R/C -Verhältnissen im Bereich von 2000 bis 6000 synthetisiert (s. Tabelle 4). Das Massenverhältnis wurde dabei konstant gehalten ($M = 30$). Die Primärpartikel in den entsprechenden C-Aerogelen vergrößern sich mit zunehmenden R/C -Verhältnis sukzessive von 38 auf 214 nm, die Poren von 50 auf 234 nm (s. Abbildung 5.5).

Die Dichte nimmt von $0,408 \text{ g/cm}^3$ auf $0,277 \text{ g/cm}^3$ ab. Die Verringerung der Dichte ist wegen desselben Massenverhältnisses der Proben auf die kleinere Schrumpfung während der Trocknung der Gele mit steigendem R/C -Verhältnis (größere Poren) zurückzuführen.

Vergleicht man Proben mit gleichem R/C -Verhältnis und unterschiedlichen Massenverhältnis wie beispielsweise die Probe mit $R/C = 2000$ dieser Serie mit der Probe $R/C = 2000$; $M = 25$ (s. Tabelle 23, im Anhang A3) so stellt man fest, daß neben den zu erwartenden größeren

Poren mit kleinerem Massenverhältnis auch die Partikelgröße zunimmt ($d_{part} = 38$ nm für $M = 30$ und $d_{part} = 99$ nm für $M = 25$). Es kann also nicht davon ausgegangen werden, daß sich die Variation eines Syntheseparameters nur auf eine morphologische Eigenschaft auswirkt. Insgesamt bleibt jedoch festzustellen, daß durch die Variation von R/C- und Massenverhältnis die Dichte, die mittlere Partikel- und Porengöße von C-Aerogelen in einem weiten Bereich gezielt variiert werden kann

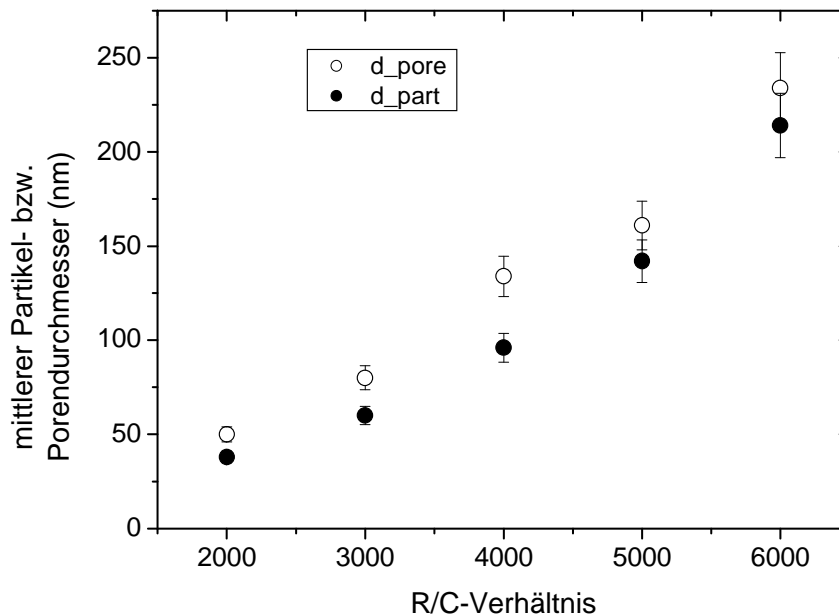


Abbildung 5.5: Mittlere Partikel- und Porendurchmesser einer Serie von C-Aerogelen mit variiertem R/C-Verhältnis und konstantem Massenverhältnis ($M = 30$), bestimmt aus SAXS-Messungen.

Glühtemperatur

Die Ergebnisse der strukturellen Analyse liefern Informationen über die Veränderungen des Festkörperaufbaus auf Grund des Glühens der Proben.

Abbildung 5.6 zeigt die aus Stickstoff-Sorptionsmessungen gewonnene spezifische externe Oberfläche S_{ext} und das Mikroporenvolumen V_{μ} von C-Aerogelen in Abhängigkeit von der Glühtemperatur.

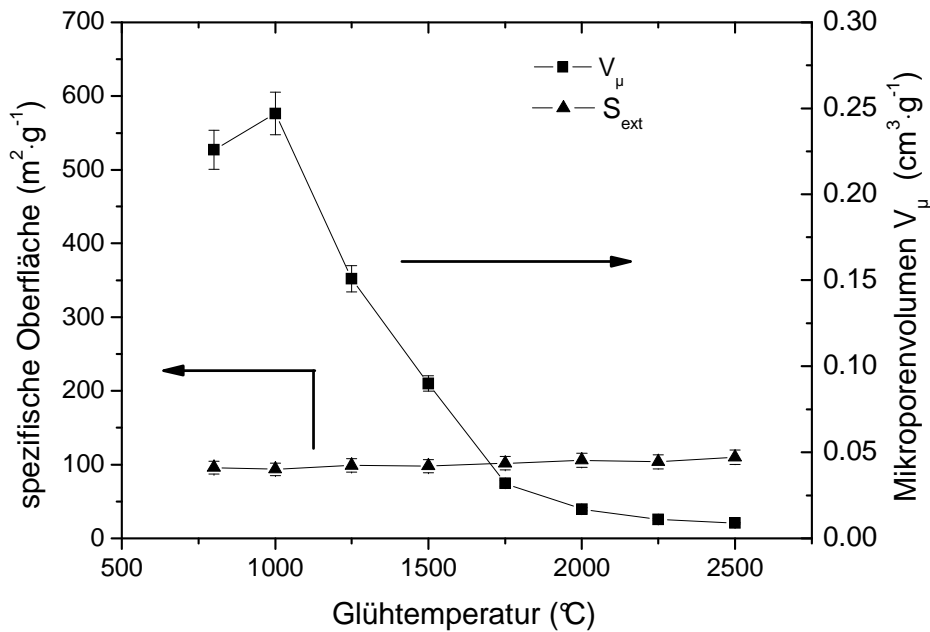


Abbildung 5.6: Spezifische externe Oberfläche S_{ext} (\blacktriangle) und Mikroporenvolumen V_μ (\blacksquare) einer Aerogelserie in Abhängigkeit der Glühtemperatur.

Die externe Oberfläche S_{ext} beträgt etwa $100 \text{ m}^2/\text{g}$ und wird durch die Glühtemperatur im Bereich von 800°C bis 2500°C nur leicht erhöht. Da dieser Flächenanteil der einhüllenden Oberfläche der Primärpartikel zugeordnet wird, lässt sich daraus schließen, dass beim Glühen keine messbaren „Sinter“-Vorgänge zwischen den Primärpartikeln stattfinden, bzw. die Mesostruktur der Aerogele im Wesentlichen erhalten bleibt. Dies wird auch durch die unveränderte makroskopische Dichte dieser Probenserie (s. Abbildung 4.3) und durch die unveränderte Schallausbreitungsgeschwindigkeit der Proben mit Glühtemperaturen über 1250°C (s. Abbildung 4.10) bestätigt. Unveränderte Schallausbreitungsgeschwindigkeit und Dichte bedeuten auch unverändertes E-Modul der Proben. Bei Sintervorgängen würde das E-Modul von Aerogelen aber i. A. stark ansteigen [86].

Das für das Messgas Stickstoff zugängliche Mikroporenvolumen V_μ variiert dagegen stark mit der Glühtemperatur, d.h. der innere Aufbau der Primärpartikel wird durch die Temperaturbehandlung verändert. Eine Erhöhung der Glühtemperatur von 800°C auf 1000°C bewirkt eine Vergrößerung des Mikroporenvolumens von $0,226$ auf $0,247 \text{ cm}^3/\text{g}$. Diese Daten deuten deshalb darauf hin, dass bei Temperaturen unter 1000°C die Konvertierung des organischen Precursors zum reinen Kohlenstoff und die damit verbundene Bildung von graphitischen Bereichen mit dazwischen liegenden Mikroporen noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Für Glühtemperaturen zwischen 1000°C und 2500°C verringert sich das durch Stickstoff-Sorption detektierte Mikroporenvolumen V_μ der Aerogele stetig. Die Mikroporen müssen – mit zunehmender Behandlungstemperatur – entweder zum Teil verschwinden oder sich verschließen. Buiel et al. [100] und Gibaud et al. [101] finden in diesem Zusammenhang an zuckerbasierten hard-carbon Proben einen Verschluss der Mikroporen bei Behandlungstemperaturen im Bereich von $900 - 1400^\circ\text{C}$ bzw. $600 - 1200^\circ\text{C}$. Hanzawa et al. berichten in ihrer Veröffentlichung ebenfalls von einer zunehmenden

Unzugänglichkeit des Messgases bei Sorptionsmessungen an C-Aerogelen für Behandlungstemperaturen über 1000°C [93]. Eine Verkleinerung des Mikroporenvolumens würde eine Zunahme der Partikeldichte zur Folge haben. Die damit verbundene Vergrößerung der makroskopischen Dichte ist jedoch zu gering, um im Rahmen der Messunsicherheit bestimmt werden zu können.

Weitere Informationen bezüglich der Festkörperstruktur im Größenbereich von einigen Nanometern liefern SAXS-, Raman- und XRD-Messungen. Die aus diesen Messungen berechneten Strukturgrößen sind in Abbildung 5.7 in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur aufgetragen.

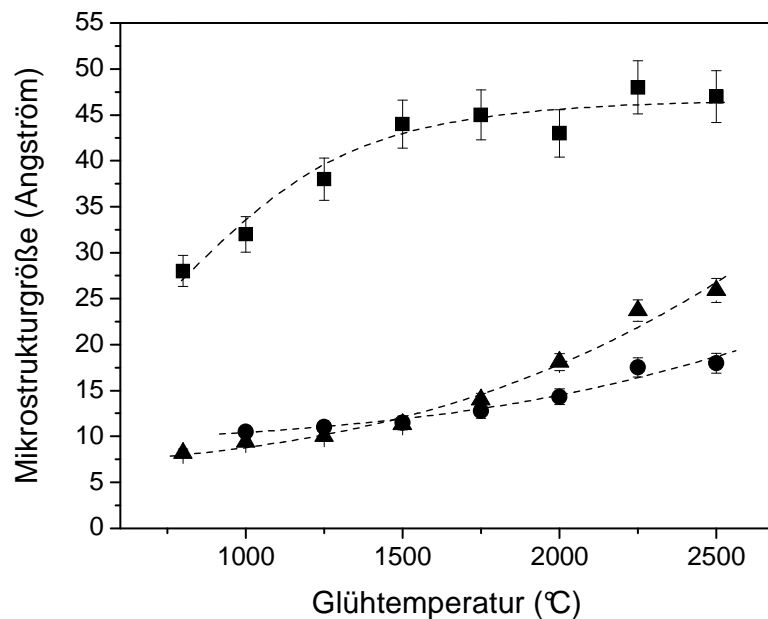


Abbildung 5.7: Mikrostrukturgrößen von C-Aerogelen als Funktion der Glüh­temperatur. Größe der Mikrokristallite in Richtung der Graphenschichten L_a aus Raman-Messungen (■), senkrecht zu den Graphenschichten L_c aus XRD-Messungen (●) und Mikrostrukturgröße aus SAXS-Messungen (▲). Die gestrichelten Linien entsprechen Trendlinien (guide to the eye).

Gemäß den Raman-Messungen vergrößern sich die graphitischen Bereiche (vgl. Abbildung 2.3; Abbildung 3.3) in der Ebene der Graphenschichten (L_a) hauptsächlich bei Behandlungstemperaturen im Bereich von 800°C bis etwa 1500°C. Insgesamt verdoppelt sich L_a etwa, von 28 auf 47 Å durch die Erhöhung der Glüh­temperatur von 800°C auf 2500°C. Der absolute Zuwachs von L_a beträgt etwa 20 Å. Das entspricht im Mittel einer Vergrößerung in In-plane Richtung der Mikrokrystallite von etwa 7 bis 8 aromatischen Ringen. Diese Werte stimmen in etwa mit den von Reynolds et al. [60] an C-Aerogelen mit niedrigeren R/C-Verhältnissen ($R/C = 50$ bis 300) gefundenen Werten überein.

Die XRD-Messungen zeigen, dass die graphitischen Bereiche auch senkrecht zu den Graphenschichten im gesamten untersuchten Temperaturbereich kontinuierlich wachsen. Der absolute Zuwachs beträgt etwa 7 bis 8 Å. Dies entspricht im Mittel etwa zwei zusätzlichen Graphenschichten pro Mikrokristallit.

Die aus den SAXS-Messungen berechneten Mikrostrukturen liefern ähnliche Größen wie die aus den XRD-Messungen berechneten L_c Werte. Dennoch beschreiben die beiden Messverfahren nicht dieselbe Größe der Unterstruktur. Die SAXS-Daten stellen im untersuchten Material eine Mittelung über Poren und Festkörper dar (s. Gleichung (45)). Es gehen also beide Phasen in die Berechnung der Strukturgröße ein. Außerdem liegen dem Auswertemodell idealisierte sphärische Strukturen zu Grunde. Die aus den SAXS-Messungen berechneten Größen können deshalb nicht eindeutig einer Dimension der Unterstruktur der Aerogelpartikel zugeordnet werden. Dennoch zeigen die Daten eine Vergrößerung der Struktureinheiten mit der Glüh­temperatur. Andere Autoren ordnen die aus SAXS-Messungen bestimmten Daten dieser Größenordnung in Kohlenstoff-Materialien den Mikroporen zu [100], [102]. Gemäß den vorliegenden Ergebnissen aus den Stickstoff-Sorptionsmessungen führt dies jedoch zu Widersprüchen. Dieser Punkt wird zurzeit noch kontrovers diskutiert. Um die Messergebnisse der Unterstruktur der Primärpartikel zu visualisieren, wurde eine TEM-Aufnahme angefertigt. Abbildung 5.8 zeigt eine TEM-Aufnahme eines Primärpartikels eines C-Aerogels (Pyrolysetemperatur = 800°C). Der Partikel weist deutliche Unterstrukturen im nm-Bereich auf, die den Graphit-Mikrokristalliten zugeordnet werden können und deren Dimensionen mit den Ergebnissen der Raman-, SAXS- und XRD-Messungen in Einklang gebracht werden können. Die TEM-Aufnahme zeigt keine Vorzugsrichtung bzw. Ausrichtung der Kristallite (im Unterschied zu radialer-, schalenartiger oder turbostratischer Ausrichtung in diversen Kohlenstoffmodifikationen wie z. B. „carbon blacks“ [58]).

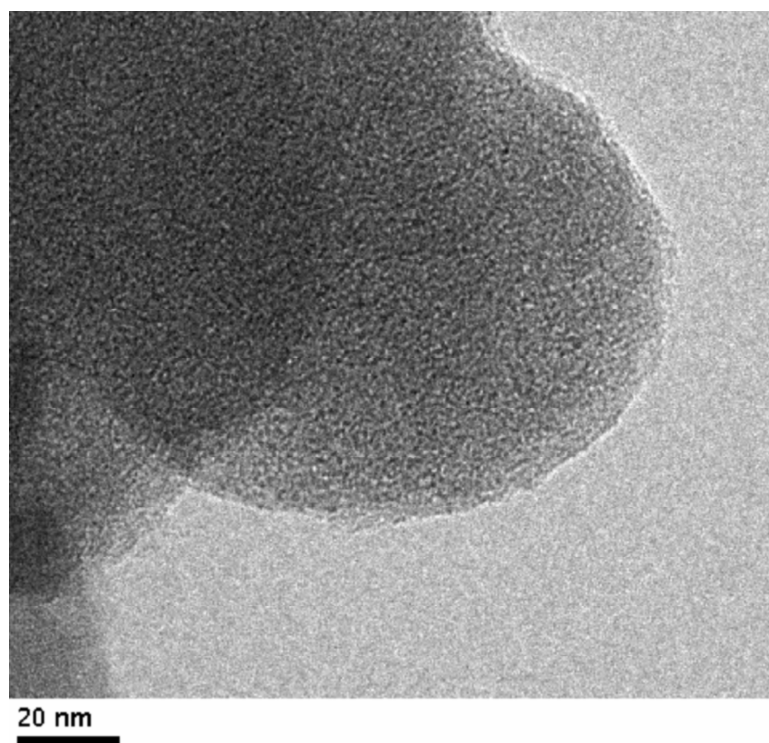


Abbildung 5.8: TEM-Aufnahme eines Primärpartikels eines C-Aerogels (Pyrolysetemperatur = 800°C) [103].

Damit entspricht der innere Aufbau eines Primärpartikels in etwa dem von Riley vorgeschlagenen Mikrostrukturmodell von Carbon Black [104] von regellos

verdrehen/verkippten graphitischen Bereichen (Mikrokristalliten) (vgl. Abbildung 2.3). Die Mikrokristallite vergrößern sich mit steigender Behandlungstemperatur zwar messbar und der Netzebenenabstand der Graphenschichten verkleinert sich, jedoch sind die Veränderungen zu klein, um gemäß den Definitionen in [58] als Graphitisierung bezeichnet zu werden. Dieses Materialverhalten ist typisch für sog. „hard carbons“.

5.2 Thermische Eigenschaften

Spezifische Wärmekapazität

Die mehrfach wiederholten Messungen der spezifischen Wärmekapazität als Funktion der Temperatur zeigen oberhalb von etwa 900 K starke Schwankungen (s. Abbildung 4.13), die ausserhalb der Messgenauigkeit des Verfahrens liegen. Der Grund liegt vermutlich in adsorbierten sauerstoffhaltigen Komponenten wie Wassermolekülen an den Grenzflächen der Poren des Aerogels, die bei Erreichen entsprechender Temperaturen oberhalb 600 °C im Messzyklus zu einer partiellen Oxidation der Probe führen. Dieser Effekt verfälscht einerseits das Messsignal, andererseits führt er zu einer sukzessiven Erniedrigung der Probenmasse.

Im Folgenden wird deshalb nur die Messkurve (#4) diskutiert, die im Anschluss an einen vollständigen Zyklus, aber ohne zwischenzeitliches Öffnen des Probenhalters, bestimmt wurde. Um c_p -Werte über die höchste Meßtemperatur extrapolieren zu können, wurde eine Fitkurve (- - - in Abbildung 5.9) durch die Messpunkte (\square) gelegt. Die von der Fitkurve stark abweichenden Messwerte im Temperaturbereich zwischen 1300 und 1400 K sind auf eine exotherme Reaktion von Kohlenstoff (Probe) und Al_2O_3 (Tiegelmaterial) zurückzuführen [105]. Diese Messpunkte wurden deshalb nicht in den Fit einbezogen. Die verwendete Fitfunktion lautet:

$$c_p(T) = -P1 + P2 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{T}{P3}\right)\right), \quad (59)$$

mit $P1 = 1440 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $P2 = 3528 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ und $P3 = 319 \text{ K}$. Diese Funktion wurde einerseits gewählt, um die stark streuenden Messwerte im Bereich von etwa 1000 bis 1750 K intrapolieren zu können und andererseits um den zu erwartenden Verlauf der spezifischen Wärmekapazität für hohe Temperaturen (Dulong-Petitsches Gesetz) zu beschreiben. Das gemäß Glg. (59) ermittelte $c_p(T)$ wurde als repräsentativ für alle C-Aerogele angesehen und ausschließlich in dieser Arbeit verwendet.

Die Messwerte der spezifischen Wärmekapazität des C-Aerogels liegen im gesamten Messbereich leicht über den Literaturdaten von Graphit [106]. Bei einer Temperatur von 700 K ist die Abweichung am größten. Hier liegt der Messwert um 11 % über dem des Graphits. Für Temperaturen über ca. 1750 K beträgt die Abweichung weniger als 1 %.

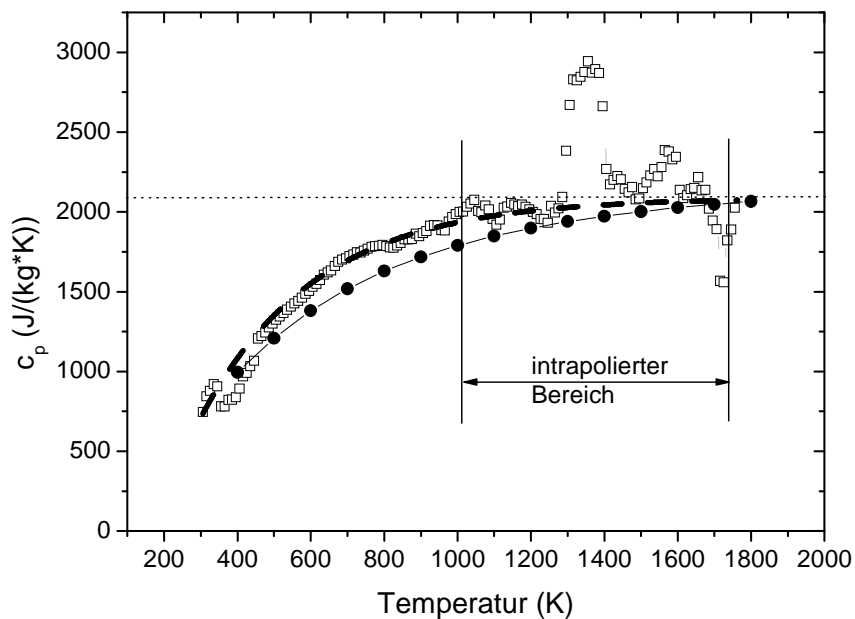


Abbildung 5.9: Gemessene/scheinbare spezifische Wärmekapazität eines C-Aerogels als Funktion der Temperatur (□) und die zugehörige Fitkurve (- - -) nach Gleichung (59). Daten der spezifischen Wärmekapazität von Graphit (●) [106] und die theoretische Obergrenze der spezifischen Wärmekapazität nach Dulong Petit (.....).

Festkörperwärmeleitfähigkeit

In Abbildung 5.10 sind die aus den Temperaturleitfähigkeiten nach Gleichung (49) berechneten Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten C-Aerogele (Pyrolysetemperatur = 800°C) in Abhängigkeit von der Dichte aufgetragen (s. Tabelle 19, Anhang A3).

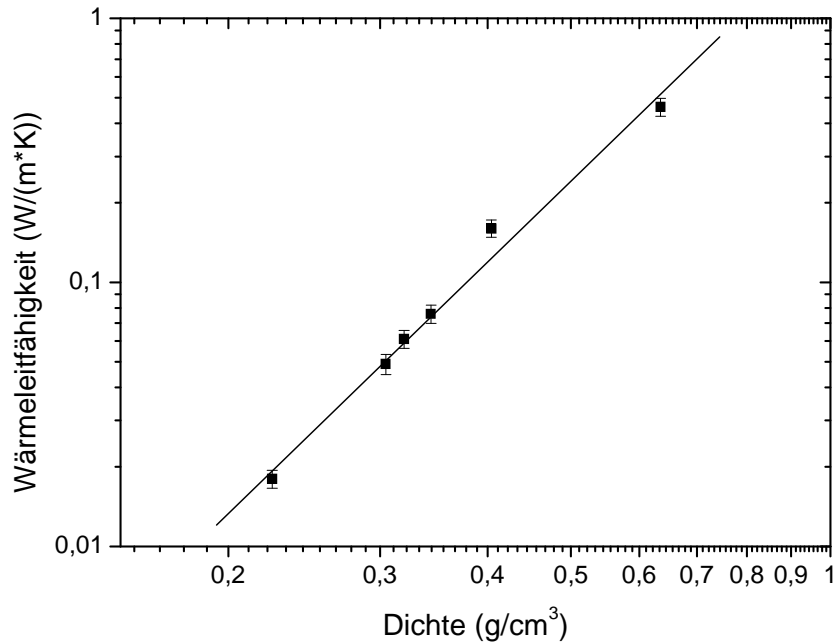


Abbildung 5.10: Doppeltlogarithmischer Plot der Wärmeleitfähigkeit von C-Aerogelen (Pyrolysetemperatur = 800°C) bei 300°C unter Vakuum ($p < 3 \cdot 10^{-2}$ mbar) in Abhängigkeit von der Probendichte. Die durchgezogene Linie stellt eine Fitgerade gemäß $\lambda \sim \rho^b$, mit $b = 3,1$ dar.

Aus den Messwerten ist zu entnehmen, dass die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{Festk} näherungsweise mit der Dichte skaliert:

$$\lambda_{Festk} = c \cdot \rho^b. \quad (60)$$

Der beste Fit ergibt sich für einen Skalierungsexponenten $b = 3,1 \pm 0,1$. Verglichen mit bereits vermessenen C-Aerogelen in Veröffentlichungen anderer Autoren variiert die Wärmeleitfähigkeit dieser C-Aerogele stärker mit der Dichte ([34]: $b = 1,5$; [36]: $b = 2,2$). Der Grund hierfür liegt in der - verglichen mit den anderen Autoren - veränderten Syntheseführung bei höheren Temperaturen und einer dadurch bedingten stärkeren Vernetzung der Primärpartikel bzw. weniger offene Enden der Primärpartikelketten. Für eine niedrige Festkörperwärmeleitfähigkeit ist daher durch die Wahl geeigneter Syntheseparameter eine möglichst geringe Dichte des Materials bei schlechter Vernetzung anzustreben. Allerdings ist dann auch die mechanische Festigkeit geringer.

Die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ von C-Aerogelen (derselben Dichte; $\rho = 312 \text{ kg/m}^3$ (s. Abbildung 4.3)) von der Glüh­temperatur ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Die Wärmeleitfähigkeiten wurden aus den gemessenen Temperaturleitfähigkeiten a (s. Tabelle 20, Anhang A3) gemäß Gleichung (49) berechnet. Die Messtemperatur betrug jeweils 300°C.

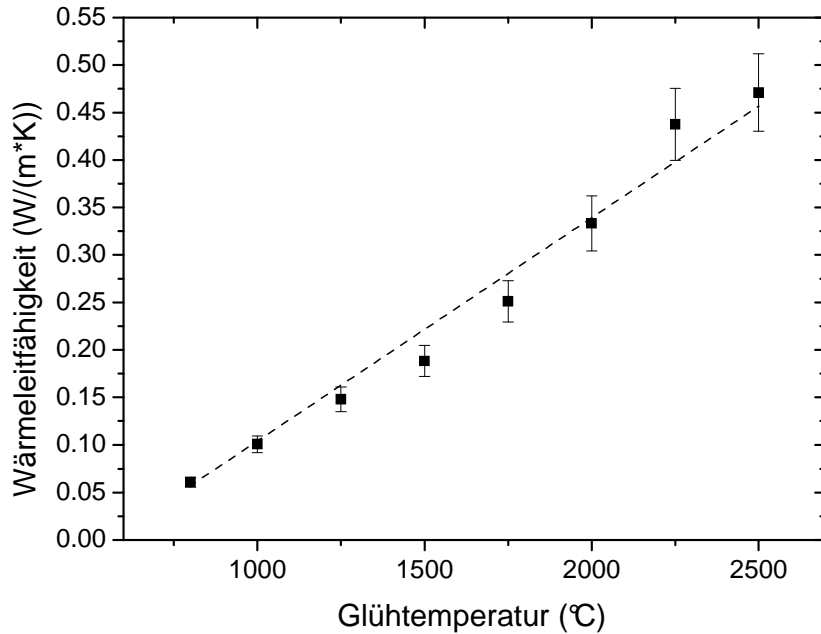


Abbildung 5.11: Die Wärmeleitfähigkeit bei 300°C unter Vakuum ($p < 3 \cdot 10^{-2}$ mbar) für Aerogelproben desselben Precursors jedoch mit unterschiedlichen Glühtemperaturen.

Die Wärmeleitfähigkeit zeigt einen fast linearen Anstieg mit der Glüh Temperatur. Der Wert nimmt um etwa einen Faktor 8 bei Erhöhung der Glüh Temperatur von 800°C auf 2500°C zu. Diese Zunahme ist auf Grund der Messbedingungen ($T = \text{konstant}$, Vakuum, $p < 3 \cdot 10^{-2}$ mbar) ausschließlich auf Veränderungen der Festkörperwärmeleitung des Aerogels durch die Glüh Temperatur zurückzuführen. Der Transportwiderstand bezogen auf die Wärme übertragenden Teilchen (Elektronen und Phononen) im Festkörper verringert sich durch höhere Glüh Temperaturen. Dies wird im Folgenden genauer betrachtet.

Um den Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit durch Elektronen λ_{el} abzuschätzen, wurden aus den gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten dieser Probenserie gemäß dem Wiedeman-Franz-Gesetz (Gleichung (4)) die entsprechenden Wärmeleitfähigkeiten berechnet. In Tabelle 14 sind diese Daten der gemessenen Festkörper-Wärmeleitfähigkeit gegenübergestellt.

Tabelle 14: Elektronischer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit λ_{el} , experimentell bestimmte Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{Fk} und Verhältnis der beiden Anteile für C-Aerogele, die bei unterschiedlichen Temperaturen geglüh wurden.

Glüh Temperatur (°C)	800	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
$\lambda_{Fk}/ \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	0,061	0,101	0,142	0,188	0,251	0,333	0,438	0,471
$\lambda_{el} (\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}))$		0,004	0,009	0,010	0,012	0,012	0,014	0,013
$\lambda_{el}/\lambda_{Fk} (\%)$		4,0	6,3	5,3	4,8	3,6	3,2	2,8

Der Vergleich zeigt, dass der Beitrag der Elektronen an der Festkörper-Wärmeleitfähigkeit maximal 6,3% beträgt. Dieser Wert stellt eine obere Abschätzung dar, da die Berechnung von λ_{el} über das Wiedemann-Franz-Gesetz streng nur für metallische Leiter anzuwenden ist (vgl.

Kap. 2.2.2). Das bedeutet, dass die Wärmeübertragung über die Festkörperphase von C-Aerogelen durch phononischen Transport dominiert wird. Für die weitere Diskussion wird der elektronische Beitrag zur Wärmeleitung deshalb vernachlässigt. Eine Erhöhung der Glüh­temperatur verändert offensichtlich den Festkörper dahingehend, dass die Phononendiffusion weniger stark behindert wird. Die Strukturuntersuchungen haben gezeigt, dass das Aerogel mit Erhöhung der Glüh­temperatur auf mesoskopischer Größenordnung nicht verändert wird. Die Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit muss also auf Veränderungen in den Primärpartikeln zurückzuführen sein.

In Abbildung 5.12 sind die aus den Gleichungen (3) und (49) gemäß $l_{ph} = 3a \cdot v^{-1}$ berechneten mittleren freien Weglängen der Phononen neben den ermittelten Mikrostrukturgrößen eingezeichnet.

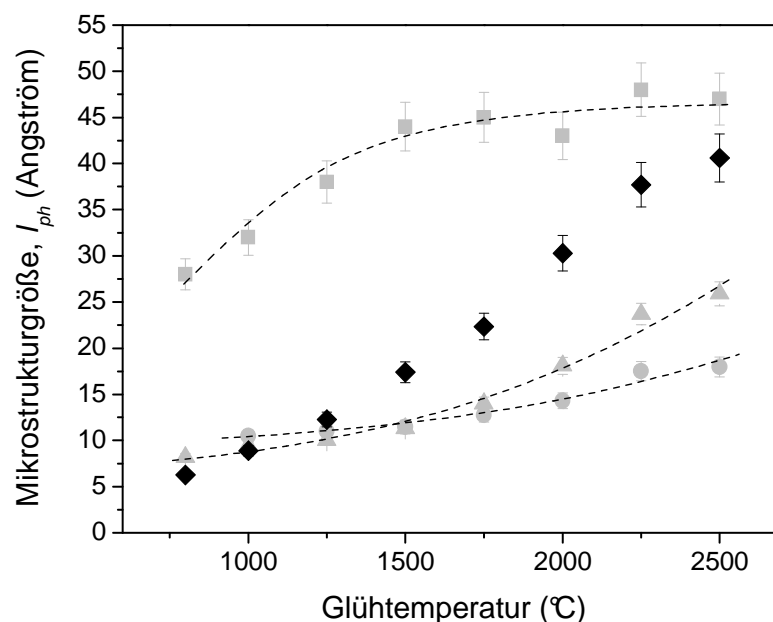


Abbildung 5.12: Berechnete mittlere freie Weglänge der Phononen l_{ph} in einem C-Aerogel als Funktion der Glüh­temperatur (◆). Vergleichend die gemessenen Mikrokristallitgrößen L_a (■), L_c (●) und die aus SAXS-Messungen bestimmten Mikrostrukturgrößen (▲).

Für die Berechnung von l_{ph} wurden die makroskopisch gemessenen Schallausbreitungsgeschwindigkeiten (s. Tabelle 9) und die bei 300°C gemessenen Temperaturleitfähigkeiten dieser Proben (s. Tabelle 20 im Anhang A3) verwendet. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die berechneten l_{ph} lediglich eine obere Abschätzung darstellen, da die gemessene Schallgeschwindigkeit bedingt durch die Umwege im Festkörpergerüst des Aerogels kleiner ist als im Kristallit, wie es Scheuerpflug et al. für Silica-Aerogele nachgewiesen haben [107]. Die berechneten mittleren freien Weglängen der Phononen liegen ausnahmslos innerhalb der in-plane Kristallitdimension L_a . Diese Kristallitgröße stellt also die Obergrenze der mittleren freien Weglänge der Phononen dar. Des Weiteren sieht man in Abbildung 5.12, dass die mittlere Kristallitgröße mit der Behandlungstemperatur weniger stark zunimmt als die mittlere freie Weglänge. Eine

mögliche Erklärung stellen Punktdefekte innerhalb der Kristallite dar, an denen die Phononen gestreut werden. Durch die entsprechende Behandlungstemperatur verschwinden die Gitterfehler. Dies zeigt sich auch an den Ergebnissen der XRD-Messungen. Die Netzebenenabstände d_{002} innerhalb der Kristallite übertreffen die des Graphits, verkleinern sich jedoch mit zunehmender Glüh­temperatur (s. Tabelle 8) und nähern sich sukzessive dem Literaturwert des Graphits (Lit.: $d_{002} = 3,354 \text{ \AA}$ [53]) an.

Bock et al. [36] ermittelten an einem C-Aerogel ($T_G = 2100^\circ\text{C}$) für die mittlere freie Weglänge der Phononen, einen Wert der über der in-plane Kristallitgröße L_a von 25 \AA liegt. Außerdem wird die erhöhte thermische Leitfähigkeit an dieser Probe mit der erhöhten elektrischen Leitfähigkeit erklärt. Beide Ergebnisse stimmen nicht mit den an dieser Probenserie erzielten Ergebnissen überein.

Die Ergebnisse zeigen mit steigender Glüh­temperatur deutliche Veränderungen der Mikrokristalliteigenschaften der Festkörperphase. Einerseits vergrößern sich die kristallinen Bereiche des Kohlenstoffs, andererseits verschwinden Punktdefekte innerhalb der Mikrokristallite. Diese Veränderungen erklären die mit der Glüh­temperatur stark ansteigende Festkörperwärmeleitfähigkeit auf Basis des Wärmetransports über Phononen.

Gaswärmeleitfähigkeit

Ein interessanter Punkt ist der Beitrag des Gases zur Wärmeleitfähigkeit in den offenporösen C-Aerogelen. Lu et al. [34] haben diesen Beitrag bereits als Funktion der Probendichte untersucht. Im folgenden Abschnitt wird die Gaswärmeleitfähigkeit explizit an zwei Proben mit unterschiedlicher Porengröße diskutiert. In Abbildung 5.13 sind die Wärmeleitfähigkeiten der beiden C-Aerogele als Funktion des Gasdrucks (Stickstoff) bei Raumtemperatur aufgetragen.

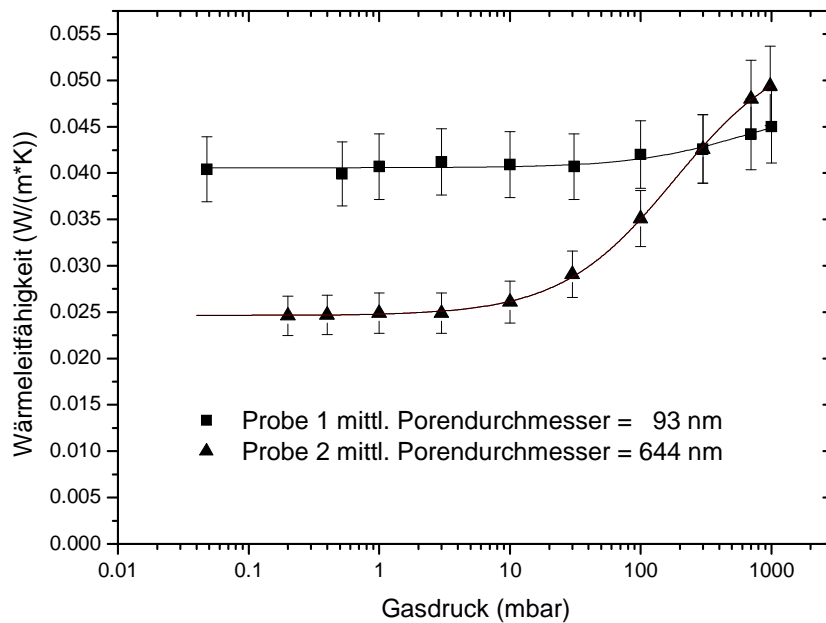


Abbildung 5.13: Wärmeleitfähigkeit für zwei C-Aerogele unterschiedlicher Dichte (s. Tabelle 15) und mit unterschiedlichen mittleren Porengrößen als Funktion des Gasdrucks (Stickstoff). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. (Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven gemäß Gleichung (19)).

Die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der beiden Proben bei niedrigen Gasdrücken sind durch die unterschiedlichen Dichten bedingt. Die Wärmeleitfähigkeit von Probe 2 (mittlerer Porendurchmesser = 644 nm) erhöht sich im Druckbereich von 0,2 bis 980 mbar um $21,9 \cdot 10^{-3} \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Das entspricht im Rahmen der Meßunsicherheit dem Betrag der Wärmeleitfähigkeit von freiem Stickstoff unter Normalbedingungen [46] gewichtet mit der Porosität der Probe Π von 86 % ($\Pi \cdot \lambda_{0,\text{N}_2} = 0,86 \cdot 25,2 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1} = 21,7 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Die Gaswärmeleitung dieser Probe ist erst bei Drücken von etwa $p < 3$ mbar vollständig unterdrückt. Die Wärmeleitfähigkeit von Probe 1 (mittlerer Porendurchmesser = 93 nm) wird dagegen durch das Gas im Druckbereich von 0,05 bis 1000 mbar nur um $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ erhöht, wobei bereits bei Drücken von $p < 30$ mbar die Gaswärmeleitung vollständig unterdrückt ist. Die Ursache für die unterschiedlichen Beiträge des Gases liegt in der mittleren Porengröße, die die mittlere freie Weglänge l_{N_2} der Gasmoleküle des Stickstoffs ($l_{\text{N}_2} \approx 70$ nm unter Normalbedingungen [47]) im Fall von Probe 1 nur geringfügig übersteigt (vgl. Glg. (14)). In diesem Fall wird der Wärmetransport durch Stöße der Gasmoleküle untereinander behindert [31]. Lu et al. haben diesen Zusammenhang bereits an überkritisch getrockneten RF-Aerogelen gemessen [108]. Um die Gaswärmeleitung bei Raumtemperatur zu minimieren, sollten daher die Porengrößen in C-Aerogelen den Wert von Probe 1 (93 nm) nicht übersteigen. In Tabelle 15 werden die gemessenen Anteile des Gases am Wärmetransport der beiden Proben den theoretischen Werten gegenübergestellt; dabei wurden die Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{\text{Gas,berechnet}}$ für die mittleren Porendurchmesser der beiden Proben aus den Gleichungen (14) bis (17) berechnet. Für Probe 1 liegt die Differenz von Messung und Theorie im Rahmen der Messunsicherheit. Bei Probe 2 liegt der Messwert mit $5,7 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$ über dem theoretischen Wert zwar noch im Bereich der Messunsicherheit, jedoch könnten

sich in diesem Fall Kopplungseffekte λ_{Kopp} in der Wärmeleitfähigkeit zwischen Gas und Festkörper bemerkbar machen. Swimm et al. haben an einem RF-Aerogel mit vergleichbarer Porengröße für Argon diesen Kopplungsbeitrag nachgewiesen [109].

Tabelle 15: Zusammenstellung der gemessenen und gemäß den Gleichungen (14) bis (17) berechneten Beiträge des Gases zur Wärmeleitfähigkeit für zwei C-Aerogele unterschiedlicher Porengröße für eine Temperatur von $T = 23^\circ\text{C}$.

	Dichte (g/cm^3)	Porosität Π (%)	d_{pore} (nm)	$\lambda_{\text{Gas,gemessen}}$ ($\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$)	$\lambda_{\text{Gas,berechnet}}$ ($\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$)
Probe 1	$0,344 \pm 17$	84 ± 4	93 ± 11	$4,1 \pm 4,1$	$6,3 \pm 0,6$
Probe 2	$0,305 \pm 15$	86 ± 4	644 ± 77	$21,9 \pm 4,2$	$16,2 \pm 1,5$

Die Temperaturabhängigkeit des Gasbeitrags (Argon) zur Wärmeleitfähigkeit in einem C-Aerogel ($R/C = 2000$; $M = 25$; $T_{\text{Gl}} = 1800^\circ\text{C}$) mit einer mittleren Porengröße von 570 nm und einer Porosität von etwa 90% (vgl. Tabelle 23 im Anhang A3) ist in Abbildung 5.14 gezeigt. Dazu wurden aus den gemessenen Temperaturleitfähigkeiten von zwei Messreihen unter Argonatmosphäre und im Vakuum (s. Abbildung 4.16) gemäß Gleichung (49) die Wärmeleitfähigkeitswerte berechnet und voneinander subtrahiert.

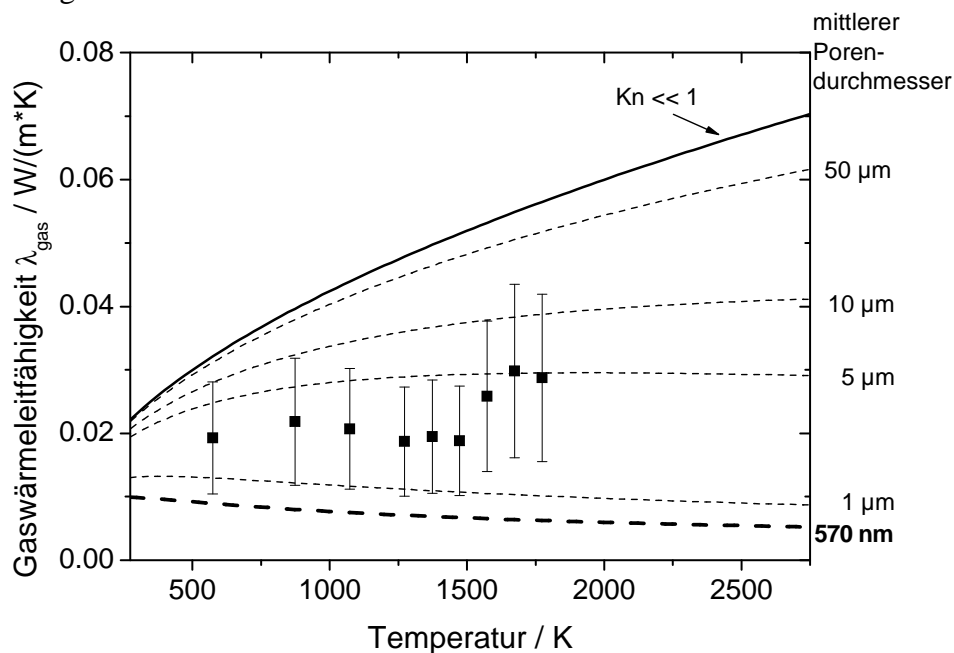


Abbildung 5.14: Experimentell bestimmter Anteil des Argongases an der Wärmeleitfähigkeit in den Poren eines C-Aerogels ($R/C = 2000$; $M = 25$; $\rho = 225 \text{ kg}/\text{m}^3$) als Funktion der Temperatur (■). Die theoretischen Kurvenverläufe für unterschiedliche mittlere Porengrößen (---), für die Porengröße des gemessenen Materials (- · -) und für unendlich große Poren, d. h. für freies Gas (—).

Vergleichend sind in Abbildung 5.14 die aus den Gleichungen (14) bis (18) berechneten theoretischen Gaswärmeleitfähigkeiten für ein Material der entsprechenden Porosität für

verschiedene mittlere Porengrößen eingezeichnet. Für den totalen Streuquerschnitt der Argonatome wurde dabei ein Wert von $\sigma_0 = 12,6 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$ [32], für den Akkomodationskoeffizient ein Wert $\alpha = 1$ angenommen. Der theoretische Verlauf ist für eine mittlere Porengröße von 570 nm (die der vermessenen Probe entspricht) hervorgehoben. Der Kurvenverlauf für $Kn \ll 1$, entspricht dabei einem Material mit sehr großen Poren, bzw. dem freien Gas.

Der Gasbeitrag des Aerogels ist bei niedrigen Temperaturen nur geringfügig kleiner als die Wärmeleitfähigkeit des freien Gases. Für höhere Temperaturen ist die Gaswärmeleitfähigkeit im Aerogel jedoch verglichen mit der Wärmeleitfähigkeit des freien Argons signifikant unterdrückt. Die Ursache liegt in der Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle: $l_{gas} \sim T$ (vgl. Glg. (18)).

Wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle bei höheren Temperaturen die mittlere Porengröße übersteigt, so dass die Knudsenzahl Kn in Gleichung (14) dominiert, wird die Gaswärmeleitfähigkeit entsprechend verringert. Der gemessene Gasanteil der Wärmeleitfähigkeit liegt im gesamten Messbereich geringfügig über den theoretisch zu erwartenden Werten. Diese Diskrepanz kann auf den in Kap. 2.2.5 beschriebenen Kopplungseffekt zwischen der Gasphase und dem Festkörper zurückgeführt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich der Gasanteil der Wärmeleitfähigkeit in einem porösen Festkörper bei hohen Temperaturen allein auf Grund einer geeigneten Porengröße um einige $10 \cdot 10^{-3} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ verringern lässt. Nach den in Kap. 5.1 diskutierten Ergebnissen ist es möglich, bei Aerogelen die für den jeweiligen Einsatzbereich geforderte Porengröße zu synthetisieren.

Strahlungswärmeleitfähigkeit

Der Strahlungsanteil der Wärmeleitfähigkeit λ_{Str} eines C-Aerogels ($(R/C = 2000; M = 25; T_{\text{GI}} = 1800^\circ\text{C} (2073\text{K}))$ vgl. Tabelle 23 im Anhang A3) wurde aus den gemessenen Extinktionswerten (s. Kap. 4.2.4) gemäß Glg. (7) in Abhängigkeit der Temperatur berechnet. Als effektiver Brechungsindex wurde mit Glg. (8) n zu 1,1 berechnet.

Die strahlungsbedingten Wärmeleitfähigkeiten sind in Abbildung 5.15 für beide durchgeführten Präparationen als Funktion der Temperatur aufgetragen.

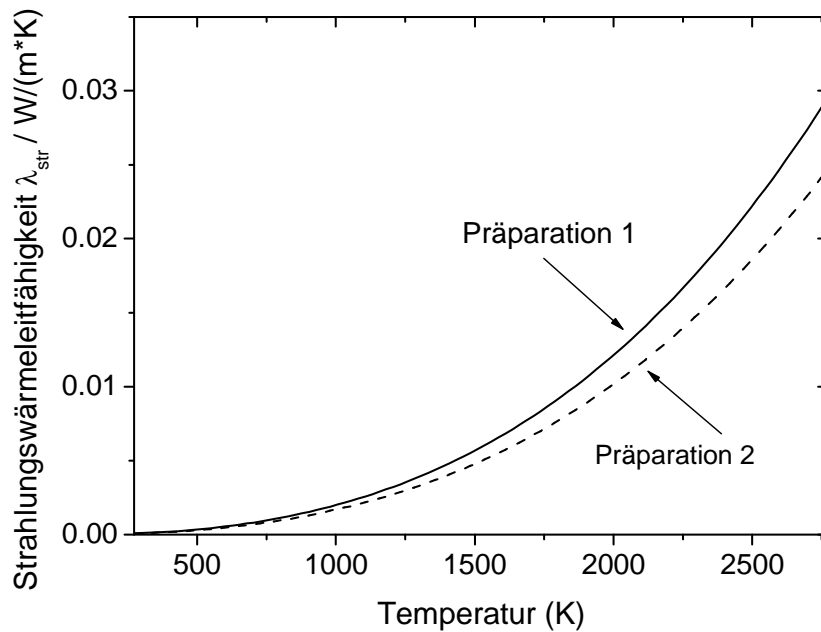


Abbildung 5.15: Strahlungs-Wärmeleitfähigkeiten für ein C-Aerogel ($R/C = 2000$; $M = 25$; $T_{\text{Gl}} = 1800^\circ\text{C}$) als Funktion der Temperatur berechnet aus den Extinktionsdaten für zwei Probenpräparationen (vgl. Abbildung 4.18).

Die Abweichung der ermittelten Strahlungswärmeleitfähigkeiten für die beiden unabhängig voneinander durchgeführten Präparationen der gleichen Probe beträgt etwa 17%. Gemäß den Ergebnissen in Kap. 4.2.4 ist davon auszugehen, dass die Probe der ersten Präparation eine bessere Homogenität aufweist. Dies sollte eigentlich zu weniger Fehlstellen in der vermessenen Aerogelschicht führen und damit zu einer scheinbar geringeren Strahlungstransmission verglichen mit der zweiten Präparation. Im Gegensatz dazu liefert die Präparation 1 allerdings eine höhere Strahlungswärmeleitfähigkeit verglichen mit der Präparation 2. Dieser Punkt weist auf eine noch verbesserungsfähige Präparationstechnik im Zusammenhang mit der infrarot-optischen Messung an C-Aerogelen hin.

Gesamtwärmeleitfähigkeit

In Abbildung 5.16 ist die Wärmeleitfähigkeit eines C-Aerogels ($R/C = 2000$; $M = 25$; vgl. Tabelle 23 im Anhang A3) im Vakuum als Funktion der Temperatur gezeigt. Die Wärmeleitfähigkeitswerte wurden aus den gemessenen Temperaturleitfähigkeiten (s. Abbildung 4.16) gemäß Gleichung (49) berechnet. Die Messungen konnten apparatbedingt nur bis zu einer Temperatur von $T = 1773$ K (1500°C) durchgeführt werden. Die Glühtemperatur dieser Probe lag mit 2073 K (1800°C) deutlich über der höchsten Messtemperatur; eine Veränderung der Morphologie und eine dadurch hervorgerufene Veränderung der Wärmeleitfähigkeit der Probe während der Messung kann damit ausgeschlossen werden.

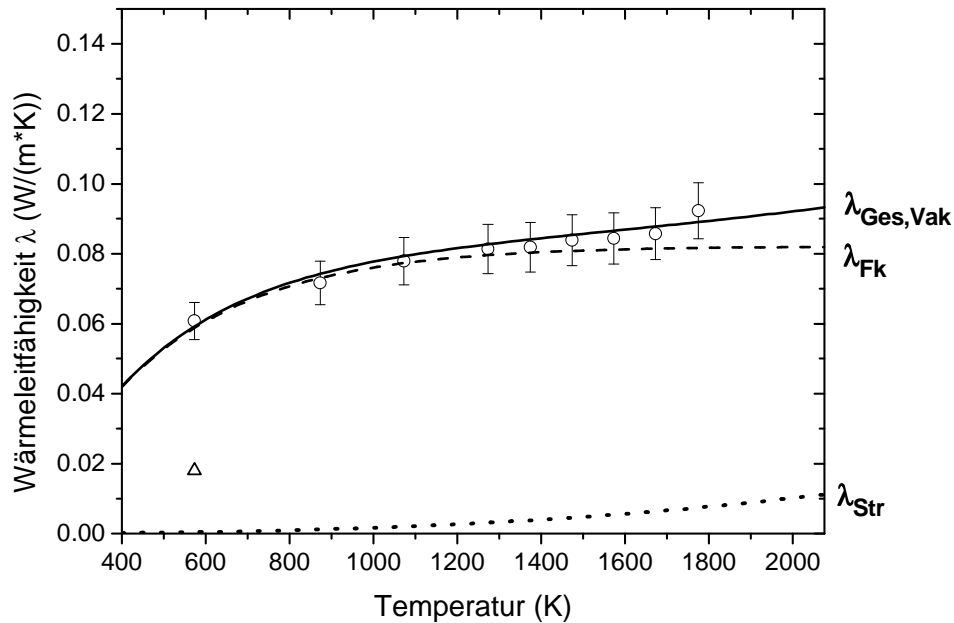


Abbildung 5.16: Wärmeleitfähigkeit eines Aerogels ($R/C = 2000$; $M = 25$; $T_{Gl} = 2073\text{K}$ (1800°C); $\rho = 225\text{ kg/m}^3$) als Funktion der Temperatur im Vakuum (\circ). Wärmeleitfähigkeit desselben Aerogels jedoch bei 800°C pyrolysiert und nicht gegläht (\triangle). Strahlungs- ($\cdot \cdot \cdot$) und Festkörperanteil ($- - -$) der Wärmeleitfähigkeit und die daraus resultierende Gesamtwärmeleitfähigkeit des bei 1800°C geglähten Aerogels im Vakuum (—).

Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{Ges,Vak}$ setzt sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen im Vakuum aus dem Festkörperanteil λ_{Fk} und dem Strahlungsanteil λ_{Str} zusammen. Um λ_{Fk} von $\lambda_{Ges,Vak}$ zu separieren, wurden die Messpunkte bis 1373 K (1100°C) mit Gleichung (3) mit ν und l_{ph} als freie Parameter angefitet. Der Strahlungsanteil entspricht den in Abbildung 5.15 gezeigten Werten. Die Wärmeleitfähigkeitswerte können wegen der Abhängigkeit des Festkörperanteils von der Glühtemperatur (s. Abbildung 5.11) im Falle der gezeigten Probe maximal bis 2073 K (1800°C) extrapoliert werden. Man sieht, dass der Festkörperanteil die Wärmeleitfähigkeit im gesamten Temperaturbereich dominiert. Die Temperaturabhängigkeit von λ_{Fk} wird im Wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bestimmt (vgl. Abbildung 5.9).

Um die Wärmeleitfähigkeit dieses Materials für höhere Temperaturen zu modellieren, muss der Festkörperbeitrag λ_{Fk} entsprechend der Maximaltemperatur angepasst werden (vgl. $\lambda_{Fk}(T_G)$ Abbildung 5.11). Dazu wurde die Änderung der Wärmeleitfähigkeit dieses C-Aerogels auf Grund von unterschiedlicher Pyrolyse- bzw. Glühtemperatur von 800°C und 1800°C bestimmt (\circ und \triangle bei 573 K in Abbildung 5.16) und linear bis zur Maximaltemperatur extrapoliert. Die Temperaturabhängigkeit wurde entsprechend der Fitfunktion in Abbildung 5.16 bis zur Maximaltemperatur fortgesetzt. Für die Wärmeleitfähigkeit unter Argonatmosphäre wurde ein konstanter Wert für den Gasbeitrag von $\lambda_{Gas} = 0,020\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ zu den Vakuumdaten addiert (vgl. Abbildung 5.14). In Abbildung 5.17 sind die so berechneten theoretischen Wärmeleitfähigkeiten für das C-Aerogel mit der (im Rahmen dieser Arbeit

synthetisierten geringsten) Dichte von 225 kg/m^3 für Temperaturen bis 2773 K (2500°C) dargestellt.

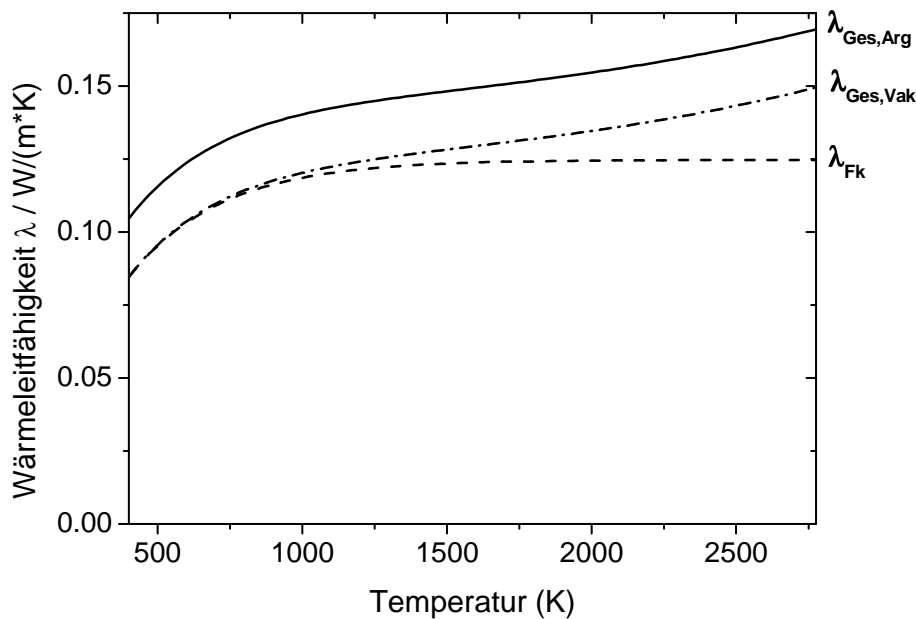


Abbildung 5.17: Modellierte Wärmeleitfähigkeiten eines C-Aerogels ($R/C = 2000$; $M = 25$) extrapoliert bis 2773 K (2500°C); im Vakuum ($- \cdot -$) und unter Argonatmosphäre ($—$). Der theoretische Festkörperanteil der Wärmeleitfähigkeit ($- - -$).

Abbildung 5.18 zeigt einen Vergleich der extrapolierten Wärmeleitfähigkeit für das beste im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Kohlenstoffaerogel ($R/C = 2000$; $M = 25$; vgl. Tabelle 23 im Anhang A3) mit den Literaturwerten der Wärmeleitfähigkeit kommerziell erhältlicher Hochtemperatur-Wärmedämmmaterialien [110-112]. Bei den kommerziell erhältlichen Materialien handelt es sich ausschliesslich um Filze aus Kohlefasern. Für Temperaturen unter etwa 800°C existieren Filze, die verglichen mit dem C-Aerogel durchaus niedrigere Wärmeleitfähigkeiten aufweisen. Dies ist auf die geringere Dichte der Filze (typisch: $\rho \approx 0,1 \text{ g/cm}^3$) und der damit verbundenen niedrigen Festkörperwärmeleitfähigkeit zurückzuführen.

Allen Filzen gemeinsam ist jedoch der relativ starke Anstieg der Wärmeleitfähigkeit für Temperaturen oberhalb von 800°C . Für diese Temperaturen liegt die Wärmeleitfähigkeit des C-Aerogels deutlich unter der Wärmeleitfähigkeit der Kohlefaser-Filze. Der Grund hierfür liegt einerseits in der verringerten Gaswärmeleitfähigkeit, andererseits in der höheren spezifischen Extinktion und der damit verbundenen kleineren Strahlungswärmeleitung des C-Aerogels. Bei einer Temperatur von 2000°C dämmt das C-Aerogel etwa 4 bis 5mal besser als die kommerziell erhältlichen Hochtemperatur-Wärmedämmmaterialien.

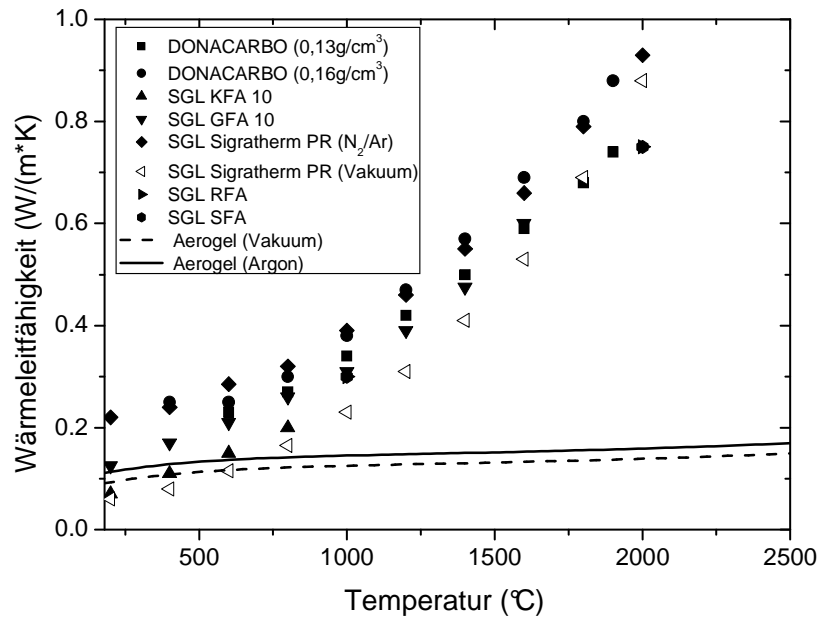


Abbildung 5.18: Literaturwerte der Wärmeleitfähigkeiten von kommerziell erhältlichen Wärmedämmstoffen [110-112] mit Dichten von etwa $\rho \approx 100 \text{ kg/m}^3$ und die bis 2500°C modellierte Wärmeleitfähigkeit eines C-Aerogels der Dichte $\rho = 225 \text{ kg/m}^3$ als Funktion der Temperatur.

Aerogel/Faser Komposite

Die Veränderungen des Partikelwachstums in Gelen während des Sol-Gel Prozesses durch die Anwesenheit von Fasern in der Eduktlösung wurde bereits von Petricevic festgestellt [90]. Die Erklärung dieses Phänomens durch hydrophile bzw. hydrophobe Faserflächen und dadurch bedingte katalytische Effekte konnte mit den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht bestätigt werden. Vielmehr reichte es aus, wenn das Lösungsmittel der Eduktlösung bereits vorher mit den Fasern in Kontakt war, um die Partikelbildung zu beeinflussen. Messungen ergaben eine Veränderung des pH-Wertes des Lösungsmittels durch den Faserkontakt. Neutralisationsversuche konnten diesen Effekt entgegengewirken und die Änderung des pH-Wertes der Eduktlösung als Ursache des veränderten Partielwachstums bestätigen.

Die mechanischen Eigenschaften sowohl der Aerogel/Faserfilz Komposite, bei denen sich die Fasern in der Aerogelmatrix befinden, als auch der kaschierten Aerogelproben, bei der sich die Fasern auf einer dünnen Oberflächenschicht befinden, wurden lediglich qualitativ bewertet. Dabei erwiesen sich beide Materialien verglichen mit C-Aerogelen ohne Fasern als deutlich stabiler. Es ist davon auszugehen, dass diese Materialien mechanischen Belastungen bei weiterführenden Bearbeitungen (Bohren, Sägen, usw.) problemlos standhalten können. Ebenso wäre die mechanische Stabilität dieser Formkörper für selbsttragende Wärmedämmzwecke (z. B. an der Decke einer Prozesskammer) ausreichend.

Die thermographischen Messungen zeigen jedoch, dass sich die Wärmeleitfähigkeit der infiltrierten Filze durch die Kohlefasern im Komposit gegenüber dem C-Aerogel ohne Fasern erhöht. Im günstigsten Fall, d. h. wenn die Vorzugsrichtung der Kohlefasern senkrecht zum Temperaturgradienten ausgerichtet ist steigt die Wärmeleitfähigkeit des gemessenen C-Aerogels ohne Fasern bei Raumtemperatur von $0,035 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (s. Tabelle 22; Probe 1; $p = 0,048 \text{ mbar}$) auf $0,40 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ im Aerogel/Faser Komposit an. In Abbildung 5.19 sind die entsprechenden Wärmeleitfähigkeiten graphisch dargestellt. Die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Komposits wird durch die rel. große Wärmeleitfähigkeit der Kohlefasern entlang der Faserrichtung (typisch: einige $10 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) einerseits und dem Kurzschluss von sich kreuzenden Fasern durch Aerogelpartikel andererseits verursacht. Dadurch bilden sich im Komposit durchgehende „Pfade“ mit sehr gerigem thermischen Widerstand aus, die die Wärmeleitfähigkeit des Komposits entsprechend erhöhen.

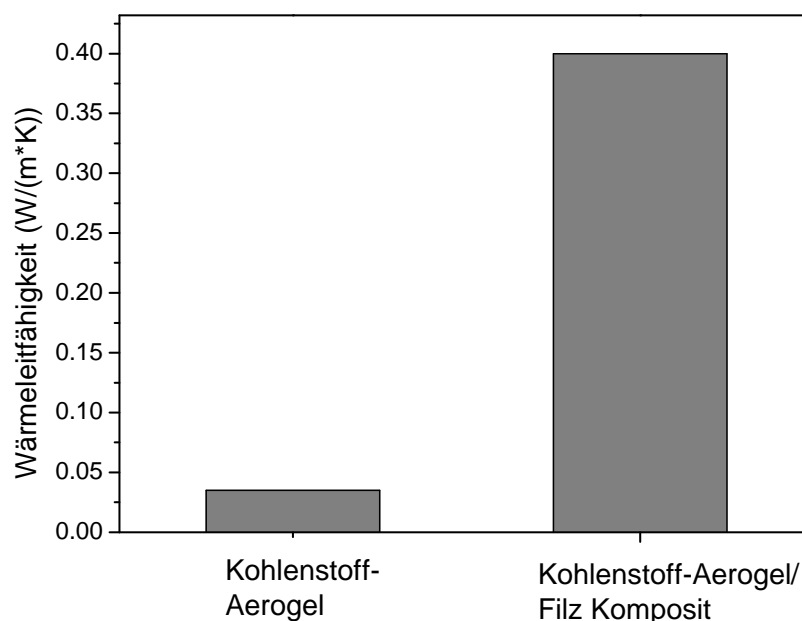


Abbildung 5.19: Vergleich der Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur von einem C-Aerogel ($R/C = 1500$; $M = 30$) und desselben Aerogels als Komposit mit einem Kohlefaserfilz.

Die Kaschierung, also der Verbund des Aerogels mit Kohlefasern auf der Oberfläche erweist sich demgegenüber als vorteilhaft, da sich die Wärmeleitfähigkeit des Aerogels abgesehen von einer dünnen Oberflächenschicht nicht verändern sollte. Wärmeleitfähigkeitsmessungen an diesen kaschierten C-Aerogelplatten sind bisher noch nicht durchgeführt worden, da die im Labormaßstab maximal herstellbare Probengröße für die entsprechenden stationären Messungen in den am ZAE Bayern verfügbaren Plattenapparaturen nicht ausreicht.

6 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern wichtige neue Erkenntnisse über die Wärmetransportmechanismen in C-Aerogelen, insbesondere bei hohen Temperaturen. Daraus ergeben sich Ansätze für eine weitere Optimierung bezüglich der Wärmedämmeigenschaften. Die durchgeführten Messungen bestätigen die bereits von anderen Gruppen nachgewiesene starke Dichteabhängigkeit der Festkörperwärmeleitfähigkeit. Es ist daher nahe liegend, im Hinblick auf eine weitere Reduktion der Wärmeleitfähigkeit, die Dichte der Aerogele weiter zu verringern. Die Versuchsreihen zur Synthese zeigten jedoch, dass die Nassgele durch die angewendete Trocknung unter Umgebungsbedingungen sogar bei vorherigem Austausch der Porenflüssigkeit schrumpfen. Diese Schrumpfung wirkt jedoch einer angestrebten geringen Dichte entgegen. Daher wäre es günstig, die Oberflächengruppen des RF-Nassgels chemisch so zu modifizieren, dass sich das Gelgerüst während der Trocknung lediglich elastisch verformt. Damit würde das Gel nach der Trocknung seine ursprünglichen Dimensionen wiedererlangen. Dieser Effekt ist von Silica-Aerogelen als Springback-Effekt bekannt [113]. Die Messungen der Aerogelstruktur als Funktion der Glüh Temperatur zeigen weitgehende Stabilität der Mesoporosität, aber eine Vergrößerung und höhere Ordnung der kristallinen Bereiche in den Primärpartikeln des Aerogels. Dadurch vergrößert sich die mittlere freie Weglänge der Phononen und die Festkörperwärmeleitfähigkeit steigt. Ein gezielter Einbau von Störstellen in die kristallinen Bereiche könnte die Festkörperwärmeleitfähigkeit verkleinern. Dies könnte idealerweise durch Zugabe von Fremdatomen in die Eduktlösung zu Beginn der Aerogelsynthese geschehen. Da die chemischen Reaktionen während des Sol-Gel-Prozesses im bereits untersuchten Resocin/Formaldehyd-System jedoch erfahrungsgemäß durch die Anwesenheit von zusätzlichen chemischen Komponenten anders verlaufen, wären neue Versuchsreihen bezüglich der dann entstehenden Morphologie durchzuführen. Eine weitere zukünftige Aufgabe ist die verbesserte Präparation von C-Aerogelen für infrarot-optische Messungen. Die in dieser Arbeit durchgeführte Probenpräparation zeigte eine unbefriedigende Reproduktion der Homogenität der Massenbelegung. Dadurch ist es sehr aufwändig, die spezifischen Extinktionskoeffizienten mit einer entsprechenden Genauigkeit zu bestimmen. Eine verbesserte Probenpräparation für dieses Messverfahren würde eine präzise Bestimmung des Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit der Aerogelstruktur ermöglichen. Damit könnte der Strahlungswärmetransport in C-Aerogelen zusammen mit den übrigen Wärmetransportmechanismen weiter optimiert werden. Schließlich sollten die unter Laborbedingungen ermittelten thermischen Daten des untersuchten Materials im praktischen Einsatz bewiesen werden. Dadurch könnten sich Erkenntnisse über die Langzeitstabilität und der Zyklenfestigkeit des Materials gewinnen lassen.

Literaturverzeichnis

1. Presse und Informationsdienst der Bundesregierung, *G8 Gipfel 2007 Heiligendamm*. 2007.
2. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie. *Energiegewinnung und Energieverbrauch*. 2008 [cited 2008 29.04.2008]; Available from: <http://www.bmwi.de/BMWi/Navigation/Energie/energiestatistiken.did=176660.html>.
3. H.L. Brown, *Energy Analysis of 108 Industrial Processes*. 1996: Prentice Hall.
4. J. Fricke and A. Emmerling, *Aerogels - Preparation, Properties, Applications. Structure and Bonding*, 1992. **77**: p. 37-87.
5. X. Lu, *Transport Properties of Porous Media*, Physikalisches Institut, Würzburg, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1991), Doktorarbeit
6. R.W. Pekala and F.M. Kong, *A Synthetic Route to Organic Aerogels - Mechanism, Structure, and Properties*. Journal De Physique, 1989. **50**(C-4): p. C433-C440.
7. R.W. Pekala, *Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde*. Journal of Materials Science, 1989. **24**(9): p. 3221-3227.
8. D.C. Wu, R.W. Fu, S.T. Zhang, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Preparation of low-density carbon aerogels by ambient pressure drying*. Carbon, 2004. **42**(10): p. 2033-2039.
9. R. Petricevic, G. Reichenauer, V. Bock, A. Emmerling, and J. Fricke, *Structure of Carbon Aerogels Near the Gelation Limit of the Resorcinol-Formaldehyde Precursor*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **225**(1): p. 41-45.
10. V. Bock, A. Emmerling, and J. Fricke, *Influence of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **225**(1): p. 69-73.
11. G. Reichenauer. *CO₂ Adsorption in Synthetic Hard Carbons*. in *Characterization of Porous Solids*. 2007. Aix-en-Provence, France: Elsevier B.V.
12. J. Fricke, *Aerogels*. 1986: Springer.
13. P. Löbmann, *Darstellung und Charakterisierung von Aerogelen im System Bleititanat* Fraunhofer Institut für Silicatforschung Würzburg und Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1995), Diplomarbeit
14. S. Geis, *Piezoactive PZT-Aerogels*, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2001), Dissertation
15. US 5.476.878 A1, *Organic aerogels from the sol-gel polymerization of phenolic-furfural mixtures*, R.W. Pekala
16. S.S. Kistler, *Coherent Expanded Aerogels*. Journal of Physical Chemistry A, 1992. **36**(1): p. 52-64.
17. A. Gardziella, L.A. Pilato, and A. Knop, *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety, and Ecology*. 2000: Springer.
18. R.W. Pekala and C.T. Alviso, *Carbon aerogels and xerogels*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 1992. **270**: p. 3-14.

19. U. Fischer, R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, and J. Fricke, *Carbon Aerogels as Electrode Material in Supercapacitors*. Journal of Porous Materials, 1997. **4**: p. 281-285.
20. R. Saliger, *Carbon Aerogels for Application in Electrochemical Double Layer Capacitors*, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1999), Dissertation
21. D.F. Albert, G.R. Andrews, R.S. Mendenhall, and J.W. Bruno, *Supercritical methanol drying as a convenient route to phenolic-furfural aerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **296**(1-2): p. 1-9.
22. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel science*. 1990: Academic Press Boston.
23. U. Klett, *Herstellung und Charakterisierung von Vanadiumoxid-dotierten Silica Aerogelen*, Julius Maximilians Universität (1999), Doktorarbeit
24. U. Klett, *Überkritische Trocknung von TMOS- und RF-Gelen*, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1993), Diplomarbeit
25. S. Hæreid, M.A. Einarsrud, and G.W. Scherer, *Mechanical strengthening of TMOS-based alcogels by aging in silane solutions*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1994. **3**(3): p. 199-204.
26. D. Lide, *The CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th*. Vol. **94**: p. 9–44.
27. R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, T. Tillotson, S. Geis, and J. Fricke, *Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **221**(2-3): p. 144-150.
28. O. Nilsson, V. Bock, R. Caps, and J. Fricke, *High Temperature Thermal Properties of Carbon Aerogels*. Thermal Conductivity 22, 1994: p. 878 - 887.
29. U. Heinemann, *Wärmetransport in semitransparenten nichtgrauen Medien am Beispiel von SiO₂-Aerogelen*, Fakultät für Physik und Astronomie, Universität Würzburg (1993), Dissertation
30. J. Hetfleisch, *Wärmetransport in bereichsweise gestützten Vakuum-Superisolationen*, Physikalisches Institut, ZAE Würzburg, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1995), Doktorarbeit
31. J. Fricke, *Materials research for the optimization of thermal insulations*. High Temperatures. High Pressures(Print), 1993. **25**(4): p. 379-390.
32. F. Reif and W. Muschik, *Statistische Physik und Theorie der Wärme*. 1987: de Gruyter.
33. P.G. Klemens, *Thermal Conductivity 20*, ed. D.P.H.a.T. Hasselmann, J. R. Jr. Vol. 20. 1989, New York: Hasselmann, D. P. H. and Thomas, J. R. Jr. 7.
34. X.P. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, and R.W. Pekala, *Thermal and Electrical-Conductivity of Monolithic Carbon Aerogels*. Journal of Applied Physics, 1993. **73**(2): p. 581-584.
35. P. Scheuerpflug, *Tieftemperatureigenschaften von SiO₂-aerogelen*, Bayerische Julius Maximilians Universität Würzburg (1992), Dissertation
36. V. Bock, O. Nilsson, J. Blumm, and J. Fricke, *Thermal Properties of Carbon Aerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **185**(3): p. 233-239.
37. H.C. Hottel and A.F. Sarofim, *Radiative Transfer*. 1967: McGraw-Hill Education.

38. P. Wang, *Preparation and Optical Characterization of Silica Aerogels*, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1993), Dissertation
39. J.D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2.* 1982, Auflage.
40. M. Wiener, G. Reichenauer, F. Hemberger, and H.P. Ebert, *Thermal conductivity of carbon aerogels as a function of pyrolysis temperature*. International Journal of Thermophysics, 2006. **27**(6): p. 1826-1843.
41. R. Siegel and J.R. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer, 1972*, New York: McGraw-Hill.
42. J.R. Howell and R. Siegel, *Thermal Radiation Heat Transfer*. 1981: Hemisphere.
43. R. Caps, *Strahlungswärmeströme in evakuierten thermischen Superisolationen*, Physikalisches Institut, EP II Würzburg, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1985), Doktorarbeit
44. J. Manara, *Infrarot-optischer Strahlungstransport zur Analyse der Struktur und der Wärmeleitfähigkeit von Keramiken für Hochtemperaturanwendungen*, Physikalisches Institut, ZAE Würzburg, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2001), Doktorarbeit
45. J. Fricke, D. Büttner, and R. Caps, *Druckbelastbare evakuierte Superisolationen (DESI) - Schlußbericht*. 1989, Universität Würzburg: Würzburg.
46. Y.S. Touloukian, P.E. Liley, and S.C. Saxena, *Thermophysical Properties of Matter Volume 3; Thermal Conductivity; Nonmetallic Liquids and Gases*. 1970: New York, NY: IFI/Plenum Data Corporation.
47. P.W. Atkins, *Physikalische Chemie, 2. Auflage*. VCH Weinheim, 1988.
48. M. Smoluchowski, *Über den Temperatursprung bei Wärmeleitung in Gasen*. Akad. Wiss. Wien, 1898. **107**: p. 304.
49. M.G. Kaganer, *Thermal Insulation in Cryogenic Engineering*. 1969: Israel Program for Scientific Translations.
50. H. Schwab, *Vakuumisolationspaneele - Gas- und Feuchteintrag sowie Feuchte- und Wärmetransport*, Physikalisches Institut der Julius-Maximilians-Universität (2004), Doktorarbeit
51. J. Fricke, D. Büttner, and R. Caps, *Druckbelastbare evakuierte Superisolationen (DESI)*. 1989, Physikalisches Institut der Universität Würzburg: Würzburg.
52. DE 102007002594.9, *Beschichtete Kohlenstoffhaltige Aerogelplatte*, M. Wiener and G. Reichenauer
53. G. Savage, *Carbon-Carbon Composites*. 1993, London, UK: Chapman Hall.
54. R.L. McCreery, *Carbon electrodes: structural effects on electron transfer kinetics*. Electroanalytical Chemistry, 1991. **17**: p. 221–374.
55. F. Tuinstra and J.L. Koenig, *Raman spectra of graphite*. J. Chem. Phys., 1970. **53**(3).
56. D.S. Knight and W.B. White, *Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy*. Journal of Materials Research, 1989. **4**(2): p. 385-393.
57. R.J. Nemanich, G. Lucovsky, and S.A. Solin, *Infrared active optical vibrations of graphite*. Solid State Commun, 1977. **23**: p. 117–120.

58. K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*. 1988: John Wiley & Sons, New York.
59. J. Robertson, *Amorphous carbon*. *Advances in Physics*, 1986. **35**(4): p. 317-374.
60. G.A.M. Reynolds, A.W.P. Fung, Z.H. Wang, M.S. Dresselhaus, and R.W. Pekala, *The Effects of External Conditions on the Internal Structure of Carbon Aerogels*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995. **188**(1-2): p. 27-33.
61. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Second ed. 1982, London.
62. P.A. Webb, C. Orr, and C. Micromeritics Instrument, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. 1997: Micromeritics Instrument Corp.
63. S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**(2): p. 309-319.
64. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. *Pure Appl. Chem*, 1985. **57**(4): p. 603–619.
65. I. Langmuir, *The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids*. *Journal of the American Chemical Society*, 1916. **38**(11): p. 2221-2295.
66. B.C. Lippens, B.G. Linsen, and J.H. de Boer, *Studies on pore systems in catalysts. I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation*. *J. Catal*, 1964. **3**(1): p. 32–37.
67. J.H. De Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, and T.J. Osiga, *The t-curve of multimolecular N₂-adsorption*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966. **21**: p. 405.
68. G. Reichenauer, C. Stumpf, and J. Fricke, *Characterization of SiO₂, Rf and Carbon Aerogels by Dynamic Gas-Expansion*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995. **186**: p. 334-341.
69. O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-ray scattering*. 1982, Academic Press Inc.: London.
70. R. Brandt, *Sauer katalysierte, unterkritisch getrocknete Resorcin-Formaldehyd-Aerogele und daraus abgeleitete Kohlenstoff-Aerogele*, Fakultät für Physik und Astronomie, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2005), Dissertation
71. A. Emmerling, *Strukturuntersuchungen an hochporösen Sol-Gel Proben*, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1989), Diplomarbeit
72. H.G. Haubold, K. Gruenhagen, M. Wagener, H. Jungbluth, H. Heer, A. Pfeil, H. Rongen, G. Brandenburg, R. Moeller, and J. Matzerath, *JUSIFA—A new user-dedicated ASAXS beamline for materials science*. *Review of Scientific Instruments*, 1989. **60**: p. 1943.
73. G. Porod, O. Glatter, and O. Kratky, *Small-Angle X-ray Scattering, Section I, The Principles of Diffraction, General Theory*. 1982, Academic Press, London.
74. P. Debye, H.R. Anderson, and H. Brumberger, *Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The correlation Function and Its Application*. *Journal of Applied Physics*, 1957. **28**(6): p. 679 - 683.
75. A. Guinier, *Annalen der Physik*, 1939. **12**(161).

76. G. Reichenauer, *Micropore Adsorption Dynamics in Synthetic Hard Carbons*. Adsorption, 2005. **11**: p. 467-471.
77. R. Saliger, U. Fischer, C. Herta, and J. Fricke, *High surface area carbon aerogels for supercapacitors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **225**(1): p. 81-85.
78. V. Bock, A. Emmerling, R. Saliger, and J. Fricke, *Structural Investigation of Resorcinol Formaldehyde and Carbon Aerogels Using SAXS and BET*. Journal of Porous Materials, 1997. **4**: p. 287-294.
79. R.D. Cowan, *Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**: p. 926.
80. S. Weis, *Technische Wärmedämmung mit Kohlenstoffaerogel*, Zentrum für angewandte Energieforschung, Bayern, Julius Maximilians Universität (2007), Diplomarbeit
81. H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*. 1995, Oxford: Oxford Science Publications.
82. R. Hofmann, *Entwicklung einer Thermo-Optischen Meßanlage (TOM) zur in-situ Charakterisierung von Sintermaterialien*, Physikalisches Institut, ZAE Würzburg, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1997), Doktorarbeit
83. V. Drach, M. Wiener, G. Reichenauer, H.P. Ebert, and J. Fricke, *Determination of the Anisotropic Thermal Conductivity of a Carbon Aerogel–Fiber Composite by a Non-contact Thermographic Technique*. International Journal of Thermophysics, 2007. **28**(5): p. 1542-1562.
84. H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*. University Press, Oxford, 1959.
85. W.F. Hemminger and H.K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*. 1989: Springer.
86. J. Groß, *Mechanische Eigenschaften von Aerogelen*, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1987), Diplomarbeit
87. H. Pröbstle, *Kohlenstoffaerogele für den Einsatz in Superkondensatoren*, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2001), Dissertation
88. V. Bock, *Resorcin-Formaldehyd-Aerogele und ihre Pyrolyseprodukte*, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1998), Dissertation
89. S.S. Hulsey, C.T. Alviso, F.M. Kong, and R.W. Pekala, *The Effect of Pyrolysis Temperatures and Formulation on Pore Size Distribution and Surface Area of Carbon Aerogels*. 1992: San Francisco, CA. p. 9.
90. R. Petricevic, *Entwicklung funktioneller Gasdiffusionselektroden aus Kohlenstoffaerogelen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen*, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2000), Dissertation
91. M. Glora, M. Wiener, R. Petricevic, H. Pröbstle, and J. Fricke, *Integration of carbon aerogels in PEM fuel cells*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **285**(1-3): p. 283-287.

92. H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, and T. Suzuki, *Preparation of mesoporous carbon by freeze drying*. Carbon, 1999. **37**(12): p. 2049-2055.
93. Y. Hanzawa, H. Hatori, N. Yoshizawa, and Y. Yamada, *Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment*. Carbon, 2002. **40**(4): p. 575-581.
94. G. Reichenauer, A. Emmerling, J. Fricke, and R.W. Pekala, *Microporosity in Carbon Aerogels*, in *HASYLAB-Jahresreport*. 1998, HASYLAB am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY: Hamburg. p. 1-2.
95. D. Kehr, Fa. Schunk Kohlenstofftechnik GmbH; persönliche Mitteilung, 2004.
96. Degussa, *Technische Information, TI 1229, Wärmeleitfähigkeit und IR-optische Eigenschaften von Pigmentrußen*.
97. L. Bergmann and C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*. 2005: walter de Gruyter.
98. W. Behr, *NMR-Bildgebung an Silica Alkogelen bei Drücken bis zu 10 MPa*, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1999), Dissertation
99. M. Wiener, G. Reichenauer, T. Scherb, and J. Fricke, *Accelerating the synthesis of carbon aerogel precursors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **350**: p. 126-130.
100. E.R. Buiel, A.E. George, and J.R. Dahn, *Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose*. Carbon, 1999. **37**(9): p. 1399-1407.
101. A. Gibaud, J.S. Xue, and J.R. Dahn, *A small angle X-ray scattering study of carbons made from pyrolyzed sugar*. Carbon, 1996. **34**(4): p. 499-503.
102. G. Reichenauer, A. Emmerling, J. Fricke, and R.W. Pekala, *Microporosity in carbon aerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **225**(1): p. 210-214.
103. A. Dutschke, *TEM Aufnahme*. 2004, ISC Fraunhoferinstitut für Silicatforschung: Würzburg.
104. H.L. Riley, Chem. Ind., 1939. **58**: p. 391.
105. J. Blumm, Fa. Netzsch Gerätebau; persönliche Mitteilung. 2008.
106. J.G. Hust and S. United States National Bureau of, *A Fine-grained, Isotropic Graphite for Use as NBS Thermophysical Property RM's from 5 to 2500 K*. 1984: For sale by the Supt. of Docs., USGPO.
107. P. Scheuerpflug, M. Hauck, and J. Fricke, *Thermal-Properties of Silica Aerogels between 1.4-K and 330-K*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **145**(1-3): p. 196-201.
108. X. Lu, M.C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, O. Nilsson, J. Fricke, and R.W. Pekala, *Thermal Conductivity of Monolithic Organic Aerogels*. Science, 1992. **255**(5047): p. 971-972.
109. K. Swimm, G. Reichenauer, S. Vidi, and H.P. Ebert, *Gas Pressure Dependence of the Heat Transport in Porous Solids with Pores Smaller than 10 μm* . International Journal of Thermophysics, 2008(accepted for publication).
110. *Datenblätter KFA 10 / GFA 10, 10 2006 / 0.5E d*. SGL Carbon GmbH, 2006.
111. *Datenblatt DONACARBO, document number: QC-015-650E*. Osaka Gas Chemicals, 2005.
112. *Datenblatt Sigratherm PR, 05 2001/1 2NÄ*. SGL Carbon GmbH, 2001.

113. J. Fricke and A. Emmerling, *Aerogels - Recent progress in production techniques and novel applications*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998. **13**(1-3): p. 299-303.

Anhang

A1 Gleichungen für die Berechnung der Eduktanteile für die Aerogelsynthese auf der Basis von Resorcin und Formaldehyd

Variablen/Konstanten:

RC	molares Verhältnis von Resorcin zu Katalysator
M	Verhältnis der Massen von Resorcin und Formaldehyd zur Masse der Eduktlösung (%)
m_{ges}	Masse der Eduktlösung (g)
$Konz_{Form}$	Konzentration der verwendeten Formaldehydlösung. Hier: $Konz_{Form} = 0,375$
Mm_{Res}	molare Masse von Resorcin (110,11 g/mol)
Mm_{Form}	molare Masse von Formaldehyd (30,03 g/mol)
FR	molares Verhältnis von Formaldehyd zu Resorcin. Hier: $FR = 2$
c_{Kat}	Molarität des Katalysators. Hier: $c_{Kat} = 0,05$

$$m_{Formaldehyd} (g) = \frac{M \cdot 0,01 \cdot m_{ges}}{Konz_{Form} \cdot \left(\frac{Mm_{Res}}{FR \cdot Mm_{Form}} + 1 \right)}$$

$$m_{Resorcin} (g) = M \cdot 0,01 \cdot m_{ges} - m_{Formaldehyd} \cdot Konz_{Form}$$

$$m_{Kat} = \frac{m_{Resorcin} \cdot 1000}{Mm_{Res} \cdot RC \cdot c_{Kat}}$$

$$m_{Wasser} = m_{ges} - m_{Formaldehyd} - m_{Resorcin} - m_{Kat}$$

A2 Analyse der Messunsicherheiten

Wärmeleitfähigkeit aus Laser-Flash Messungen

Relative Messunsicherheit der einzelnen Meßgrößen: $\frac{\Delta a}{a} = 5,0\%$; $\frac{\Delta \rho}{\rho} = 5,0\%$; $\frac{\Delta c_p}{c_p} = 5,0\%$.

$$\Rightarrow \text{Relativer Fehler der Wärmeleitfähigkeit: } \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{100}{\lambda} \cdot \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot (\Delta x_i)^2} = 8,7\%$$

Dichtemessungen (Kap. 4.1.4)

Unsicherheit der Probendimension und der Masse: $\Delta r = \Delta l = 0,05\text{mm}$; $\Delta m = 0,015\text{g}$.

Relative Messunsicherheit der einzelnen Messgrößen: $\frac{\Delta r}{r} = 0,5\%$; $\frac{\Delta l}{l} \approx 1\%$; $\frac{\Delta m}{m} \approx 3\%$.

=> Relativer Messunsicherheit der Dichte: $\frac{\Delta \rho}{\rho} = 0,5\% + 0,5\% + 1\% + 3\%$.

Stickstoffsorptionsmessungen

Die relativen Fehler der aus den Sorptionsmessungen bestimmten Größen ergeben sich hauptsächlich durch die Festlegung des Fitbereichs der entsprechenden Auswertung. Für die einzelnen Größen wurden folgende typische relative Messunsicherheiten empirisch ermittelt:

$$\frac{\Delta V_{mic}}{V_{mic}} = 7\%; \quad \frac{\Delta S_{mic}}{S_{mic}} = 6\%; \quad \frac{\Delta S_{ext}}{S_{ext}} = 9\%; \quad \frac{\Delta S_{BET}}{S_{BET}} = 5\% .$$

(U)SAXS-Messungen

Der Unsicherheiten der aus den SAXS-Messungen bestimmten Größen (Primärpartikel D_{Part} und der Mikrostrukturen D_{μ}) ergibt sich hauptsächlich durch die Festlegung des Fitbereichs und somit aus dem Urteilsvermögen des Auswerters. Die relativen Unsicherheiten wurden zu 8% angenommen.

Raman-Messungen

Die Unsicherheit bei den Raman-Messungen ergibt sich hauptsächlich aus der Bestimmung der Halbwertsbreite der gemessenen Peaks. Die relativen Unsicherheiten der Halbwertsbreiten ergaben sich aus der Fitroutine zu $\frac{\Delta \Gamma}{\Gamma} = 3,0\%$. Diese Unsicherheit ergibt sich auch bei der Bestimmung der integrierten Intensitäten I_D und I_G . Daraus berechnet sich der relative Fehler für die Berechnung der Mikrokristallitgröße zu $\Delta L_a/L_a = 6\%$.

XRD-Messungen

Die relativen Messunsicherheiten der Peakposition ($\frac{\Delta \theta}{\theta} \approx 0,5\%$) und der Halbwertsbreite ($\frac{\Delta \Gamma}{\Gamma} = 1,2 - 2,5\%$) ergeben sich aus der Fitroutine. Die relative Unsicherheit bei der Bestimmung der Mikrokristallitgröße L_c beinhaltet zusätzlich die Variation des Fitbereichs und

des Untergrundes. Der relative Fehler der Mikrokristallitgröße $\Delta L_c / L_c$ wurde zu 6 % angenommen.

Elektrische Leitfähigkeit (Kap. 4.1.4)

Unsicherheit bei der Bestimmung der Fläche A:

Unsicherheit der Probendimension: $\Delta b = \Delta h = 0,01\text{cm}$

$$\Rightarrow \frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta h}{h} \approx 4\%$$

Unsicherheit der Widerstandsmessung: $\frac{\Delta R}{R} \approx 3\%$

Unsicherheit der Bestimmung des Abstandes der Messspitzen: $\frac{\Delta x}{x} = 2\%$

$$\Rightarrow \text{Relativer Fehler der elektrischen Leitfähigkeit: } \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta x}{x} = 9\%$$

Messung der Schallausbreitungsgeschwindigkeit im Aerogel:

Unsicherheit der Probenlänge: $\frac{\Delta l}{l} = 1\%$

Unsicherheit der Bestimmung der Laufzeitmessung t: $\frac{\Delta t}{t} = 4\%$

$$\Rightarrow \text{Relativer Fehler der Ultraschallgeschwindigkeit: } \frac{\Delta v}{v} = \sqrt{\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2} = 4\%$$

Mittlere freie Weglänge der Phononen:

Relative Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit: 5%

Relative Unsicherheit bei der Bestimmung der Schallausbreitungsgeschwindigkeit: 4%

$$\Rightarrow \text{Relativer Fehler der mittl. freien Weglänge: } \frac{\Delta \bar{l}}{\bar{l}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v}{v}\right)^2} = 6\% .$$

Bestimmung der mittleren Poren- und Partikelgröße aus Stickstoffsorptionsmessungen:

$$\text{Fehler des Porendurchmessers: } \frac{\Delta d_{\text{pore}}}{d_{\text{pore}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{\text{pore}}}{V_{\text{pore}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_{\text{ext}}}{S_{\text{ext}}}\right)^2} = 12\% , \text{ mit } \frac{\Delta V_{\text{pore}}}{V_{\text{pore}}} = 9\% .$$

$$\text{Fehler des Partikeldurchmessers: } \frac{\Delta d_{\text{part}}}{d_{\text{part}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \rho_{\text{part}}}{\rho_{\text{part}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_{\text{ext}}}{S_{\text{ext}}}\right)^2} = 11\% , \text{ mit } \frac{\Delta \rho_{\text{part}}}{\rho_{\text{part}}} = 7\% .$$

A3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 16: Messwerte zur Berechnung des mittleren Porendurchmessers einer Probenserie von RF-Aerogelen aus Stickstoff-Sorptionsmessungen.

<i>R/C</i>	<i>M</i>	ρ (g/cm ³)	S_{ext} (m ² /g)	V_{μ} (cm ³ /g)	d_{pore} (nm)
1000	35	0,365 ± 0,018	214,4	0,057	38 ± 5
1500	35	0,375 ± 0,019	149,4	0,040	53 ± 6
3000	30	0,316 ± 0,016	7,4	0,003	1360 ± 163

Tabelle 17: Messwerte zur Berechnung der Dichte der Aerogele mit unterschiedlicher Glüh-temperatur nach Glg. (20).

Glüh-temperatur T_{Gl}	800°C	1000°C	1250°C	1500°C	1750°C	2000°C	2250°C	2500°C
Durchmesser (mm)	21,4	20,6	20,7	20,7	20,7	20,7	20,4	20,3
Länge (mm)	5,71	5,63	5,59	5,61	5,69	5,50	5,58	5,48
Masse (g)	0,652	0,606	0,607	0,571	0,577	0,560	0,572	0,558
Dichte (g/cm ³)	0,317 ±0,016	0,323 ±0,016	0,323 ±0,016	0,302 ±0,015	0,301 ±0,015	0,303 ±0,015	0,314 ±0,016	0,315 ±0,016

Tabelle 18: Messwerte für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit σ einer Serie von C-Aerogelen mit unterschiedlicher Glühtemperatur T_{Gl} .

Glühtemperatur (°C)	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
Breite b (cm)	0,65	0,67	0,58	0,92	0,81	0,85	0,57
Höhe h (cm)	0,56	0,56	0,56	0,57	0,52	0,56	0,55
Fläche A (cm ²)	0,36	0,38	0,33	0,52	0,42	0,48	0,31
R1 (Ω)	0,385	0,163	0,170	0,092	0,107	0,083	0,139
R2 (Ω)	0,380	0,164	0,171	0,095	0,110	0,090	0,139
R3 (Ω)	0,396	0,163	0,173	0,090	0,109	0,087	0,139
R _{mittel} (Ω)	0,387	0,163	0,171	0,092	0,109	0,087	0,139
σ (S/cm)	2,84 ± 0,26	6,54 ± 0,59	7,20 ± 0,65	8,30 ± 0,75	8,72 ± 0,78	9,66 ± 0,87	9,19 ± 0,83

Tabelle 19: Zusammenstellung der gemessenen Temperaturleitfähigkeiten (bei 300°C) und der daraus berechneten Wärmeleitfähigkeit von C-Aerogelen, synthetisiert mit verschiedenen R/C- und Massenverhältnissen und daraus resultierender Dichtevariation.

Probe		Dichte ρ (kg/m ³)	Temperaturleitfähigkeit a (mm ² /s)	Wärmeleitfähigkeit λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
R/C	M			
2000	25	225 ± 11	0,053	0,018 ± 0,002
3000	30	305 ± 15	0,107	0,049 ± 0,004
2000	30	320 ± 16	0,126	0,061 ± 0,005
1500	30	344 ± 17	0,148	0,076 ± 0,007
1000	35	404 ± 20	0,262	0,160 ± 0,014
1000	45	635 ± 32	0,409	0,462 ± 0,040

Tabelle 20: Messparameter, Messwerte der Temperaturleitfähigkeit und die daraus berechnete Wärmeleitfähigkeit von C-Aerogelen mit unterschiedlicher Glühtemperatur T_G .

T_G	800°C	1000°C	1250°C	1500°C	1750°C	2000°C	2250°C	2500°C
ρ (g/cm ³)	0,317	0,323	0,323	0,302	0,301	0,303	0,314	0,315
p (mbar)	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
T (°C)	303	306	300	300	308	308	302	304
$c_p(T)$ (J/(kg·K))	1508	1514	1503	1503	1517	1517	1507	1510
a (mm ² /s)	0,126	0,206	0,305	0,415	0,550	0,725	0,925	0,990
λ_{Fk} (W/(m·K))	0,061 ±0,005	0,101 ±0,009	0,142 ±0,009	0,188 ±0,016	0,251 ±0,022	0,333 ±0,029	0,438 ±0,038	0,471 ±0,041

Tabelle 21: Zusammenstellung der Messdaten aus Stickstoff-Sorptionsmessungen für die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers d_{pore} der Aerogelproben für die gasdruckabhängigen Laser-Flash Messungen.

	R/C	M (%)	Dichte (kg/m ³)	Pyrolyse- temp. (°C)	S_{ext} (m ² /g)	V_{μ} cm ³ /g	d_{pore} (nm)
Probe 1	1500	30	344 ±	800 ± 20	95 ± 9	0,251 ±0,018	93 ± 11
Probe 2	3000	30	305 ±	800 ± 20	16 ± 1	0,249 ±0,018	644 ± 77

Tabelle 22: Zusammenstellung der Messparameter zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Gasdruckes für zwei C-Aerogele mit mittleren Porengrößen von 93 nm (Probe 1) bzw. 644 nm (Probe 2).

$p_{\text{gas,Probe 1}}$ (mbar)	0,048	0,520	1,0	3,0	10,0	31,0	100,0	300,0	700,0	1000,0
$a_{\text{Probe 1}}$ (mm ² /s)	0,148	0,146	0,149	0,151	0,150	0,149	0,154	0,156	0,162	0,165
$\lambda_{\text{Probe 1}}$ ($\frac{mW}{m \cdot K}$)	35,3 ± 3,0	34,8 ± 3,0	35,6 ± 3,0	36,0 ± 3,0	35,8 ± 3,1	35,6 ± 3,1	36,8 ± 3,2	37,2 ± 3,2	38,7 ± 3,3	39,4 ± 3,4
$p_{\text{gas,Probe 2}}$ (mbar)	0,2	0,4	1,0	3,0	10,0	30,0	100,0	300,0	700,0	980,0
$a_{\text{Probe 2}}$ (mm ² /s)	0,101	0,101	0,102	0,102	0,107	0,119	0,144	0,175	0,197	0,203
$\lambda_{\text{Probe 2}}$ ($\frac{mW}{m \cdot K}$)	21,6 ± 1,9	21,8 ± 1,9	22,0 ± 1,9	22,0 ± 1,9	23,1 ± 2,0	25,7 ± 2,2	30,9 ± 2,7	37,5 ± 3,3	42,2 ± 3,7	43,5 ± 3,7

Tabelle 23: Charakteristische Daten des C-Aerogels ($R/C = 2000$; $M = 25$), dessen Gasbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit temperaturabhängig vermessen wurde.

T_G (°C)	Dichte ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	V_{pore} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	d_{pore} (nm)	d_{part} (nm)
1800 ± 20	225 ± 9	$3,7 \pm 0,4$	28 ± 2	38 ± 2	570 ± 68	99 ± 11

Tabelle 24: Messwerte und Messparameter der Laser-Flash Messungen für die Bestimmung der Gaswärmeleitfähigkeit eines C-Aerogels in Abhängigkeit der Temperatur.

Vakuum ($p < 5\cdot 10^{-4}$ mbar)									
T (°C)	300	600	800	1000	1101	1201	1300	1400	1502
c_p (J/(kg·K))	1503	1860	1966	2023	2040	2053	2063	2069	2074
a (mm^2/s)	0,203	0,188	0,188	0,187	0,185	0,187	0,186	0,187	0,199
λ (W/(m·K))	0,068 $\pm 0,006$	0,078 $\pm 0,007$	0,083 $\pm 0,007$	0,085 $\pm 0,007$	0,085 $\pm 0,007$	0,086 $\pm 0,007$	0,086 $\pm 0,007$	0,087 $\pm 0,008$	0,092 $\pm 0,008$
Argonatmosphäre ($p = 1000$ mbar)									
T (°C)	301	602	800	1000	1101	1200	1299	1400	1500
c_p (J/(kg·K))	1505	1861	1966	2023	2040	2053	2062	2069	2074
a (mm^2/s)	0,267	0,245	0,238	0,230	0,229	0,229	0,243	0,252	0,261
λ (W/(m·K))	0,090 $\pm 0,008$	0,102 $\pm 0,009$	0,105 $\pm 0,009$	0,104 $\pm 0,009$	0,105 $\pm 0,009$	0,105 $\pm 0,009$	0,112 $\pm 0,010$	0,117 $\pm 0,010$	0,121 $\pm 0,011$

Publikationen

Peer-reviewed papers:

- (1) M. Wiener, G. Reichenauer, S. Braxmeier, F. Hemberger, H.-P. Ebert, *Carbon aerogel based high temperature thermal insulation*, submitted to International Journal of Thermophysics, Oct. 2008
- (2) M. Wiener, G. Reichenauer, F. Hemberger, H.-P. Ebert, *Thermal conductivity of monolithic synthetic hard carbons as a function of pyrolysis temperature*, International Journal of Thermophysics, 27 (2006) 1826-1843.
- (3) M. Wiener, G. Reichenauer, T. Scherb, J. Fricke, *Accelerating the synthesis of carbon Aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids **350** (2004) 126-130.
- (4) M. Glora, M. Wiener, R. Petricevic, H. Pröbstle, J. Fricke, *Integration of carbon aerogels in PEM fuel cells*, J. Non-Cryst. Solids 285, (2001), 283-287
- (5) H. Pröbstle, M. Wiener and J. Fricke, *Carbon Aerogels for Electrochemical Double Layer Capacitors*, J. of Porous Materials, 10, (2003), 213-222
- (6) V. Drach, M. Wiener, G. Reichenauer, H.-P. Ebert, and J. Fricke, *Determination of the Anisotropic Thermal Conductivity of a Carbon Aerogel-Fiber Composite by a Non-contact Thermographic Technique*, Int. Journal of Thermophysics, (2007), online available

Reporte:

- (1) M. Wiener, G. Reichenauer and H.-P. Ebert, *Carbon Aerogels as High Temperature Thermal Insulation Materials*, Extended Abstract, Carbon Conf. Jul. 2007, Seattle, USA.
- (2) M. Wiener, G. Reichenauer, S. V. Roth and G. Goerigk, *Effect of Heat Treatment on the Structure and the Thermal Conductivity of Carbon Aerogels*, Hasylab Annual Report 2005.
- (3) M. Wiener, M. Hofmann and G. Reichenauer, *Impact of the Catalyst Concentration on the Morphology of Ambient Pressure Dried Carbon Aerogels*, Hasylab Annual Report 2004
- (4) M. Wiener, M. Hofmann and G. Reichenauer, *Effect of Drying Shrinkage on the Mesoporosity of Ambient Pressure Dried Carbon Aerogels*, Hasylab Annual Report 2004
- (5) M. Wiener, G. Reichenauer, J. Fricke, *Structural Changes upon Gelation and Aging of Carbon Aerogel Precursors*, Hasylab Annual Report 2003.
- (6) R. Brandt, M. Wiener, S. Braxmeier, G. Reichenauer and H. P. Ebert, *(U)SAXS investigation of SiO₂-encapsulated Na₂CO₃-hydrates*, Hasylab Annual Report 2005

- (7) Martin Glora, Matthias Wiener, Jochen Fricke, *Elektroden aus Kohlenstoffaerogel für PEM-Brennstoffzellen*, Frühjahrstagung der DPG Hamburg März 2001
- (8) M. Glora, M. Wiener, J. Fricke, *Fiber Reinforced Carbon Aerogels as Gas Diffusion Electrodes for PEM Fuel Cells*, 4th International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, 9.- 13. Juli 2001, Montreal, Canada
- (9) M. Glora, M. Wiener, H. Pröbstle, G. Reichenauer, J. Fricke, *Sol-gel derived carbon sheets as electrodes for PEM fuel cells*, Extended Abstract, Carbon Conf. Sept. 2002, Beijing, China.
- (10) H. Pröbstle, M. Glora, M. Wiener, C. Schmitt, J. Fricke, *Sol-Gel Derived Carbons for Electrochemical Applications*, Extended Abstract, Carbon 2002, Beijing, China

Konferenzbeiträge / Poster:

- (1) M. Wiener, G. Reichenauer, F. Hemberger, H.-P. Ebert, *Carbon Areogel based high temperature thermal insulation*, 18th European Conference of Thermophysical Properties, Aug 31 – Sept 04, 2008, Pau, France
- (2) M. Wiener, G. Reichenauer and J. Fricke, *Nanoporous high temperature materials synthesized via a sol-gel process*,ACHEMA 2006, Frankfurt, Germany
- (3) M. Wiener, G. Reichenauer, F. Hemberger, H.-P. Ebert, *Thermal Conductivity of Carbon Aerogels as a Function of Pyrolysis Temperature*, 17th European Conference of Thermophysical Properties, September 5-8, 2005, Bratislava, Slovak Republic
- (4) M. Wiener, G. Reichenauer, T. Scherb, J. Fricke, *Accelerating the Synthesis of Carbon Aerogel Precursors*, 7. Int. Symp. on Aerogels, Nov. 2003, Alexandria/Virginia, USA
- (5) M. Wiener and G. Reichenauer, *Synthesis and Characterization of Nanoporous Materials: Research Activities at the Bavarian Center for Applied Energy Research*, Inside Pores, March 2006, La Grande Motte, France
- (6) G. Reichenauer, M. Wiener, F. Hemberger, H.-P. Ebert, *Impact of the pyrolysis temperature on the properties of carbon aerogels*, Carbon Conf. 2006, Aberdeen, UK

Patente/Erfindungsmeldungen:

DE 10 2007 002 594 A1, M. Wiener, G. Reichenauer, *Beschichtete kohlenstoffhaltige Aerogelplatte und Verfahren zu deren Herstellung*

EP 1 687 360 A1, H. Pröbstle, M. Wiener, J. Fricke, T. Schliermann, G. Reichenauer, *Polymergebundene funktionale Werkstoffe*

DE 10 2007 033 342 A1, M. Wiener, G. Reichenauer, *Formkörper aus porösem Karbidhaltigem Kohlenstoff-Werkstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung des Werkstoffes*

DE 10 2008 037 710.4, M. Wiener, G. Reichenauer, *Kohlenstoffhaltiger selbsttragender formstabiler Formkörper mit hoher spezifischer IR-Extinktion für Hochtemperaturanwendungen*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen und Institutionen bedanken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Insbesondere bei

- Herrn Prof. Dr. Jochen Fricke, der mir die Möglichkeit bot meine Promotion auf diesem interessanten Gebiet anzufertigen und für das mir entgegengebrachte Vertrauen;
- Frau Dr. Gudrun Reichenauer, die durch ihre Fachkompetenz und unermüdlicher Diskussionsbereitschaft maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat;
- Herrn Dr. D. Kehr (Fa. Schunk Kohlenstofftechnik GmbH) für die sehr fruchtbare Zusammenarbeit im Projekt FORCARBON und für die interessanten Einblicke in die Welt des Kohlenstoffs;
- Herrn Dr. G. Goerigk vom Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg für die freundschaftliche Unterstützung bei den Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten;
- Herrn Dr. M. Schreck der Universität Augsburg für die Durchführung der Raman-Messungen und die stets freundliche Diskussionsbereitschaft;
- der Fa. Schunk Kohlenstofftechnik GmbH für die Durchführung der Hochtemperaturexperimente, der Anfertigung von Probenformen und der Überlassung von Probenmaterial;
- meinen Kolleginnen und Kollegen während meiner Zeit am Lehrstuhl Experimentelle Physik II für die ständige Hilfsbereitschaft;
- meinen Kolleginnen und Kollegen am Bayerischen Zentrum für angewandte Energieforschung für die Unterstützung und Mithilfe bei der Durchführung von Experimenten;

Ehrenwörtliche Erklärung

Gemäß §5 Abs. 2 Ziffer 2 und 5 der Promotionsordnung
der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Würzburg

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die Dissertation selbständig und ohne Hilfe eines Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise an einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt. Am 21. Februar 2001 wurde mir von der Universität Würzburg der akademische Grad „Diplom-Physiker (Univ.)“ verliehen. Weitere akademische Grade habe ich bisher weder erworben, noch versucht zu erwerben.

Würzburg, den 24.04.2009

(Matthias Wiener)