

**Sauer katalysierte,
unterkritisch getrocknete
Resorcin-Formaldehyd-Aerogele
und daraus abgeleitete
Kohlenstoff-Aerogele**

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

Report E21-0904-1 (2004)

**vorgelegt von
Rainer Brandt
aus Bad Neustadt an der Saale**

Würzburg, September 2004

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Fricke
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. R. Thull
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. J. Fricke
2. Prüfer: Prof. Dr. R. Kümmel
der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Der erste Versuch einer Verallgemeinerung ist selten erfolgreich; die Spekulation kommt vor der Erfahrung, denn die Ergebnisse von Beobachtungen sammeln sich nur sehr langsam an.

J. J. Berzelius (1830)

Zusammenfassung

Resorcin-Formaldehyd (RF) Aerogele sind feinstporöse organische Stoffe, die über einen katalysierten Sol-Gel-Prozeß und anschließende Trocknung gewonnen werden. In ihrem chemischen Aufbau sind sie den Phenoplasten oder Phenolharzen sehr ähnlich. Durch Erhitzung auf über 900 K unter Schutzgas lassen sich die organischen Aerogele in elektrisch leitfähige Kohlenstoff (C) Aerogele umwandeln.

Durch die Menge der wäßrigen Verdünnung, sowie die Art und Konzentration des eingesetzten Katalysators, läßt sich die Poren- und Partikelgröße sowie die Porosität des im Sol-Gel-Prozeß entstehenden Gels beeinflussen. Aufgrund dieser Möglichkeit, die Eigenschaften der RF- und C-Aerogele „maßzuschneidern“, bieten sich Einsatz- und Optimierungsmöglichkeiten bei zahlreichen technischen Anwendungen: z.B. bei Isolationsmaterialien, bei der Gaswäsche und in der Elektrochemie als Elektrodenmaterial für Batterien und Kondensatoren, sowie zur Elektrolyse.

Bisherige systematische Untersuchungen unter Variation der Katalysator- und Monomerkonzentration beschränkten sich zumeist auf mit Na_2CO_3 basisch katalysierte RF- und C-Aerogele.

Um metallische Verunreinigungen zu vermeiden, die sich beispielsweise beim Einsatz von C-Aerogelen als Substrat für Halbleiter störend auswirken, wurde in der vorliegenden Arbeit die Wirkung von carbonsauren Katalysatoren, insbesondere Essigsäure und vereinzelt auch Ameisensäure, auf die Strukturen und Eigenschaften der entstehenden Aerogele systematisch untersucht. Da im Hinblick auf spätere Anwendungen stets eine vereinfachte unterkritische Trocknung mit Austausch des Porenwassers durch Aceton durchgeführt wurde, wurde zum Vergleich auch eine entsprechend getrocknete Probenreihe Na_2CO_3 -katalysierter RF- und C-Aerogele hergestellt und untersucht.

Strukturelle Untersuchungen mittels REM, Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Gas-sorptionsmessungen ergaben ähnlich wie bei basisch katalysierten Aerogelen eine Abnahme des Primärpartikeldurchmessers mit steigendem Katalysatorgehalt und bestätigten damit die Wirksamkeit der protoneninduzierten Katalyse, welche ab etwa $\text{pH} = 5$ einsetzen sollte. Allerdings zeigte sich, daß der essigsaurer Katalysator weniger wirksam ist als Na_2CO_3 , so daß zur Herstellung sehr fein strukturierter Aerogele mit geringen Dichten und Strukturen im nm-Bereich extrem hohe Katalysatorkonzentrationen bis in die Größenordnung der Stoffmenge des wässrigen Lösungsmittels nötig sind.

Wie auch bei basischer Katalyse mit geringer Katalysatorkonzentration, ergaben Variationen der Monomerkonzentration bei den essigsauer katalysierten Proben eine Poren- und Partikelverkleinerung mit zunehmendem Monomergehalt, jedoch mit größerer Verteilungsbreite als bei der basischen Katalyse. Bei der Na_2CO_3 -Katalyse mit hohen Katalysatorkonzentrationen und bei unterkritischer Trocknung, kompensierte die mit sinkender Monomerkonzentration stark ansteigende trocknungsbedingte Schrumpfung die zu erwartende Porositätszunahme, so daß sich bei einheitlicher Katalysator- und verschiedenen Monomerkonzentrationen kaum strukturelle und Dichteänderungen einstellten.

Die schwach essigsauer katalysierten Proben zeigten im Vergleich zu den basischen eine stark veränderte Morphologie. Während bei letzteren die Kontaktstellen zwischen den Primärpartikeln mit steigendem Partikeldurchmesser immer spärlicher ausfallen, gibt es bei carbonsauer katalysierten RF- und C-Aerogelen auch bei Primärpartikeln im μm -Bereich ein ausgeprägtes Halswachstum. Weiterhin haben die μm -großen Primärpartikel basisch katalysierter RF-Aerogele ein clusterartiges Erscheinungsbild, während man bei essigsauer katalysierten kugelige Primärpartikel findet.

Zur Untersuchung des Gelierprozesses wurden einige Proben mit veränderten Gelierzeiten und $-$ temperaturen hergestellt. So konnte festgestellt werden, daß die Verweildauer bei Zimmertemperatur im Zusammenhang mit dem Primärpartikelwachstum steht, während bei höheren Temperaturen die Vernetzung der Primärpartikeln untereinander gefördert wird. Zu kurze Gelierzeiten und ein Verzicht auf höhere Temperaturen führt zu einer sehr starken Schrumpfung bei der unterkritischen Trocknung und damit zu nahezu unporösen harzartigen Materialien.

Zur vereinfachten Herstellung von Aerogelpulvern, wurde bei einigen RF-Solen die Methode der Sprühtrocknung verwandt. Ähnlich wie bei gleichermaßen getrockneten Phenolharzansätzen, erweisen sich die sprühgetrockneten Materialien unter dem Mikroskop als μm -große Hohlkugeln. Wie aus REM-Aufnahmen und Sorptionsmessungen hervorgeht, weisen sie außer feinen Rissen keine poröse Unterstruktur auf. Wie die RF-Aerogele im allgemeinen, bestehen die sprühgetrockneten Materialien aus einem Polymergerüst, daß aus Resorcinringen, die durch Methylen- und Methylenetherbrücken miteinander verbunden sind, zusammengesetzt ist. Da einige der essigsauer katalysierten RF-Aerogele und insbesondere das essigsauer katalysierte sprühgetrocknete Material ein Schmelzverhalten aufwies, kann bei ihnen von einem verringerten Vernetzungsgrad im Polymergerüst ausgegangen werden. Ursache könnte die Veresterung und damit Absättigung von reaktiven Gruppen während der Gelierung sein. Diese Annahme konnte durch entsprechende Peaks in IR-optischen Transmissionsmessungen an essigsauer katalysierten RF-Aerogelen untermauert werden.

Bei der Umwandlung der RF- in C-Aerogele durch Pyrolyse ergab sich bei den sauer katalysierten Aerogelen, die mit gewöhnlichen Katalysatorkonzentrationen hergestellt worden waren, ein geringerer Massenverlust als bei basischen, der mit einer erhöhten Anzahl an Methylenbrücken und einer verringerten Anzahl an Methylenetherbrücken erklärt werden kann. Bei den bei der Pyrolyse gebildeten Mikroporen gab es im Rahmen des Fehlers kaum Unterschiede hinsichtlich der spezifischen Mikroporenoberfläche und des Mikroporendurchmessers für alle Proben. Lediglich die Gaszugänglichkeit ist bei Na_2CO_3 -katalysierten C-Aerogelen vermutlich aufgrund erhöhten Abbrands leicht höher.

Messungen der Mikrokristallitgröße an C-Aerogelen via Röntgendiffraktometrie (XRD) zeigten keinen Unterschied zwischen basisch und sauer katalysierten Aerogelen. Dagegen ergab sich für die schmelzfähigen sprühgetrockneten Materialien und für verharzte Proben, die mit ungenügender Gelierzeit und $-$ temperatur hergestellt worden waren, eine leicht erhöhte Mikrokristallitgröße.

Aufgrund der Reinheit erfolgte der Abbrand an Luft und bei etwa 650°C bei essigsauer katalysierten C-Aerogelen ohne metallische Rückstände, während bei Na_2CO_3 -katalysierten stets Restasche zurückbleibt.

Summary

Resorcinol-formaldehyde (RF) aerogels are highly porous materials obtained via an acidic or basic catalyzed sol-gel-process followed by a drying step. Concerning their chemistry, RF-aerogels are similarly constructed as phenolic resins. The organic RF-aerogels allow for conversion into electrically conductive carbon (C) aerogels by heating them up to at least 900K under inert conditions (pyrolysis).

The size of the pores and particles as well as the porosity of the developing gel is controlled by the amount of the aqueous dilution as well as the type and the concentration of the used catalyst. The ability to "tailor" the properties of the RF- and C-Aerogels allows for improvements in numerous technical applications, such as in thermal insulating, filtration and in the field of electrochemistry, where porous carbons act as electrode material in batteries and capacitors, as well as for electrochemical analysis purposes.

In contrast to acidic catalysis, the effect of dilution and catalyst concentration on the structural properties of the resulting aerogels are well studied for the commonly used basic catalysis with sodium carbonate. Since metallic impurities are disadvantageous in several technical applications, for example in substrate materials for semiconductor technology, the influence of carbonic acids, especially acetic acid and in some cases formic acid, on the structures and properties of the developing gels was systematically investigated. In view of later applications, a simplified subcritically drying following the exchange of the pore water for acetone was carried out. As a reference a similarly dried series of Na_2CO_3 -catalyzed RF- and C-aerogels was prepared and examined.

As for basic catalyzed aerogels, structural investigations via SEM and small angle X-ray scattering (SAXS) show the reduction of the particle diameter with increasing catalyst concentration and confirm the effectiveness of the H_3O^+ -catalysis, which should start at a pH-value of about 5. However, the acidic catalyst is less effective with respect to Na_2CO_3 , so that huge amounts of catalyst are required to obtain acetic acid catalyzed aerogels with a nanometer sized structure and low densities.

Alike in basic catalysis with small catalyst concentrations, the pore and particle sizes decrease with increasing monomer concentration. However, the evaluation of the SAXS-measurements suggests a broader pore and particle size distribution for the acidic catalyzed aerogels. In Na_2CO_3 -catalysis with large catalyst concentrations, the expected increase of porosity with decreasing monomer concentration was found to be compensated by an increasing shrinkage due to capillary stresses upon subcritical drying. Consequently, different monomer concentrations led to similar structures and densities if the same catalyst concentration was used.

The morphology of the micron structured basic and acidic catalyzed aerogels is different. In case of basic catalysis the transitions between the primary particles become more and more sparse with increasing particle size and the particles have a cluster-like appearance. In contrast, the carbonic acid catalyzed aerogels have thick "necks" and the particles look like perfect spheres.

To investigate the gelation process some gels were prepared at different aging times and temperatures. The results revealed, that the time at room temperature is connected with the growth of the primary particles, whereas the connectivity of the primary particles increases with increasing gelation temperature. A short gelation time and a gelation without higher temperatures leads to a very large shrinkage in the following subcritical drying step. Thus almost non-porous and resin-like samples are derived.

For a simplified production of powdery aerogels, some of the RF sols were spray dried. The spray dried material consists of hollow balls, as revealed via SEM. Nitrogen sorption measurements exhibit, that the hollow balls have no aerogel-like sub-structure besides fine cracks. Like RF-aerogels in general, they consist of a polymeric framework, which is composed of resorcinol rings connected via methylene and methylenether bridges. The fact that some of the acetic acid catalyzed samples and especially the corresponding spray dried material melt at temperatures of about 300°C, suggests that they have a smaller degree of connectivity within their polymeric framework. One reason may be the esterification and thus saturation of reactive groups during gelation. This assumption was confirmed by corresponding peaks in IR-optical transmission measurements.

The conversion of the RF- into C-aerogels via pyrolysis effects the removal the methylene and methylenether bridges and the development of graphite microcrystallites. Measurements of the microcrystallite size via X-ray-diffraction (XRD), yields no difference between the acidic and the basic catalyzed aerogels. However, the spray dried material, which melts at temperatures of about 300°C, and the resin-like samples, which were produced with short gelation times, exhibit exceptional large microcrystallites.

In-between the microcrystallites are pores with less than 2 nm in diameter (micropores). The specific micropore surface area and the average micropore diameter of the micropores was approximately the same for all samples. Supposably because of the higher burn off upon pyrolysis, only the accessibility of gas is slightly increased in the case of the Na₂CO₃-catalyzed samples. The mass loss due to pyrolysis was smaller for the acid catalyzed samples, which were produced with conventional catalyst amounts. The reason may be an increased number of methylene bridges and a decreased number of methylenether bridges within the RF-aerogel precursor.

Because of the purity, there was no metallic residue in the burn off of the acetic acid catalyzed aerogels in air at 650°C, whereas with Na₂CO₃-catalyzed samples residual was detected.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen der Aerogelherstellung.....	3
2.1 Monomerbildung und Polykondensation.....	3
2.1.1 Basische Katalyse mit Natriumcarbonat.....	5
2.1.2 Saure Katalyse.....	6
2.2 Beeinflussung der kolloidalen Struktur.....	7
2.2.1 pH-Wert, R/C- und Massenverhältnis.....	9
2.2.2 Formaldehydreaktionen.....	11
2.2.2.1 Bildung und Zersetzung von Polyoxymethylenglycol	12
2.2.2.2 Canizzaro Reaktion.....	13
2.2.3 Reaktions- und Diffusionslimitierung.....	13
2.3 Trocknung.....	14
2.4 Umwandlung in Kohlenstoffaerogele durch Pyrolyse.....	16
3 Meß- und Auswertemethoden.....	18
3.1 Gassorption.....	18
3.1.1 Das BET-Modell.....	19
3.1.2 Trennung von Mikro- und Mesoporen mittels t-Plot.....	21
3.1.3 Kapillarkondensation und Mesoporenverteilung.....	22
3.1.4 Mikroporendurchmesser nach Dubinin-Radushkevich.....	22
3.1.5 Die Meßapparatur.....	23
3.2 Röntgenkleinwinkelstreuung ((U)SAXS).....	24
3.2.1 Das Zwei-Phasen-Modell.....	25
3.2.2 Guinier-Fit.....	27
3.2.3 Streukurven von RF- und C-Aerogelen.....	28
3.2.4 Die Meßapparatur.....	28
3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	29
4 Monolithische Aerogele - Ergebnisse und Diskussion.....	31
4.1 Variation der Katalysatorart und -menge, sowie der Monomerkonzentration.....	31
4.1.1 Herstellung und Bezeichnung.....	32
4.1.2 Phänomenologische Beschreibung.....	33
4.1.3 Untersuchung der Makro- und Mesostruktur.....	37
4.1.4 E-Modul und elektrische Leitfähigkeit.....	48
4.1.5 Vergleich verschiedener Trocknungsmethoden.....	51
4.1.6 Vergleich von Na ₂ CO ₃ - und CH ₃ COOH-Katalyse.....	53
4.2 Variation der Gelierzeit.....	62
4.3 Pyrolyse und Mikroporenbildung.....	67
5 RF-Pulver und Thermoplastizität.....	74
5.1 Fällungen.....	74
5.2 Sprühtrocknung von RF-Solen.....	75
5.2.1 Funktionsweise des Sprühtrockners „Büchi 190“.....	75
5.2.2 Charakterisierung der sprühgetrockneten RF-Sole.....	77
6 Resümee und Ausblick.....	86
Literatur.....	89

1 Einleitung

In Natur und Technik trifft man häufig auf das Problem, daß in einem kleinen Volumen eine möglichst große „reaktive“ Austauschfläche zur Verfügung gestellt werden muß. Beispielsweise benötigt der Mensch in seiner Lunge eine Oberfläche von rund 80 m^2 , damit er genügend Sauerstoff aufnehmen kann.

In der Technik werden große volumenspezifische Oberflächen meist durch poröse Feststoffe realisiert - so beispielsweise im Kfz-Katalysator oder in Batterie-Elektroden, sowie zur Gas-separation und Wasserreinigung.

Neben Herstellungstechniken wie beispielsweise dem Aufschäumen von Kunststoffen, dem Sintern von Pulvern [Geguzin `76] oder der Pyrolyse von Naturprodukten [Klose `00], stellt die Trocknung von Gelen zu Aerogelen ein Verfahren zur Gewinnung von porösen Feststoffen dar.

Die Herstellung von anorganischen Aerogelen durch Trocknung von Wasserglas gelang bereits zu Beginn der dreißiger Jahre durch S.S. Kistler [Kistler `31]. Um bei der Trocknung eine Zerstörung der filigranen Gelstruktur durch die Oberflächenspannung an den Menisken innerhalb der Poren zu vermeiden, verwendete Kistler einen Trocknungsprozeß über dem kritischen Punkt des Lösungsmittels (überkritische Trocknung).

Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften, allen voran Poren und Partikel im nm-Bereich, geringen Dichten und Brechungsindizes sowie großen spezifischen Oberflächen von bis zu $2000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, gelangten die Aerogele ab Ende der 70er Jahre vermehrt ins Blickfeld der Forscher. Bis Ende 2003 gab es sieben Symposien zum Thema Aerogele [Fricke `86, Vacher `89, Fricke `92, Pekala `95, Phalippou `98, Ashley `01, Rolison `04].

1989 wurde von R.W. Pekala erstmals ein Verfahren zur Herstellung organischer Aerogele vorgestellt [Pekala `89]. Darin polykondensieren Resorcin (R) und Formaldehyd (F) durch Na_2CO_3 basisch katalysiert in wäßriger Lösung zu einem RF-Naßgel, welches überkritisch getrocknet wird. RF-Aerogele ähneln chemisch den Phenolharzen (aus Phenol und Formaldehyd), die von A. von Bayer 1872 erstmals beschrieben und deren Anwendungspotential von L.H. Baekeland bereits 1907 erkannt wurde [Bayer `72, Baekeland `07].

Im Gegensatz zu den Phenolharzen besitzen die RF-Gele eine poröse Struktur, bei der perlenkettenartig angereihte und vernetzte RF-Partikel im Lösungsmittel eingebettet sind. Die Partikelgröße kann im wesentlichen durch die Konzentration des Katalysators eingestellt werden [Pekala `92a, Bock `98a]. Bei großen Katalysatorkonzentrationen entstehen nm-große und faserartige Strukturen, die mit sinkendem Katalysatorgehalt in μm -große und perlenkettenartige übergehen. Die Verbindungen zwischen den Partikeln werden dabei immer schwächer [Pekala `90, Pekala `92b, Lu `95, Roberts `97].

Neben der Katalysator- hat die Monomerkonzentration Einfluß auf die Partikel- und vor allem die Porengröße, und damit auf die Dichte des entstehenden Aerogels [Pekala `92a, Bock `98a]. Bei geringer Katalysator- und abnehmender Monomerkonzentration des basisch katalysierten RF-Gel-Ansatzes entstehen zunehmend größere Strukturen mit sinkender Dichte. Im Grenzfall entstehen keine kompakten Gele mehr und es kommt zur Sedimentierung [Petricevic `98]. Weiterhin kann die Porengröße auch durch die Geliertemperatur beeinflußt werden [Saliger `97].

Eine wesentliche Vereinfachung der Herstellung beschrieb Mayer in einem 1995 patentierten Verfahren, demzufolge sich grobstrukturierte RF-Gele mittels Austausch des Gel-Wassers durch Aceton und anschließend durch Cyclohexan auch unterkritisch trocknen lassen [Mayer `95]. Unterkritische Trocknungen gelangen später auch durch alleinigen Austausch mit Aceton [Saliger `97, Saliger `98, Petricevic `98] oder durch direkte Verdunstung des Gelwassers [Fischer `97, Droege `99].

Die Oberflächenspannung der sich bei der unterkritischen Trocknung bildenden Flüssigkeitsgrenzflächen bewirkt eine Schrumpfung und damit eine Dichteerhöhung und Porenverkleinerung des entstehenden RF-Aerogels. Das Ausmaß der Schrumpfung steigt mit abnehmender Gelgerüststabilität und sinkendem Porendurchmesser. Während zu überkritisch getrockneten RF-Aerogelen systematische Untersuchungen unter Variation der Katalysator- und Monomerkonzentration vorliegen [Bock `98b], wurden bisher nur wenige Variationen der Herstellungsparameter bei unterkritisch Aceton-getrockneten RF-Aerogelen untersucht.

Unter Schutzgas und bei Temperaturen über 600°C lassen sich die organischen RF-Aerogele in elektrisch leitfähige Kohlenstoff-Aerogele umwandeln. Abgesehen von einer 50%igen Volumenschrumpfung, bleibt dabei die poröse Struktur des Aerogels erhalten. Die C-Aerogele bestehen aus perlenkettenartig angeordneten nano-porösen Partikeln, die aus graphitischen Mikrokristalliten aufgebaut sind. Bei der Katalyse mit Metallsalzen, wie beispielsweise Natriumkarbonat, verbleiben im C-Aerogel metallische Verunreinigungen, die sich bei Anwendungen im analytischen Bereich oder beim Einsatz von C-Aerogelen als Substratmaterial in der Halbleitertechnik störend auswirken.

Da sich Phenolharze und RF-Gele auch sauer katalysierten lassen, und um metallische Rückstände zu vermeiden, wurden in der vorliegenden Arbeit die Carbonsäuren Ameisen- und v.a. Essigsäure als Katalysatoren eingesetzt.

2 Grundlagen der Aerogel-Herstellung

Ausgangspunkt der Bildung von Resorcin-Formaldehyd-Gelen ist die Reaktion von Formaldehyd mit Resorcin, die chemisch analog der Phenol-Formaldehyd-Reaktion zu Phenolharzen verläuft. Aufgrund deren wirtschaftlicher Bedeutung, war die Phenolharzchemie seit ihrer Entdeckung im Jahre 1872 Gegenstand mannigfaltiger Forschungen und soll daher im folgenden insbesondere im Hinblick auf das RF-System genauer dargestellt werden [Bayer '72, Knop '79, Gardziella '00].

2.1 Monomerbildung und Polykondensation

Im Resorcin- und Phenolmolekül nehmen die freien π -Elektronenpaare des Sauerstoffs an der Mesomerie des aromatischen Rings teil und bewirken eine Erhöhung der Elektronendichte in ortho- und para-Stellung, also an der 2-, 4- und 6-Position des Benzolrings (Abb. 2.1).

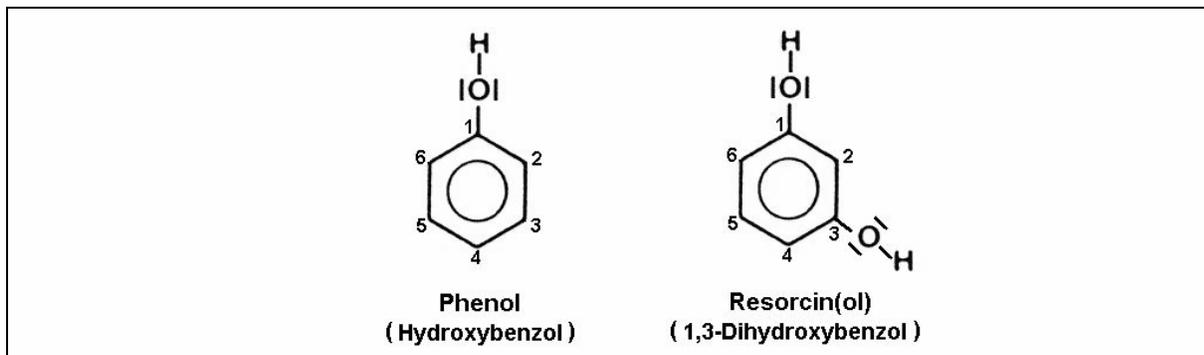


Abb. 2.1: Die Hydroxybenzene (allgemein auch Phenole genannt) Phenol und Resorcin weisen eine erhöhte Elektronendichte an der 2-, 4- und 6-Position des aromatischen Rings auf.

Die Erhöhung der Elektronendichte hat lokal eine Erhöhung der Reaktivität zur Folge. Aus Symmetriegründen ist beim Phenol die 2- und 6-Position (ortho-Stellung) gleich reaktiv, während beim Resorcin die 4- und 6-Position chemisch gleichbedeutend sind. Obwohl im Resorcinmolekül die 2-Position die höchste Elektronendichte aufweist, liegt bei ihr aufgrund der hervorstehenden OH-Gruppen und der damit verbundenen sterischen Hinderung eine verringerte chemische Reaktivität vor [Sebenik '81, Werstler '86].

Die ungesättigte und polare C=O-Doppelbindung (Carbonylgruppe) im Formaldehydmolekül und die erhöhte Elektronendichte im Benzolring in ortho- und para-Stellung der Hydroxygruppen ermöglicht die elektrophile Addition von Formaldehyd an die 4- und 6-Position des Resorcins, vermindert aber auch an die 2-Position (Abb. 2.2).

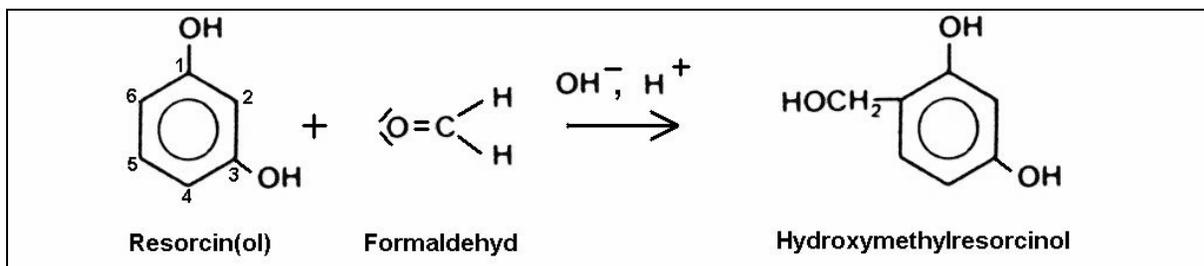


Abb. 2.2: Elektrophile Addition von Formaldehyd an die 6-Position des Resorcinmoleküls unter Entstehung von Hydroxymethylresorcin.

Das dadurch entstehende Hydroxymethylresorcin kann als das eigentliche „RF-Monomer“ angesehen werden. Die Bildung der Monomere wird durch die Anwesenheit von OH^- - und H_3O^+ -Ionen beschleunigt. Im Bereich $pH = 1 - 4$ ist die Bildungsgeschwindigkeit proportional der H_3O^+ -Ionen-Konzentration und ab $pH > 5$ proportional der OH^- -Ionen-Konzentration [Knop `79].

Zwei „RF-Monomere“ können unter Wasserabscheidung (Kondensation) durch Bildung einer Methylene- ($-CH_2-$) oder Methylenethergruppe ($-CH_2-O-CH_2-$) zu einem „RF-Dimer“ reagieren (Abb. 2.3).

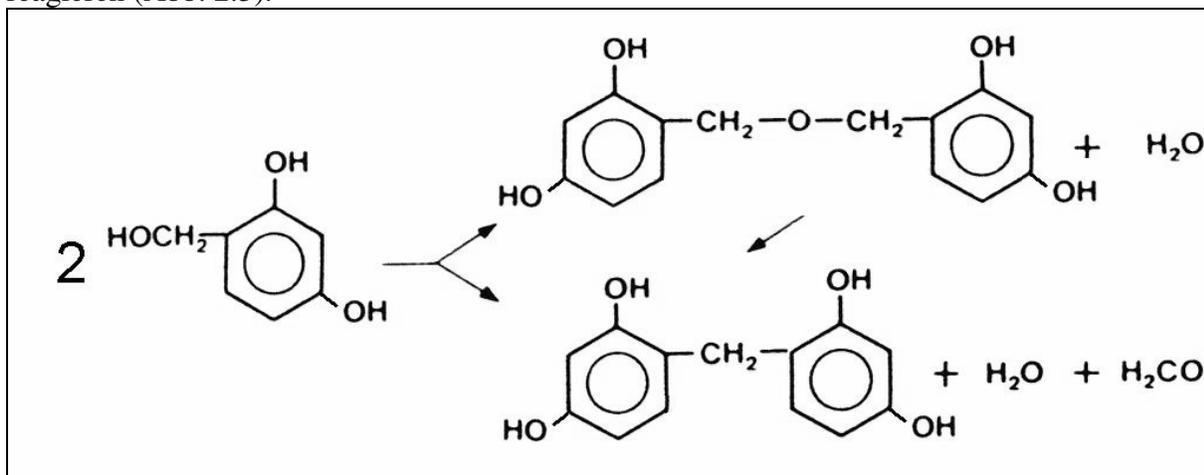


Abb. 2.3: Dimerisation von Hydroxymethylresorcin unter Bildung einer Methylenether- oder Methylene-Gruppe und Wasser- bzw. Wasser- und Formaldehydabscheidung.

Im basischen und schwach sauren Medium werden bei der analogen Reaktion von Phenol mit Formaldehyd gleichermaßen Methylene- und Methylenethergruppen gebildet (Resole) [Megson `58, Martin `56]. Wie Abb. 2.3 zeigt, ist auch die Umwandlung der Methylenether- in eine Methylene-Gruppe unter Formaldehydabscheidung nachträglich möglich.

Die Bildung der Monomere erfolgt bei geringeren Temperaturen als die Dimerbildung. Beispielsweise wird bei der Reaktion von Phenol und Formaldehyd die Bildung von Dimeren durch Temperaturen oberhalb $60^\circ C$ deutlich erleichtert, während die Monomerbildung auch bei Temperaturen unter $60^\circ C$ mit erheblichen Bildungsraten stattfindet [Gardziella `00].

Durch weitere Reaktionen von Formaldehyd mit den RF-Dimeren an noch freien 2-, 4- oder 6-Positionen des aromatischen Rings und Bindungen der Dimere untereinander bilden sich Oligomere und schließlich das RF-Polymer (Abb. 2.4). Auch die Oligomerbildung ist stark temperaturabhängig.

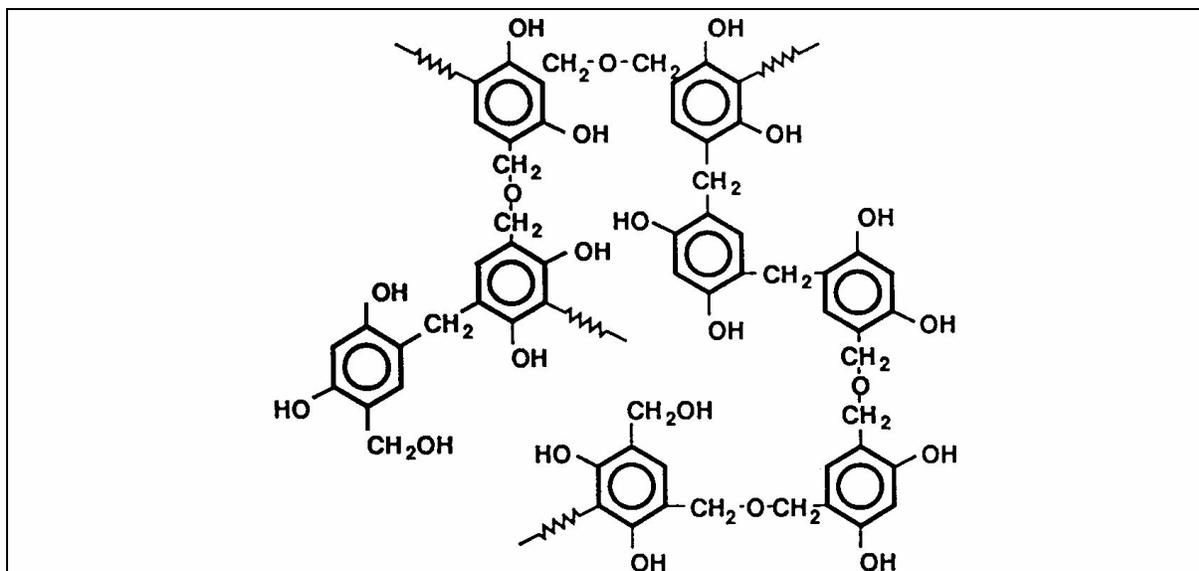


Abb. 2.4: Dreidimensional vernetztes RF-Polymer. Die gezackten Bindungsarme stehen für aus der Papierebene herausragende Methylen- und Methylenetherbindungsarme.

2.1.1 Basische Katalyse mit Natriumcarbonat

Nachdem Na_2CO_3 in Wasser gelöst ist, verbindet sich ein Teil der CO_3^{2-} -Ionen mit H^+ zu HCO_3^- und bewirkt damit einen OH^- -Überschuß (Kapitel 4.1.6, Abb. 4.20).

Der Mechanismus der basischen Katalyse beruht auf der Protonenabgabe an der Hydroxygruppe des Resorcins an die OH^- -Ionen, wobei Wasser und das Resorcinat-Ion gebildet wird (Abb. 2.5).

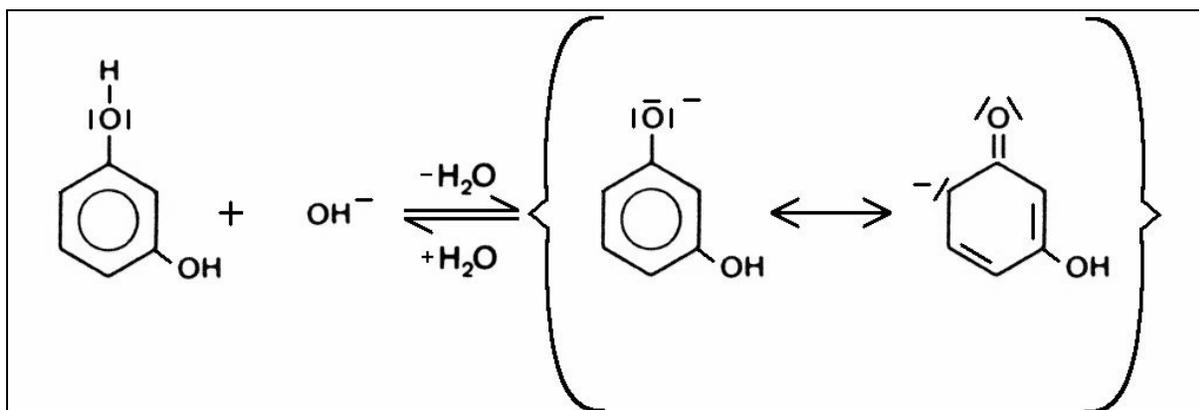


Abb. 2.5: Bildung des Resorcinat-Ions im Basischen durch Protonenabgabe der schwachen Säure Resorcin.

Liegen die beiden in Abb. 2.5 dargestellten Mesomeriezustände des Resorcinat-Ions vor, so ist die elektrophile Addition von Formaldehyd und damit die Reaktion zum Hydroxymethylresorcinat-Ion begünstigt (Abb. 2.6).

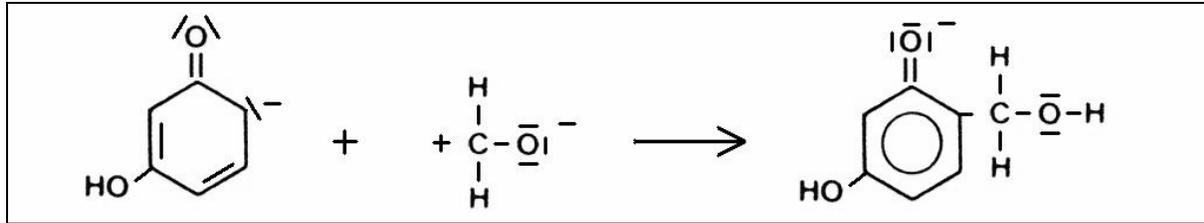


Abb. 2.6: Reaktion von Resorcinat mit Formaldehyd zu Hydroxymethylresorcinat.

Durch die Reaktion mit H_2O entsteht wieder OH^- und das Monomer Hydroxymethylresorcin. Eine erhöhte OH^- - Konzentration beschleunigt die Monomerbildungsrate und damit auch die Anzahl der nach einer bestimmten Zeit nachweisbaren Dimere [Grenier-Loustatlot `94].

Weiterhin zeigt sich unter Verwendung verschiedener Metallkatalysatoren im Phenolharzsystem eine verringerte Reaktionsgeschwindigkeit der Formaldehydaddition mit zunehmendem Metallionenradius [Grenier-Loustatlot `96].

2.1.2 Saure Katalyse

Im sauren Medium erfolgt die Katalyse der Hydroxymethylresorcinbildung über hydratisiertes Formaldehyd (Methylenglycol), welches durch die Aufnahme von H^+ protoniert wird (Abb. 2.7) [Gardziella `00].

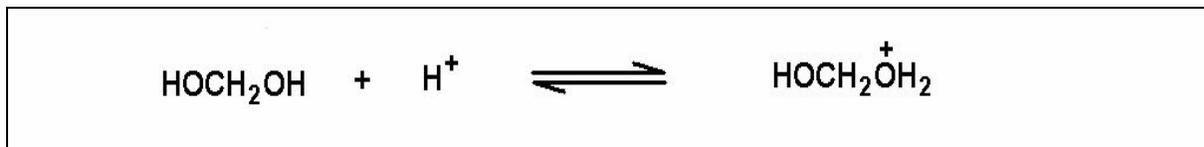


Abb. 2.7: Protonierung von Methylenglycol im sauren Medium.

Das protonierte Methylenglycol reagiert mit Resorcin unter Wasserabscheidung zu protoniertem Hydroxymethylresorcin (Abb. 2.8).

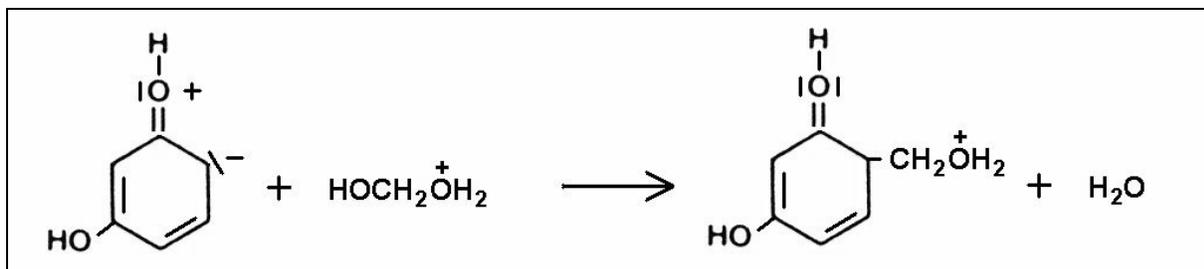


Abb. 2.8: Bildung von protoniertem Hydroxymethylresorcin.

Durch Protonenabgabe an H_2O entsteht wieder H_3O^+ und die Hydroxymethylierung ist beendet.

Anders als bei der basischen Katalyse, kann der in Abb. 2.8 (rechts) gezeigte „Monomervor-

läufer“ jedoch auch direkt mit einem Resorcinmolekül unter Bildung einer Methylenbrücke zu einem Dimer reagieren. Im Säuren wird somit die Bildung von Methylenbrücken bevorzugt. Werden ausschließlich Methylenbrücken gebildet, spricht man bei Phenolharzen von Novolaken, im Gegensatz zu den im Basischen entstehenden Resolen.

2.2 Beeinflussung der kolloidalen Struktur

Im Bereich der Nahordnung, d.h. der Bildung von Di-, Tri- und Oligomeren können bei Phenolharzen abhängig vom Ansatz bestimmte Anordnungen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit auftreten. So begünstigen zweiwertige Metallacetate in schwach sauren Bedingungen (pH = 4 – 6) beispielsweise stark die Addition des Formaldehyds in der ortho-Position des Phenols (Abb. 2.9) [Laszlo-Hedwig `96].

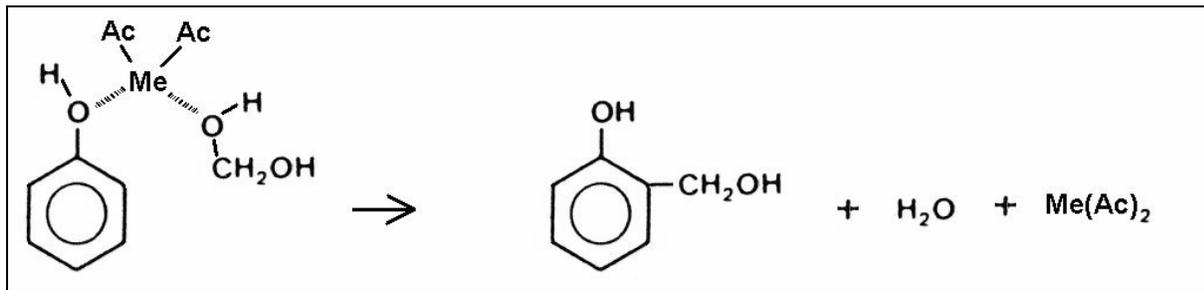


Abb. 2.9: Die Anlagerung eines Acetats eines zweiwertigen Metalls an die OH-Gruppe des Phenols erhöht die Wahrscheinlichkeit der Formaldehyd-Addition an der ortho-Position des Phenols.

Die entsprechenden Hydroxymethylphenole kondensieren zu Di- und Trimeren mit Methylenbrücken an der jeweiligen ortho-Position. Begünstigt durch die ausrichtende Wirkung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen benachbarter Phenolringe kondensieren beispielsweise zwei Trimere zu einem Calix [6] Aren-Ring (Abb. 2.10).

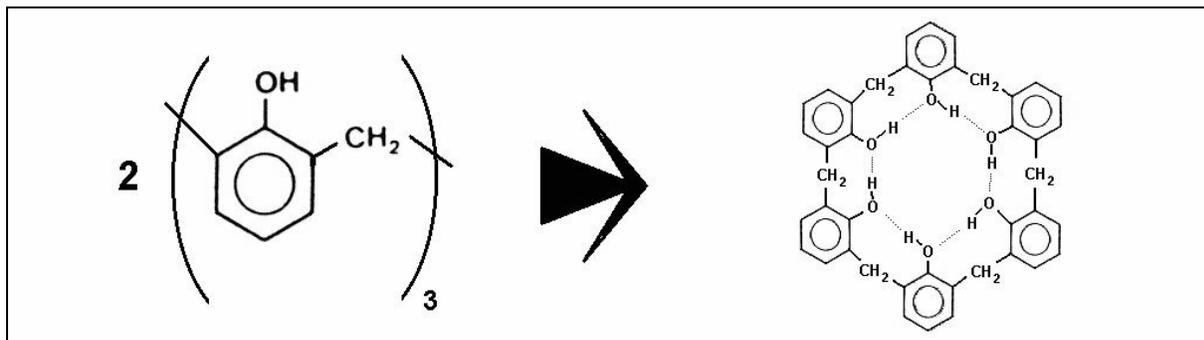


Abb. 2.10: Bildung eines Calix [6] Aren-Rings aus zwei Trimeren.

Unter den fünf unterscheidbaren Monomeren, die durch Addition von einem bis drei Formaldehydmolekülen an die 2-, 4- und 6-Position des Phenols entstehen können, ist im leicht basischen Milieu (pH ≈ 8) das in Abb. 2.11 dargestellte Monomer am reaktivsten [Higuchi `98, Gardziella `00].

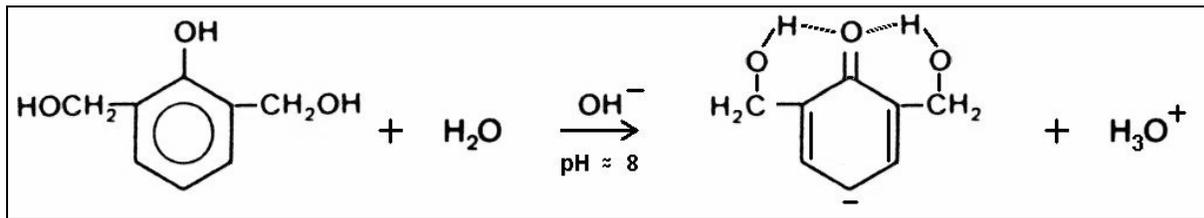


Abb. 2.11: Im basischen Milieu gibt die OH-Gruppe des Phenols bevorzugt H^+ ab. Durch die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken wird die Bildung einer negativen Ladung in der para-Position stabilisiert und die Reaktivität gesteigert.

Die erhöhte Reaktivität wird durch die negative Ladung in para-Position des Phenolrings, welche durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den ortho-Hydroxymethyl- und der quinonartigen ($C=O$) Gruppe im Phenol stabilisiert wird, ermöglicht. Das in Abb. 2.11 gezeigt Monomer reagiert so vorwiegend in der Anfangsphase der Polykondensation und bildet die „Kerne“ des späteren Kondensats in Form von tendenziell gebogenen Di- und Trimeren.

Da sich beim Resorcin die OH-Gruppen an der 1- und 3-Position befinden, sind die Positionen 4 und 6 hinsichtlich ihrer Reaktivität gleichberechtigt. Wie schon eingangs erwähnt, sorgt die sterische Hinderung der beiden OH-Gruppen beim Resorcin für eine relativ geringe Reaktivität an der 2-Position des aromatischen Rings.

Die veränderte Reaktivität im Resorcin-Formaldehyd-System und vermutlich auch die erhöhte Wechselwirkung mit Wasser durch die doppelte Anzahl an hydrophilen OH-Gruppen, ermöglicht bei ausreichender wäßriger Verdünnung, die Kondensation zu zunächst losen kolloidalen Primärpartikeln (Sol), die sich im Zuge der weiteren Kondensation zu kettenartigen Verbänden zusammenschließen (Gel) (Abb. 2.12). Dagegen findet man in verdünnten Phenolharzen stets eine Entmischung von Kondensat und Wasser in Form von Fällungen, so daß das Phenol-Formaldehyd-System keine kompakten Gelstrukturen bildet. Lediglich bei Resorcin-Phenol-Mischungen mit genügend hohem Resorcinanteil bilden sich Gele [Pekala '00].

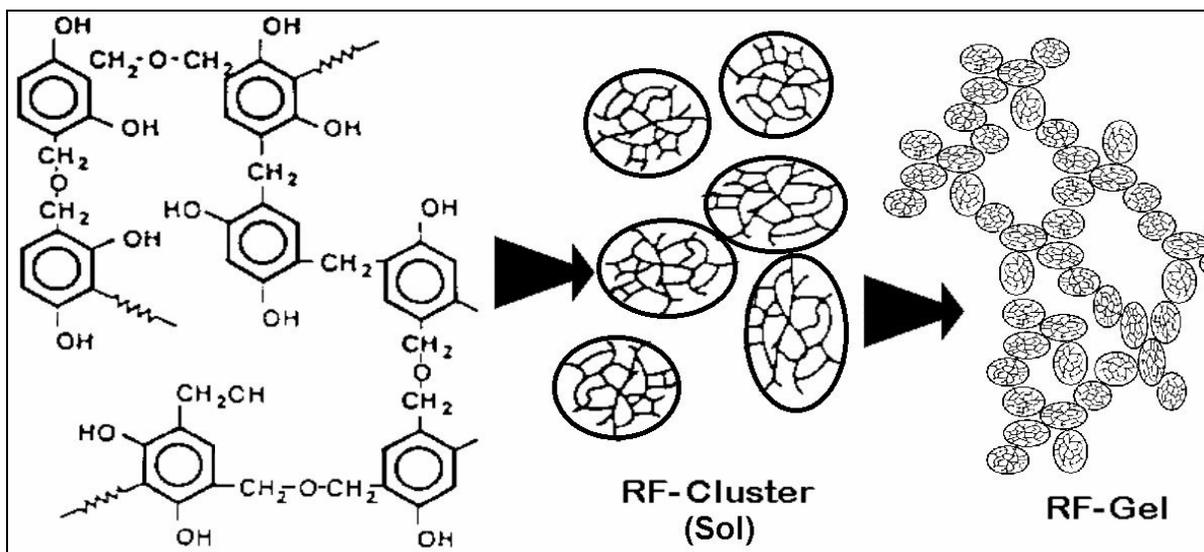


Abb. 2.12: Die dreidimensionalen RF-Polymernetze bilden sich an vielen Stellen im Lösungs-

mittel und „wachsen“ zu zunächst losen Primärpartikeln heran (Sol), die sich wiederum zu dreidimensional vernetzten Perlenketten verbinden und das RF-Naßgel bilden.

Technisch wichtige Eigenschaften wie z.B. die Dichte, sowie die Poren- und Partikelgröße der nach der Trocknung der RF-Naßgele erhaltenen RF-Aerogele werden im wesentlichen durch die Konzentration der Ausgangsstoffe und die Temperaturbehandlung während der Gelierung bestimmt und sollen im folgenden dargestellt werden.

2.2.1 pH-Wert, R/C- und Massenverhältnis

Da jedes Monomerpaar einen Kondensationskeim darstellt und entstandene Dimere aufgrund der gestiegenen Zahl an Bindungsarmen (Autokatalyse) eine erhöhte Wahrscheinlichkeit haben weiter zu wachsen, steigt die Anzahldichte der sich bildenden Primärpartikel mit der Katalysator- und Monomerkonzentration. Für ein festes Verhältnis von Monomeranzahl zur Anzahl der Katalysatorpartikeln konnten für verschiedene Monomerkonzentrationen gleiche spezifische Oberflächen, d.h. in guter Näherung gleiche Primärpartikelkonzentrationen gemessen werden. Zur Charakterisierung eines RF-Ansatzes ist somit das Stoffmengenverhältnis von Resorcin und Katalysator sinnvoll:

$$\text{R/C-Verhältnis} = \frac{n_{\text{Resorcin}}}{n_{\text{Katalysator}}} \quad (2.1)$$

Bei kleinen R/C-Verhältnissen entstehen aufgrund der hohen Katalysatorkonzentration viele Primärpartikel, die jedoch aufgrund der begrenzten Menge an Monomeren nur relativ wenig wachsen können. Im Gegensatz dazu entstehen bei großen R/C-Verhältnissen (wenig Katalysator) wenige aber große Primärpartikel (Abb. 2.13).

Vernachlässigt man Schrumpfungseffekte, die bei der Trocknung des RF-Gels auftreten, so wird die Dichte der entstehenden RF-Aerogele durch die Monomerkonzentration beeinflusst (Abb. 2.13). Sie wird bei RF-Aerogelen allgemein durch das Massenverhältnis M angegeben. Es ist das prozentuale Verhältnis der Monomermasse zur Gesamtmasse des Ansatzes:

$$M = \frac{m_{\text{Resorcin}} + m_{\text{Formaldehyd}}}{m_{\text{Resorcin}} + m_{\text{Formaldehyd}} + m_{\text{Katalysator}} + m_{\text{Wasser}}} 100 \% \quad (2.2)$$

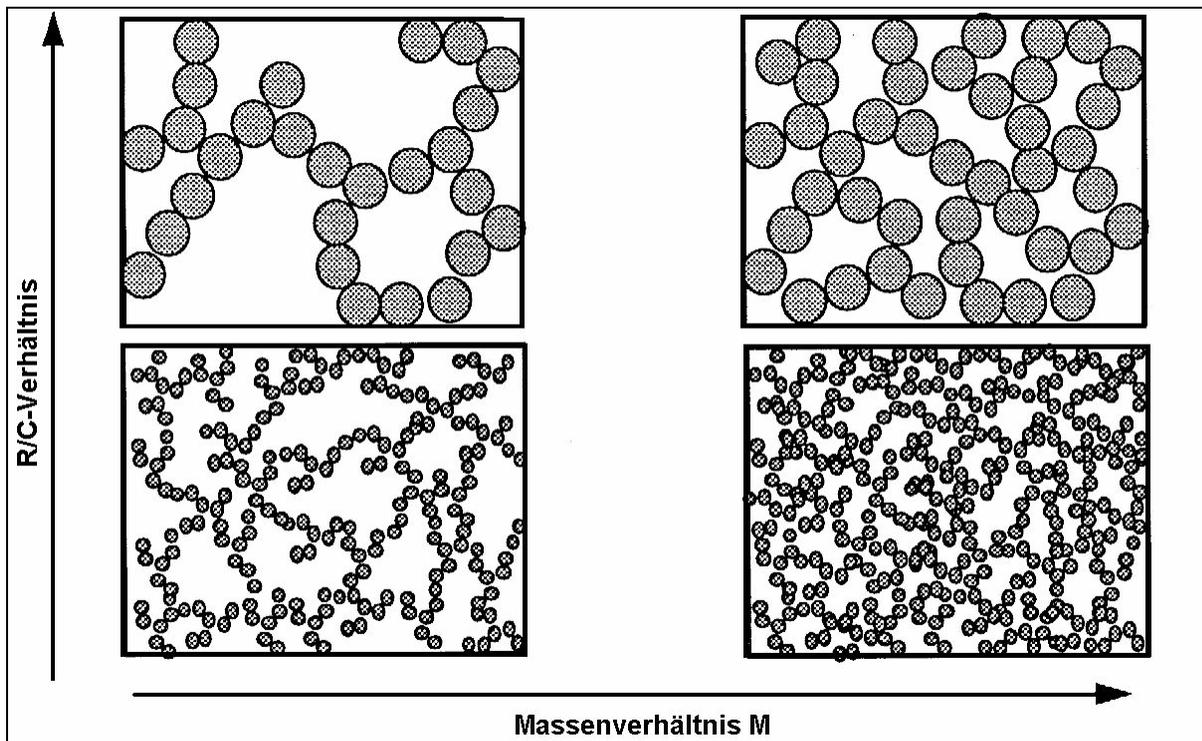


Abb. 2.13: Bei genügend kleinen R/C- ($R/C < 700$ für Natriumcarbonat als Katalysator) und Massenverhältnissen ($M < 50$) und unter Vernachlässigung von Schrumpfungseffekten, bestimmt das R/C-Verhältnis allein die Primärpartikelgröße und das Massenverhältnis die RF-Aerogeldichte.

Für feste Massenverhältnisse, korreliert das R/C-Verhältnis mit dem Anfangs-pH-Wert des Ansatzes. Für die Katalyse mit schwachen Säuren ($pK_S > 3$), die ihre Protonen größtenteils nicht abgeben, gilt unter Verwendung des Massenwirkungsgesetzes (MWG):

$$K_{\text{MWG}} [\text{H}_2\text{O}] = K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[c_0]}, \quad (2.3)$$

wobei $[\text{HX}]$ die Konzentration undissoziierter Säuremoleküle und c_0 die Ausgangskonzentration der schwachen Säure und damit die Katalysatorkonzentration ist. Da in der zugrunde liegenden chemischen Reaktion,



die H_3O^+ -Konzentration sehr viel kleiner als die H_2O -Konzentration ist, wird letztere mit 55,5 mol/l als konstant angesehen und mit der Konstante K_{MWG} zu K_S multipliziert (vgl. 2.3).

Mit $\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$ und $\text{p}K_S = -\lg K_S$ folgt aus (2.3):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_S - \lg [c_0]) \quad (2.4)$$

Mit (2.4) ist der Zusammenhang zwischen M und $R/C_{\text{schwache Säure}}$ einerseits, und dem pH-Wert andererseits, gegeben.

Für die basische Katalyse mit Na_2CO_3 und den sich einstellenden Anfangs-pH-Wert gelten die folgenden Überlegungen: Na_2CO_3 dissoziiert in Wasser vollständig. Die entstehenden Carbonationen bilden mit Wasser Hydrogen- und Dihydrogencarbonat:



Die Natriumionen stellen in Wasser nur eine sehr schwache Säure dar und können für die pH-Wert-Berechnung vernachlässigt werden. Mit dem Massenwirkungsgesetz und unter Verwendung von $K_B = 10^{-pK_B} = 10^{-(14-pK_S)}$ folgt [Dickerson `88]:

$$K_{B(2.5)} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad \text{und} \quad (2.7)$$

$$K_{B(2.6)} = 2,34 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} . \quad (2.8)$$

Da $K_{B(2.6)} \ll K_{B(2.5)}$ folgt, daß das Verschwinden des Hydrogencarbonations und die Bildung von Kohlensäure in (2.6) für das gesamte chemische Gleichgewicht kaum von Bedeutung ist. Die hauptsächliche Erzeugung von OH^- -Ionen erfolgt somit gemäß (2.5). Da aufgrund der sehr geringen Gleichgewichtskonstante $K_{B(2.5)}$ das Reaktionsgleichgewicht in (2.5) mehr auf der linken Seite liegt, kann die in den Ansatz gegebene Natriumcarbonatkonzentration c_0 mit der Carbonationenkonzentration im chemischen Gleichgewicht gleichgesetzt werden. Da weiterhin die Konzentration $[\text{HCO}_3^-]$ gleich der Konzentration $[\text{OH}^-]$ ist, erhält man aus (2.7) und mit $pK_{B(2.5)} = -\lg K_{B(2.5)}$, sowie $p\text{OH} = -\lg [\text{OH}^-]$:

$$p\text{OH} = \frac{1}{2} (pK_{B(2.5)} - \lg [c_0]) . \quad (2.9)$$

Der pH-Wert ergibt sich aus dem pOH-Wert aufgrund des Ionenprodukts des Wassers zu [Schröter `85]:

$$\text{pH} = 14 - p\text{OH} . \quad (2.10)$$

Mit (2.9) und (2.10) ist der Zusammenhang zwischen dem pH-Wert einerseits und M und $R/C_{\text{Natriumcarbonat}}$ andererseits, gegeben.

2.2.2 Formaldehydreaktionen

Da reines Formaldehyd bei Zimmertemperatur gasförmig ist, wird es im allgemeinen nicht in seiner reinen molekularen Form H_2CO sondern als wäßrige „Lösung“ gehandelt und verwendet. Genau genommen löst sich Formaldehyd nicht nur in Wasser, sondern reagiert auch reversibel mit den Wassermolekülen, wodurch eine sehr hohe „Löslichkeit“ von über 50 Gewichtsprozent erreicht wird.

Da die Art und Konzentration der Formaldehyd-Wasser-Reaktionsprodukte von der Temperatur, dem pH-Wert und den Beimengungen abhängig ist, wird die Formaldehydkonzentration nicht nur durch ihren gelierungsbedingten Verbrauch beeinflußt. Da ein RF-Ansatz während der Gelierung standardmäßig mehrere Temperaturphasen durchläuft (Kapitel 4.1.1), sind vielmehr auch „Formaldehydspeichermechanismen“ denkbar, die die Struktur des entstehenden Gels beeinflussen können.

2.2.2.1 Bildung und Zersetzung von Polyoxymethylenglykol

Mit Wasser reagiert Formaldehyd zu Methylenglykol und unter Bildung längerer Ketten zu Polyoxymethylenglykol (Abb. 2.14):



Abb. 2.14: Reaktion von Wasser mit Formaldehyd zu Methylen- und Polyoxymethylenglykol.

Die mittlere Kettenlänge des Polyoxymethylenglykols steigt mit sinkender Temperatur und kann zu Fällungen führen. Die -O-CH₂-O-Gruppe ist ähnlich reaktionsfreudig wie die Carbonyl-Gruppe, so daß auch Methylen- und Polyoxymethylenglycol mit Resorcin zu entsprechenden Monomeren reagieren kann [Römpf '85]. Dadurch werden pro Bindungsarm wenigstens zwei Formaldehydmoleküle gebunden, so daß die noch für weitere Bindungsarme zur Verfügung stehende Formaldehydmenge sinkt und tendenziell novolakartige Strukturen gebildet werden (Kap. 2.1.2).

Die -O-CH₂-O-Gruppe ist den Acetalen, bei denen lediglich das eine Wasserstoffatom durch einen aliphatischen oder aromatischen Rest R ersetzt ist (-O-CHR-O-), sehr ähnlich. Acetale sind gegenüber Alkalien chemisch stabil. Im leicht sauren Milieu und bei Temperaturen >> Zimmertemperatur zerbrechen Acetalpolymere jedoch leicht in ihre Monomere [Beyer '98, Christen '77]. Da die Gelierung des RF-Ansatzes erst nach einem Tag bei 50°C und nach 2 Tagen bei 90°C erfolgt (Kapitel 4.1.1), bedeutet das eine verzögerte Bereitstellung des Baustoffs Formaldehyd bei saurer Katalyse, wodurch bereits vorhandene Gelstrukturen „geglättet“ werden können.

Da Methanol mit Methylenglykol unter Wasserfreisetzung reagiert (Abb. 2.15), wirkt Methanol „stabilisierend“ auf Formaldehydlösungen und hemmt weitgehend temperaturunabhängig die Bildung von Polyoxymethylenglykol [Gardziella '00].



Abb. 2.15: Reaktion von Methanol mit Formaldehyd unter Wasserfreisetzung.

Bei gekauften Formaldehydlösungen ist üblicherweise eine Methanolstabilisierung vorhanden. Sie kann jedoch die Bildung von Polyoxymethylenglykol nicht vollständig verhindern, wie das Auftreten von weißen Fällungen im Bodenbereich von Formaldehydgefäßen nach längerem Stehen beweist.

Weiterhin wird insbesondere bei den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten essigsauer katalysierten RF-Gelen der Methanolstabilisator durch Veresterung geschwächt (Abb. 2.16).



Abb. 2.16: Veresterung von Methanol und Essigsäure.

Das Auftreten von Polyoxymethylenglykol und der damit verbundene Einfluß auf die Gelierung von RF-Gelen ist somit wahrscheinlich.

2.2.2.2 Canizzaro Reaktion

Formaldehyd reagiert mit dem für basische Katalysen häufig eingesetzten NaOH und somit indirekt auch mit dem bei der RF-Gel-Synthese zumeist verwendeten Na₂CO₃-Katalysator. Bei der Disproportionierungsreaktion wird Methanol und die korrespondierende Base der Ameisensäure gebildet (Abb. 2.17).



Abb. 2.17: Reaktion von NaOH mit Formaldehyd zur korrespondierenden Base der Ameisensäure und Methanol.

Die Canizzaro Reaktion ist temperatur- und NaOH-konzentrationsabhängig. Mit steigender Temperatur und steigender NaOH-Konzentration wird das Gleichgewicht mehr auf die rechte Seite in Abb. 2.17 verschoben. Dadurch wird zwar einerseits ein geringfügiger Verlust an Formaldehyd bewirkt, andererseits die Bildung von Polyoxymethylenglykol durch „Methanolstabilisierung“ weiter gehemmt.

2.2.3 Reaktions- und Diffusionslimitierung

Das Wachstum der Gelstruktur kann diffusions- oder reaktionslimitiert sein, d.h. entweder die Transportgeschwindigkeit durch Diffusion, mit der Monomere und Oligomere in die Nähe des bereits vorhandenen Gelgerüsts gebracht werden oder die Reaktionswahrscheinlichkeit mit der die Bausteine bleibend ins Gerüst eingebaut werden, bestimmen die Wachstumsgeschwindigkeit des Gels.

Im Falle der Reaktionslimitierung entstehen vermehrt kompakte Primärpartikel, da der Baustoff in der Nähe von Kondensationskeimen im Laufe der Wachstumszeit gleichmäßig verteilt wird. Liegt Diffusionslimitierung vor, so wird das Gerüstwachstum nur durch das zufällige Zusammentreffen von Gerüst und Monomeren bzw. Oligomeren bestimmt.

Die diffusionslimitierte Aggregation von bereits entstandenen Clustern (DLCO – diffusion-limited cluster-cluster aggregation) wird bei Silica-Gelen als plausibler Wachstumsmechanismus angesehen. Da bei DLCO fraktale Strukturen entstehen, die bei RF-Aerogelen nicht beobachtet werden, gilt die DLCO-Theorie jedoch als weniger geeignet zur Beschreibung des Wachstums von RF-Gelen [Roberts `97].

2.3 Trocknung

Zur Umwandlung in Aerogele müssen die Naßgele getrocknet werden. Beim Abdampfen des Lösungsmittels entstehen in den Poren Flüssigkeitsoberflächen (Menisken), die aufgrund ihrer Oberflächenspannung γ an den Porenwänden ziehen und eine Schrumpfung der Probe bewirken (Abb. 2.18).

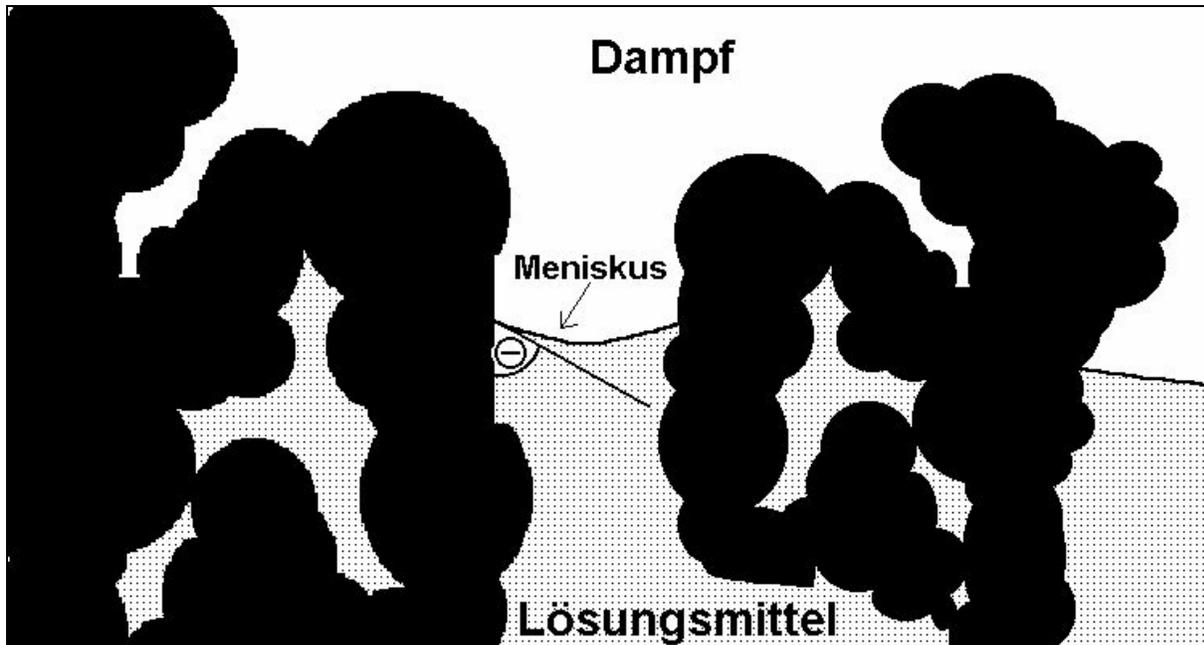


Abb. 2.18: Ausbildung von Dampf-Lösungsmittel-Grenzflächen in den Poren beim Abdampfen des Lösungsmittels (Trocknung).

Senkrecht zur Porenwand gilt entlang der Begrenzungslinie Meniskus-Porenwand für die Kraft F pro Längeneinheit l :

$$F/l = \gamma \sin \Theta \quad (2.11)$$

Bei ähnlichen Morphologien sowie einheitlichem Wandmaterial und Lösungsmittel ist F/l konstant.

Abhängig von der Gerüststabilität kann ein konstantes F/l jedoch sehr unterschiedlich starke Schrumpfungen hervorrufen. Die Gerüststabilität korreliert mit der Wanddicke und nimmt somit mit zunehmender Porosität (Porenvolumen/Gesamtvolumen) und abnehmendem Porenabmessungen ab. Dies soll durch das folgende einfache Rechenmodell mit würfelförmigen Poren veranschaulicht werden (Abb. 2.19).

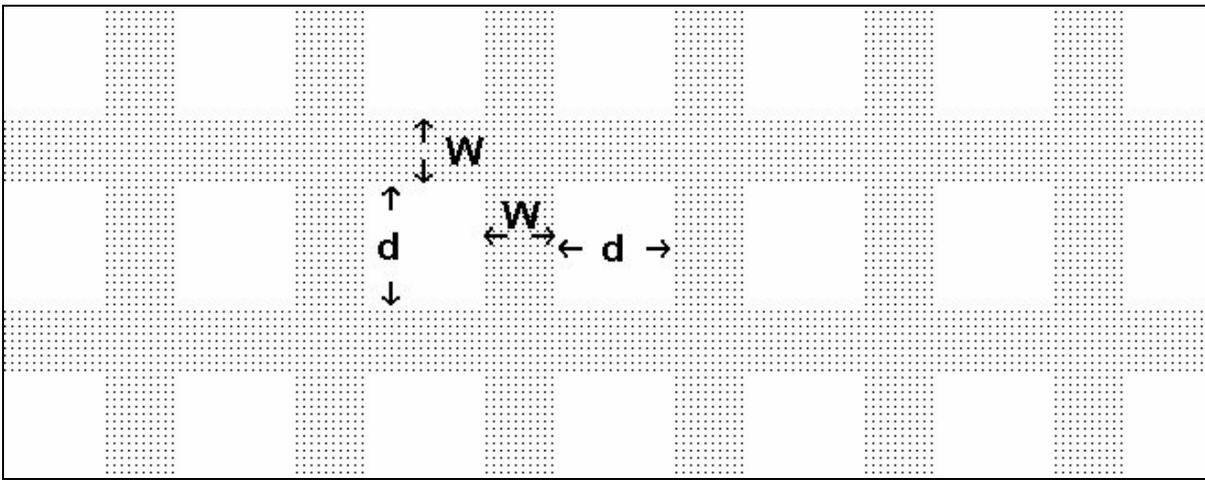


Abb. 2.19: Einfaches Modell mit würfelförmigen Poren mit der Seitenlänge d und der Wanddicke W .

Mit der Porenanzahl N gilt für die Porosität P im Würfelmodell:

$$P = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Gesamt}}} 100\% = \frac{Nd^3}{N(d+W)^3} 100\% . \quad (2.12)$$

Abbildung 2.20 zeigt die Auftragung der Wandstärke („Stabilität“) gegen die Porosität für verschiedene Seitenlängen der würfelförmigen Poren.

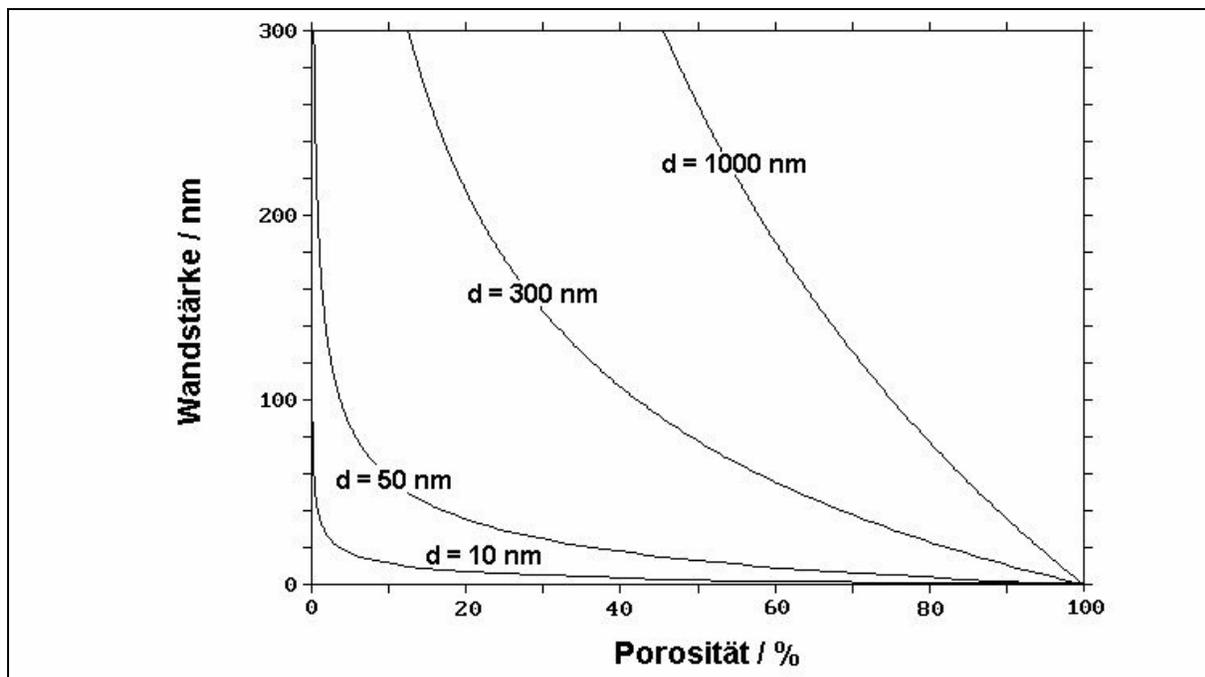


Abb. 2.20: Die Wandstärke („Stabilität“) verringert sich gemäß dem „Würfelmodell“ mit steigender Porosität und abnehmender Seitenlänge d der würfelförmigen Poren.

Entsprechend der Abnahme der Wandstärke ist mit steigender Porosität und abnehmendem Porenradius eine steigende trocknungsbedingte Schrumpfung zu erwarten.

Da Aceton eine geringere Oberflächenspannung ($\gamma_{\text{Aceton}} = 0,023 \text{ N/m}$ bei 20°C) als Wasser ($\gamma_{\text{Wasser}} = 0,073 \text{ N/m}$ bei 20°C) hat, wurde in der vorliegenden Arbeit das Porenwasser vor der Trocknung gegen Aceton ausgetauscht [Kuchling `85]. Da weiterhin die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur abnimmt, erfolgte die Trocknung im 50°C -Trockenschrank (Siedepunkt_{Aceton} = 56°C). Auf diese Weise sollte die Schrumpfung bei der Trocknung minimal gehalten werden.

Bei dem zuvor beschriebenen Trocknungsprozeß handelt es sich um die sogenannte unterkritische Trocknung, die in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwandt wurde. Sie ist von der überkritischen Trocknung zu unterscheiden, bei der die Bildung von Dampf-Lösungsmittel-Grenzflächen vermieden werden kann. Dazu wird zunächst das Lösungsmittel bei genügend hohem Druck in einem Autoklaven beispielsweise durch flüssiges Kohlendioxid ausgetauscht. Bei Temperaturen über der kritischen Temperatur des CO_2 kann nun das Volumen vergrößert werden, ohne daß sich Dampf-Lösungsmittel-Grenzflächen ausbilden.

2.4 Umwandlung in Kohlenstoffaerogele durch Pyrolyse

Durch Pyrolyse, d.h. Erhitzung unter Schutzgas auf mindestens 900K kann ein RF-Aerogel in ein Kohlenstoff-Aerogel umgewandelt werden. Dabei werden die Methylen- und Methylenetherbrücken zwischen den aromatischen Ringen entfernt (vgl. Abb. 2.3) und die verbliebenen Kohlenstoffringe verbinden sich zu graphitischen Ebenen und bilden gegeneinander versetzte und verdrehte Mikrokristallite, deren durchschnittliche Ausdehnung von der Pyrolysetemperatur abhängt (Abb.2.21) [Reynolds `95]. Zwischen den Mikrokristalliten befinden sich feinste Poren mit Porenweiten $< 2 \text{ nm}$ (Mikroporen).

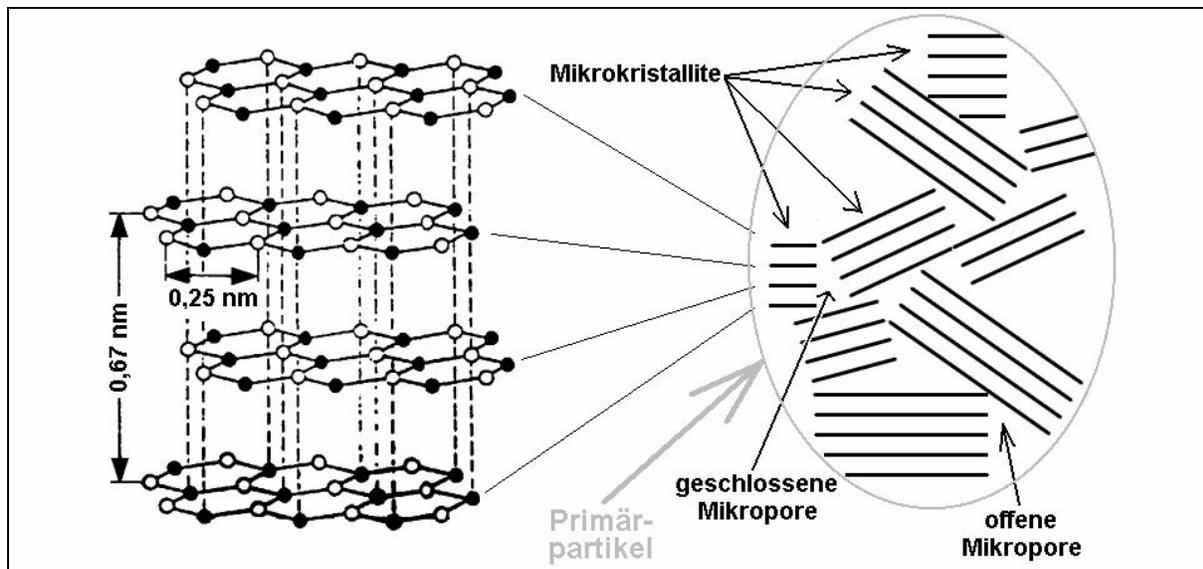


Abb. 2.21: Im C-Aerogel bestehen die Primärpartikel aus gegeneinander versetzten und verdrehten graphitischen Mikrokristalliten, deren Zwischenräume geschlossene und offene Mikroporen mit einem Porendurchmesser $< 2 \text{ nm}$ bilden.

Die Pyrolyse führt zu einer etwa 20%igen Längenschrumpfung des gesamten Aerogelgerüsts. Der Massenverlust von rund 50% hängt hauptsächlich von der Häufigkeit der Methylen- und Methylenetherbrücken im RF-Aerogel ab. Tab. 2.1 gibt eine Übersicht über die sich rein

rechnerisch für verschiedene Anteile an Methylen- und Methylenether ergebende Massenverluste $(m_{RF}-m_C)/m_{RF} \cdot 100\%$.

Methylenether/Methylen-Verhältnis	Brückenanzahl pro Resorcinmolekül	Massenverlust
1:1	3	52,2 %
1:2	3	49,7 %
1:3	3	48,3 %
1:1	2	47,5 %
1:2	2	44,9 %
1:3	2	44,4 %

Table 2.1: *Pyrolysebedingter Massenverlust in Abhängigkeit vom Verhältnis der Anzahl der Methylenether- und der Methylenbrücken, sowie der durchschnittlichen Anzahl der Bindungsarme zu den Nachbarmolekülen pro Resorcinmolekül. Bei einer Bindungsbrückenanzahl von 2 wurde davon ausgegangen, daß sich keine Hydroxymethylgruppe sondern Wasserstoff an der noch bindungsfähigen Position des Resorcins befindet.*

3 Meß- und Auswertemethoden

Für die Charakterisierung der Poren- und Partikelgröße sowie der Morphologie diente zunächst die Rasterelektronenmikroskopie (SEM), welche jedoch keine direkte statistische Auswertung ermöglicht und auf Strukturelemente größer 30 nm begrenzt ist. Zur Ermittlung struktureller Mittelwerte und ggf. Verteilungen von ca. 0,3 bis 100 nm wurden Gassorption und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS und USAXS) eingesetzt. Die Größe der Mikrokristallite im Kohlenstoffaerogel wurde mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie bestimmt.

3.1 Gassorption

Die Gassorption ist ein häufig genutztes Verfahren zur strukturellen Untersuchung (spez. Oberfläche, Porengrößen und evt. Porengrößenverteilung) von offenporösen Materialien.

Zur Messung wird in einer Probenkammer ein bestimmter Gasdruck eingestellt. Die Wechselwirkungen zwischen der Festkörperoberfläche (Adsorbens) und den Molekeln des Gases führen zu einem dynamischen Gleichgewicht aus Anlagerung und Ablösung (Ad- und Desorption) von Gasteilchen, so daß eine Adsorptionsschicht (Adsorbat) entsteht. Die adsorbierte Gasmenge wird für eine Reihe von Druckwerten im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur, zunächst für bis zum Sättigungsdampfdruck p_0 steigenden und dann für fallenden Druck, gemessen (Ad- und Desorptionsisotherme). Abbildung 3.1 zeigt die typischen Isothermen für vier unterschiedliche poröse Materialien.

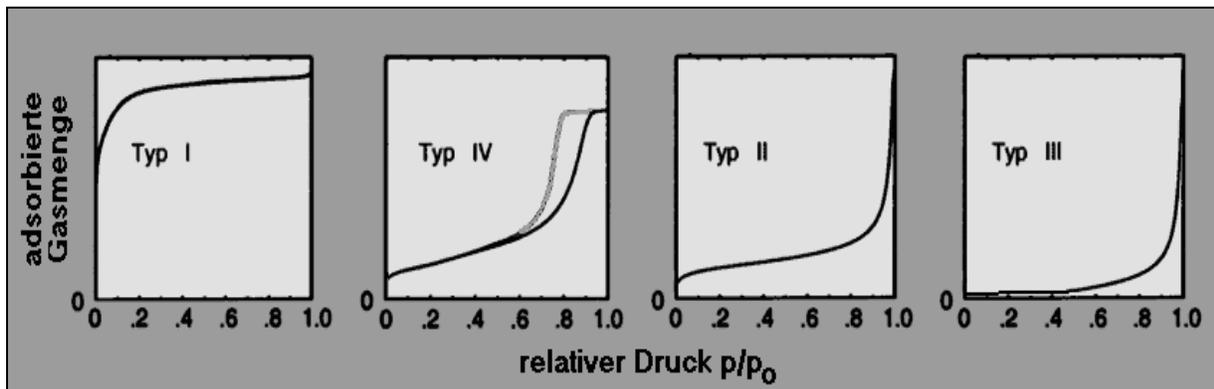


Abb.3.1: Die Isothermen für rein mikroporöse (Typ I) und mesoporöse (Typ IV) Materialien. Die Typen II bzw. III erhält man für makroporöse Stoffe mit überwiegender Gas-Substrat- bzw. Gas-Gas-Wechselwirkung. Die Klassifizierung wurde gemäß der IUPAC-Festlegung vorgenommen [IUPAC '85].

Die entscheidende Rolle für das Erscheinungsbild der Isotherme spielt die Größe der Poren und die Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen untereinander sowie mit dem Substrat.

Isothermen vom Typ I erhält man für feinstporöse Materialien mit Poren < 2 nm (Mikroporen). Durch den geringen Porenwandabstand kommt es zu einer starken Vergrößerung der effektiven Gas-Substrat-Wechselwirkung, so daß in Mikroporen schon bei sehr geringen relativen Drücken eine Adsorbatschicht entsteht und eine vollständige Füllung stattfindet (starker Anstieg der Isothermen bei geringsten relativen Drücken). Nach der Befüllung findet auch bei steigendem Druck kaum weitere Adsorption statt (Plateau).

Proben mit Porenweiten von 2 bis 50 nm (Mesoporen) und einer relativ starken Gas-Substrat-Wechselwirkung, zeigen Typ IV-Isothermen. Die Wechselwirkung zwischen der ersten Adsorbatschicht (Monolage) und dem Substrat ist größer als die Wechselwirkung der höheren

Lagen untereinander und es kommt bei niedrigen rel. Drucken zu einer raschen Besetzung der 1. Adsorbatslage (Monolage) die mit steigenden Drucken von einer langsamen Besetzung der höheren Lagen gefolgt wird (Plateau ab ca. 10% rel. Druck). Da gemäß der Kelvin-Gleichung (Kapitel 3.1.3, Gleichung 3.10) der Sättigungsdampfdruck in den Poren mit sinkender Porengröße kleiner wird, setzt ab ca. 50% rel. Druck die Kapillarkondensation zunächst in den kleinsten Mesoporen ein [Gregg `82]. Sie führt zu einem starken Anstieg der Isotherme. Sobald die größten Poren gefüllt sind geht die Typ IV-Isotherme wieder in einen Plateau-Bereich über. Bei der Desorption tritt in der Typ IV-Isotherme eine Hysterese auf (grauer Teil in Abb. 3.1). Sie kann bei Aerogelen beispielsweise auf „Flaschenhalseffekte“ zurückgeführt werden: bei der Adsorption findet die Füllung vom Poreninneren nach außen statt und bei der Desorption die Entleerung von außen nach innen. Dadurch werden kleinere Poren „vorgetauscht“ und die Desorptionsisotherme verschiebt sich zu kleineren Drucken.

Die Typ II-Isotherme ähnelt dem Typ IV, jedoch kommt es aufgrund zu großer Poren (> 50 nm, Makroporen) nicht zu einer meßbaren Kapillarkondensation und erst kurz vor dem Erreichen des vollen Sättigungsdampfdrucks zu einem starken Anstieg. Da die Poren nicht vollständig aufgefüllt werden, entsteht kein Plateau für rel. Drucke nahe 100%.

Bei der Isothermen vom Typ III liegen die gleichen Bedingungen vor wie beim Typ II, jedoch ist die Gas-Festkörper-Wechselwirkung etwa gleich der Gas-Gas-Wechselwirkung, so daß sich bei geringen relativen Drucken keine rasche Monolagenbesetzung abzeichnet.

Zur quantitativen Evaluierung von Sorptionsisothermen existieren rund 50 Sorptionsmodelle, von denen die für die vorliegende Arbeit wichtigsten vorgestellt werden.

3.1.1 Das BET- Modell

Das 1938 von Brunauer, Emmet und Teller konstruierte Modell ermöglicht die Bestimmung der spezifischen Oberfläche $(S/m)_{\text{BET}}$ [Brunauer `38]. Es teilt die Oberfläche eines Substrats in eine bestimmte Anzahl möglicher Adsorptionsplätze N_{Monolage} auf, die proportional zur Oberfläche und indirekt proportional zur Grundfläche eines Gasmoleküls ist. Weiterhin soll ein bereits mit einer Monolage adsorbierter Bereich wiederum als „Substrat“ für weitere Adsorbatschichten dienen können (Mehrschichtadsorption).

Die Kernannahme des BET-Modells ist nun, daß die Adsorptionswahrscheinlichkeit in der i -ten Schicht proportional zum Gasdruck p und zur Anzahl der noch freien Adsorptionsplätze auf der darunterliegenden Schicht ist. Die Desorptionswahrscheinlichkeit sei dagegen nur proportional zur Anzahl der bereits besetzten Plätze innerhalb der gegebenen Schicht. Bezeichnet man mit N_0 , N_1 , N_2 und allgemein mit N_i die Anzahl der Adsorptionsplätze auf dem Substrat die keine, eine, zwei oder i Schichten tragen, so gilt im Gleichgewicht (Desorptions- gleich Adsorptionswahrscheinlichkeit) für die erste Schicht:

$$N_1 = c_1 p N_0, \quad (3.1)$$

und für alle weiteren Schichten:

$$N_i = c_2 p N_{i-1}. \quad (3.2)$$

Die Proportionalitätskonstanten c_1 und c_2 sind ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen und dem Substrat (Adsorbens) bzw. der Wechselwirkung der Gasmoleküle untereinander. c_2 hat somit direkten Einfluß auf den Dampfdruck und kann mit dem inversen Sättigungsdampfdruck identifiziert werden [Atkins `88]:

$$c_2 = 1/p_0 \quad (3.3)$$

Durch sukzessives Einsetzen von (3.2) (mit rechtsseitig fallendem i) und schließlichen Einsatz von (3.1) und (3.3) erhält man:

$$N_i = C (p/p_0)^i N_0, \quad \text{wobei } C = c_1/c_2 \quad (3.4)$$

Aus (3.4) lässt sich die gesamte adsorbierte Gasmenge N_{ges} und die Gasmenge in der 1. Schicht N_{Monolage} berechnen:

$$N_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^{\infty} i N_i \quad (3.5) \quad , \quad N_{\text{Monolage}} = \sum_{i=0}^{\infty} N_i \quad (3.6)$$

Unter Anwendung mathematischer Reihengesetze lassen sich die Summen (3.5) und (3.6) auflösen und man erhält durch Division von N_{ges} und N_{Monolage} die BET-Gleichung:

$$\frac{N_{\text{ges}}}{N_{\text{Monolage}}} = \frac{C p/p_0}{(1 - p/p_0)(1 + (C-1) p/p_0)} \quad (3.7)$$

Aus der Monolagenkapazität N_{Monolage} und dem Flächenbedarf eines Gasmoleküls σ lässt sich die Gesamtoberfläche S_{BET} berechnen:

$$S_{\text{BET}} = \sigma N_{\text{Monolage}}, \quad \text{mit } \sigma_{\text{Stickstoff}} = 0,162 \text{ nm}^2 \text{ und } \sigma_{\text{Kohlendioxid}} = 0,170 \text{ nm}^2 \quad (3.8)$$

Abbildung 3.2 zeigt die adsorbierte Gasmenge als Funktion des relativen Drucks p/p_0 für verschiedene Werte von C gemäß der BET-Gleichung. Für $C \gg 1$ ist die Wechselwirkung zwischen der ersten Schicht und dem Adsorbens dominierend und es bildet sich eine deutliche „Monolagenschulter“. Aufgrund der klaren Abtrennung der Mehrschichtadsorption, ist bei der entstehenden Typ II-Isotherme eine genaue Bestimmung der Gesamtoberfläche möglich, im Gegensatz zu den bei $C \leq 1$ entstehenden Isothermen vom Typ III.

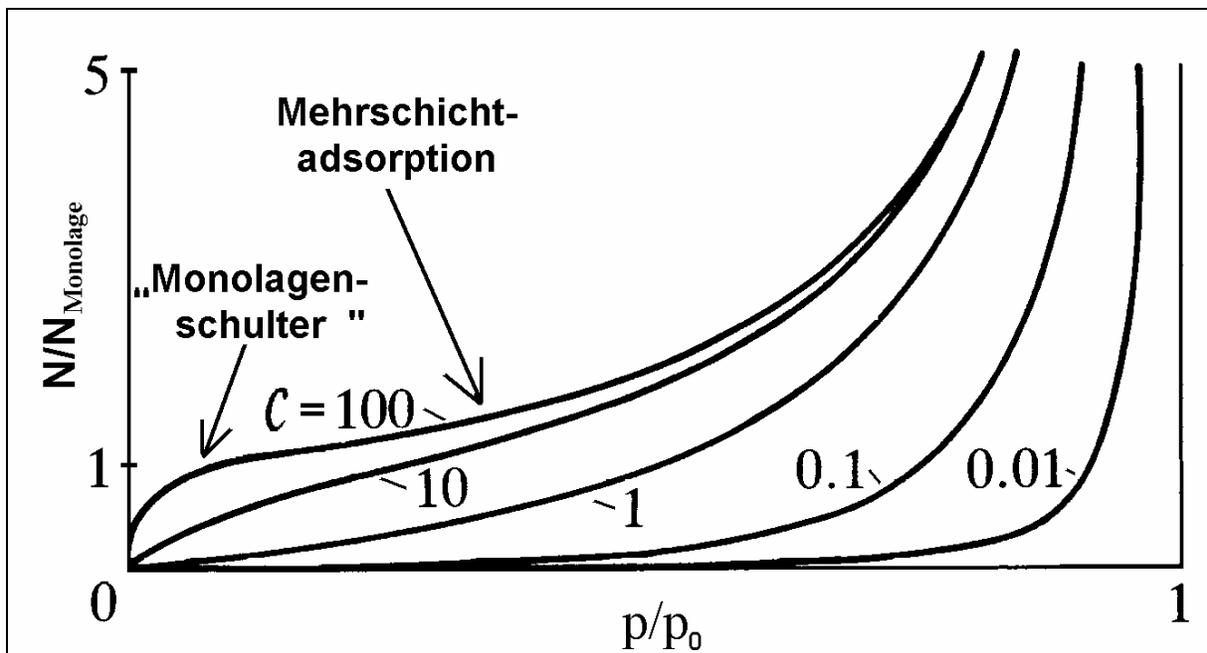


Abb. 3.2: Der Parameter C beschreibt um welchen Faktor die Gas-Substrat-Wechselwirkung größer ist als die Gas-Gas-Wechselwirkung. Für $C \gg 1$ zeigt die Isotherme die Bildung einer Monolagenschulter, die eine direkte Abschätzung der Monolagenkapazität N_{Monolage} zulässt.

Obwohl die Voraussetzungen im BET-Modell nur für makroporöse Materialien zutreffend sind, zeigt es in der Praxis auch eine brauchbare Beschreibung mesoporöser Materialien für kleine relative Drücke im Bereich von 5 bis 35%, d.h. solange die Effekte der Kapillarkondensation noch vernachlässigbar sind. Da die Mikroporosität bei Stoffen die sowohl mikro- als auch mesoporös sind, lediglich einen „Anfangshub“ bei sehr kleinen relativen Drücken bewirkt, ist auch bei diesen Materialien ein BET-Fit im Bereich von 1 bis 15% zur Gesamtoberflächenbestimmung möglich [Rouquerol `99]. c_1 stellt in diesem Fall eine Mischung aus dem Mikroporenpotential und der reinen Gas-Festkörperwechselwirkung dar und verliert somit seine Bedeutung.

3.1.2 Trennung von Mikro- und Mesoporen mittels t-Plot

Während man mit der BET-Gleichung stets die Gesamtoberfläche aus Mikro-, Meso- und Makroporen erhält, enthält die von Lippens und de Boer entwickelte t-Plot-Methode nur die Meso- und Makroporenoberfläche (externe Oberfläche) [de Boer `65].

Shull zeigte, daß die adsorbierte Gasmenge pro Flächeneinheit im Bereich der Mehrschichtadsorption für makroporöse Proben nur von der Gasart und nicht vom Substrat abhängig ist [Shull `48]. Letzteres bedeutet, daß es für makroporöse Proben eine gasartabhängige Standardisotherme gibt und der relative Druck und die Dicke t der Adsorbatschicht in eindeutiger Beziehung zueinander stehen:

$$t = 0,1 \text{ nm} \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log p/p_0}} \quad (3.9)$$

Gleichung (3.9) wurde schon 1944 von Harkins und Jura (aus kalorimetrischen Messungen) für Stickstoff als Analysegas angegeben [Harkins `44].

Die t-plot-Methode ist nun im wesentlichen der Vergleich der Isothermen mikro- und mesoporöser Stoffe mit der Standardisotherme. Dazu wird die adsorbierte Stoffmenge gegen die aus Gleichung 3.9 erhaltene Schichtdicke aufgetragen. Bei rein makroporösen Stoffen ergibt sich eine Ursprungsgerade (siehe Gerade (a) in Abb.3.3). Aufgrund der massenspezifischen Angabe der adsorbierten Stoffmenge und der oberflächenspezifischen Herkunft der „t-Transformation“ (3.9), ist die Steigung proportional der massenspezifischen externen Oberfläche.

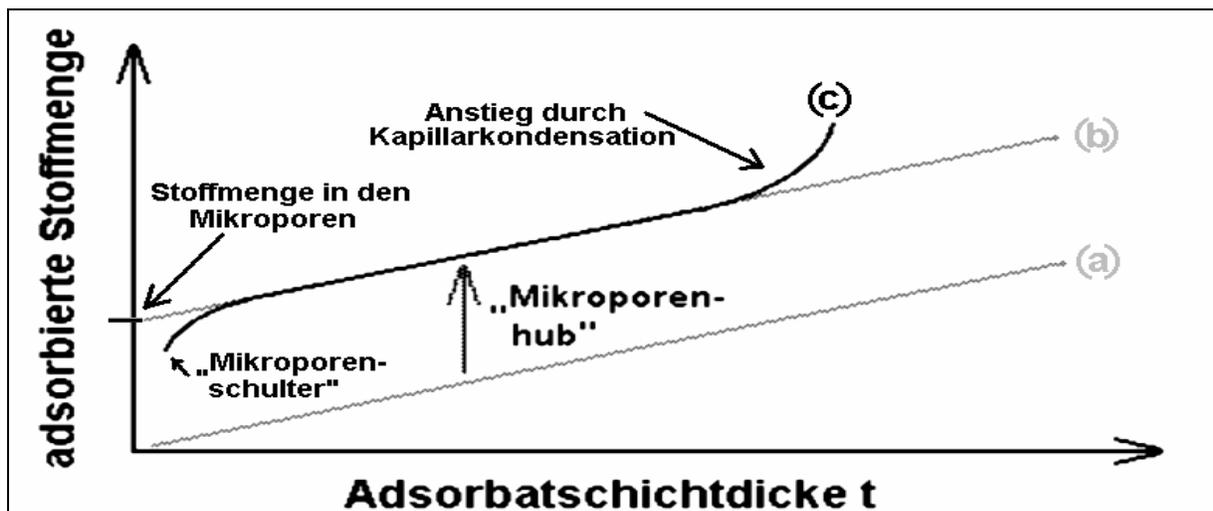


Abb.3.3: t-plot eines rein makroporösen (a) und eines sowohl mikro- als auch mesoporösen Materials (c).

Mikroporöse Materialien bewirken durch die starke Anfangsadsorption eine Anhebung der Geraden („Mikroporenhub“) und die Bildung einer „Mikroporenschulter“. Der y-Achsenabschnitt der fortgesetzten Geraden wird nur durch Mikroporen verursacht und ist gleich der adsorbierten Stoffmenge in den Mikroporen. Damit wird auch die Bestimmung des Mikroporenvolumens ermöglicht. Da die Mikroporen schon bei kleinen Drücken vollständig gefüllt werden, bleibt die Geradensteigung unbeeinflusst und ein Maß für die externe Oberfläche.

Durch Kapillarkondensation kommt es bei mesoporösen Stoffen bei höheren relativen Drücken zu einer stärkeren Adsorption als bei der Standardisotherme – im t-plot macht sich dies durch die mit (c) gekennzeichnetete Abweichung von der Geraden bemerkbar (Abb.3.3).

3.1.3 Kapillarkondensation und Mesoporenverteilung

Die Adsorbatschichten in Poren und die Menisken in Kapillaren sind gekrümmte Flüssigkeitsoberflächen mit einem definierten Krümmungsradius r_M . Gemäß der Kelvin-Gleichung (3.10) wird der natürliche Logarithmus des Sättigungsdampfdrucks p_0 in Kapillaren indirekt proportional zu r_M auf p_0 verringert:

$$\ln \frac{p_0}{p_0} = - \frac{2\gamma V_{\text{mol}}}{RT r_M} \frac{1}{r_M}, \text{ mit } \gamma = \text{Oberflächenspannung u. } V_{\text{mol}} = \text{molares Volumen. (3.10)}$$

Kleinere Poren werden somit bei kleineren Drücken spontan gefüllt, was zu einer entsprechenden Abweichung von der Standardisotherme führt. Aus dem rel. Druck der zur Abweichung gehört, kann auf die Porengröße geschlossen werden und aus dem Ausmaß der Abweichung auf die dazugehörige Porenanzahl. Die Genauigkeit der Druckmessung bestimmt die Genauigkeit der Verteilung und den größten detektierbaren Porendurchmesser, der im allgemeinen bei 50 nm liegt und den Übergang von Meso- zu Makroporen definiert. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Algorithmus zur Bestimmung der Porengrößenverteilung wurde 1951 von Barrett, Joyner und Halenda angegeben (BJH) [Barrett `51].

3.1.4 Mikroporendurchmesser nach Dubinin-Radushkevich

Für sehr kleine rel. Drucke $p/p_0 < 0,001$ kann die Isotherme durch die Gleichung von Dubinin und Radushkevich beschrieben werden [Dubinin `47]:

$$\ln\left(\frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{Mikroporen}}}\right) = - \left(\frac{RT}{E} \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right)^2. \quad (3.11)$$

Nach Dubinin und Stöckli ist die charakteristische Adsorptionsenergie E mit dem Gyrationradius R_g verknüpft [Dubinin `80]:

$$\frac{E R_g}{\beta} = 14,8 \pm 0,6 \text{ (KJ nm / mol)}. \quad (3.12)$$

Die Affinitätskoeffizienten β haben die Werte 0,35 und 0,33 für CO_2 bzw. N_2 [Cadenberg `75]. Je nach Porengeometrie läßt sich der Gyrationradius mit geometrischen Werten verknüpfen. Für Kugelporen ergibt sich der in Formel 3.28 angegebene Zusammenhang (Kapitel 3.2.2).

3.1.5 Die Meßapparatur

Um adsorbierte Wasser- und Luftmoleküle zu entfernen, werden die Proben vor der Messung für rund einen Tag bei 110°C oder höher im Vakuum (≈ 1 mbar) ausgeheizt.

Zur Aufnahme einer Adsorptionsisotherme wird eine Probe portionsweise mit einer definierten Gasmenge begast. Nach einer Begasung wird alle 15s der Gasdruck gemessen und zwar solange, bis sich der Wert von einer Messung bis zur nächsten um weniger als 0,01% unterscheidet. Aus dem so erhaltenen Gleichgewichtsdruck läßt sich mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung und der bekannten zugeführten Gasportion, die adsorbierte Gasmenge bestimmen und zusammen mit dem relativen Druck registrieren (volumetrische Methode). Zur Messung der Desorptionsisotherme findet der umgekehrte Prozeß statt. In der verwendeten ASAP2000-Meßapparatur von Micromeritics erfolgt diese Prozedur automatisch und dauert ca. 1 Tag pro Probe.

Als Analysegas wurde in der vorliegenden Arbeit zumeist Stickstoff bei 77K, für eine genaue Mikroporenanalyse auch Kohlendioxid sowie Stickstoff bei 0°C, verwendet.

Meßprinzipbedingt wird die adsorbierte Gasmenge als Volumen bei Standard Temperatur (273K) und Druck (1013 mbar) (STP) angegeben.

Für die Auswertung gilt somit:

$$\frac{N_{\text{ges}}}{N_{\text{Monolage}}} = \frac{V_{\text{ges}}}{V_{\text{Monolage}}} \quad (3.13)$$

Zur Umrechnung des Gasvolumens (STP) ins Flüssigkeitsvolumen (Adsorbat), wurden weiterhin die folgenden Dichtekonvertierungsfaktoren verwendet:

$$V_{\text{Stickstoff, flüssig}} = 0,001547 V_{\text{Stickstoff, Gas (STP)}} \quad (3.14)$$

$$V_{\text{Kohlendioxid, flüssig}} = 0,001816 V_{\text{Kohlendioxid, Gas (STP)}} \quad (3.15)$$

Bei Typ IV-Isothermen (Abb. 3.1) läßt sich so aus dem adsorbierten Gasvolumen im Plateaubereich bei relativen Drücken von rund 0,8 das Mesoporenvolumen und bei meso- und mikroporösen Materialien das Meso- und Mikroporenvolumen berechnen. Bei mesoporösen Proben mit sehr hoher Porosität, d.h. sehr großen Porenvolumen im Vergleich zum Probenvolumen, werden oft zu geringe Porenvolumen detektiert [Scherer `98]. Grund sind bei großen Probenstücken langsame Diffusionsprozesse, die entsprechend hohe Adsorptionszeiten erforderlich machen, um das Porenvolumen vollständig zu erfassen [Reichenauer `00]. Da sich das massenspezifische Porenvolumen V/m aus der Probendichte ρ und der Dichte des Aerogelgerüsts ρ_s (Skelettdichte) berechnen läßt,

$$\frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_s} \quad (3.16)$$

kann bei rein meso- und mikroporösen Materialien errechnet werden, ob das Porenvolumen bei der Adsorption vollständig detektiert wurde.

3.2 Röntgenkleinwinkelstreuung ((U)SAXS)

Bei den im vorherigen Kapitel beschriebenen Gas-Sorptions-Messungen werden nur gaszugängliche Poren, also Poren die selbst und deren Öffnungen größer als die Gasmoleküle des Analysegas sind, detektiert. Die Röntgenkleinwinkelstreuung ((U)SAXS, (ltra small ange x-ray scattering)) ist hingegen eine weitere Form der zerstörungsfreien Strukturuntersuchung bei der offene und geschlossene Poren im nm- und sub-nm-Bereich erfaßt werden.

Zur Aufnahme von Röntgenstreubildern wird eine Probe von einem Röntgenstrahl transmittiert und das Streubild der Vorwärtsstreuung bei sehr kleinen Streuwinkeln von einem Detektor registriert (Abb. 3.4).

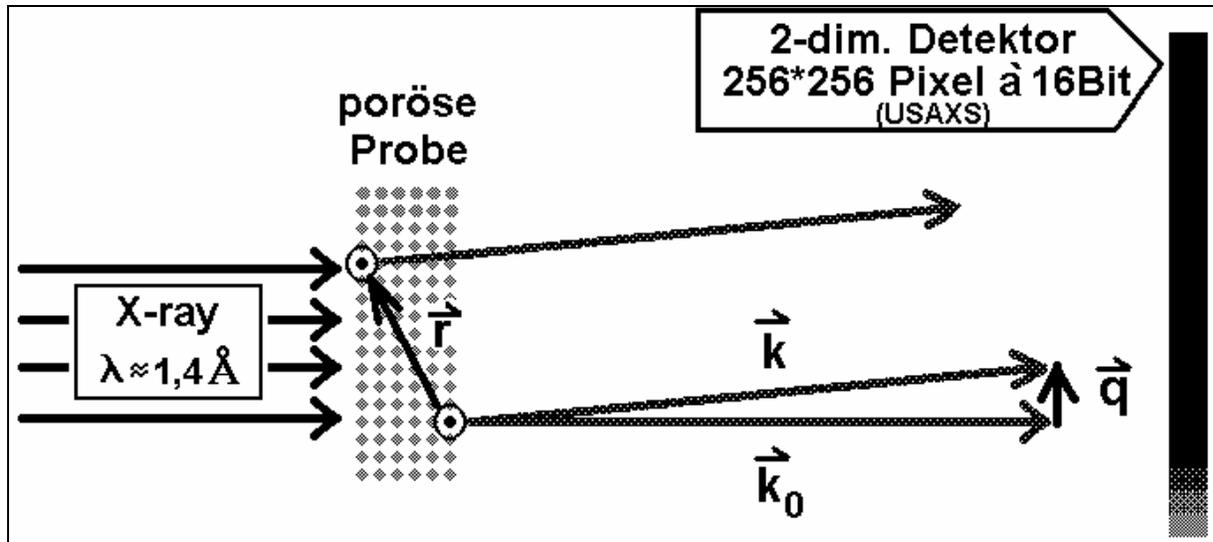


Abb. 3.4: Prinzip der Röntgenkleinwinkelstreuung: ein Röntgenstrahl wird an einer porösen Probe gestreut. Die Streuintensität I wird in Abhängigkeit vom Streuvektor \underline{q} von einem 2-dim. Detektor erfaßt.

Bei den eingestrahlten Energien von rund 10 KeV stellen sämtliche Elektronen eines Körpers Streuquellen dar. Das lokale Streuvermögen wird somit durch die ortsabhängige Elektronendichteverteilung $\rho_e(\underline{r})$ beschrieben. Bedingt durch die kleinen Streuwinkel spielen nur die kohärenten Anteile eine Rolle und die Streuung kann als elastisch betrachtet werden [Emmerling `89].

Die resultierende Streuamplitude $A(\underline{q})$ ergibt sich somit ganz allgemein durch Interferenz der Amplituden der Einzelstreuer als Fouriertransformierte von $\rho_e(\underline{r})$:

$$A(\underline{q}) = \int \rho_e(\underline{r}) \exp(-i \underline{q} \underline{r}) dV, \text{ wobei } \underline{q} = \underline{k} - \underline{k}_0 \quad (3.17)$$

Durch Quadrierung von (3.17) erhält man die Intensität $I(\underline{q})$, die sich durch Integralumformung und Berücksichtigung der Isotropie $I(\underline{q})=I(q)$ (isotrope Proben) folgendermaßen formulieren läßt [Emmerling `89]:

$$I(q) = \eta V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin qr}{qr} dr, \quad \text{wobei } \eta = 1/V \int (\rho_e(\underline{r}) - \rho_{e,m})^2 d\tau^3 \quad (3.18)$$

V ist das durchstrahlte Volumen der Probe und $\rho_{e,m}$ die mittlere Elektronendichte. Entscheidend für das Streubild $I(q)$ ist die Korrelationsfunktion $\gamma_0(r)$, die die gesamte geometrische Information der isotropen Probe beinhaltet.

Für Proben mit stets gleicher Morphologie (z.B. Kugelschüttung), aber unterschiedlichen Abmessungen der strukturbildenden Elemente (z.B. Kugelradius) läßt sich die Korrelationsfunktion allgemein als Funktion mittlerer Abmessungen annähern.

3.2.1 Das Zwei-Phasen-Modell

Im Zwei-Phasen-Modell (two phase media model, TPM) wird ein isotroper poröser Körper als eine statistische Abfolge von Material und Vakuum beschrieben, der einer Schnittlinie durch den Körper mit mittleren Längen im Material l_s und in den Poren l_p entspricht (Abb.3.5). Die Elektronendichte innerhalb der soliden Phase wird dabei als konstant angenommen.

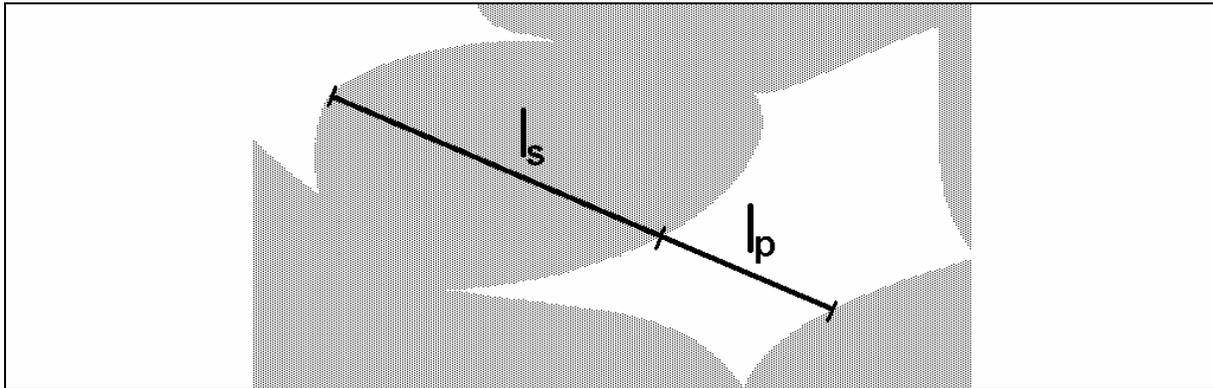


Abb.3.5: Poröses Material beschrieben durch eine mittlere Sehnenlänge im Material l_s (Phase 1) und in den Poren l_p (Phase 2).

Die Korrelationslänge l_k wird als harmonischer Mittelwert von l_s und l_p definiert, und ist der Mittelwert aller möglichen Oberflächenabstände innerhalb der Poren und Partikel:

$$1 / l_k = 1 / l_p + 1 / l_s \quad . \quad (3.19)$$

Für die gegebene statistische Anordnung aus Materie und Poren mit dem Parameter l_k läßt sich die Korrelationsfunktion gemäß Debye folgendermaßen annähern [Debye 57]:

$$\gamma_0(r) = \exp(-r/l_k) \quad . \quad (3.20)$$

Die Ausführung des Integrals (3.18) mit (3.20) als Korrelationsfunktion ergibt:

$$I(q) = \text{Const.} \frac{1}{(1+q^2 l_k^2)^2} \quad . \quad (3.21)$$

Abb. 3.6 zeigt (3.21) für $\text{Const.} = 1$ und für verschiedene Korrelationslängen von 0,1 – 500 nm im typischen SAXS- und USAXS-Meßbereich von $q = 0,01 - 10 \text{ nm}^{-1}$:

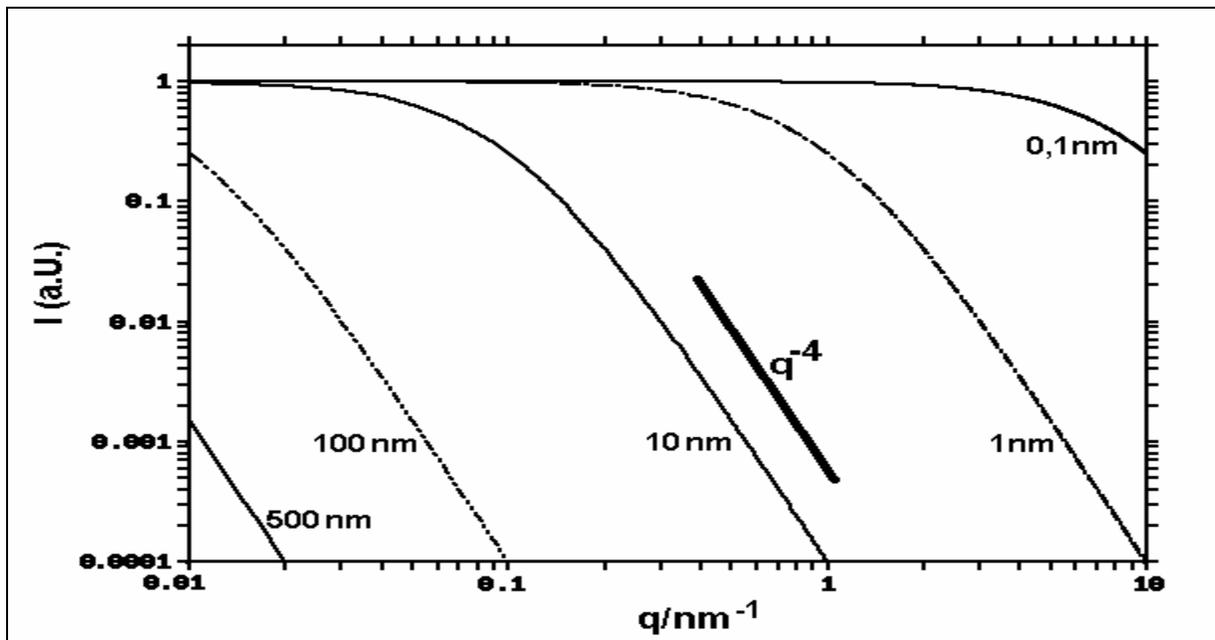


Abb.3.6: Streuintensitäten für verschiedene Korrelationslängen l_k nach Debye. Die im Streubild entstehende „Schulter“ wandert für kleiner werdende Strukturen weiter nach rechts. Der Übergang vom Plateau in den q^{-4} -Abfall liegt in etwa bei $q = 1/l_k$.

Die in Abb.3.6 geplotteten Streukurven entsprechen qualitativ den gemessenen und radial gemittelten Streubildern poröser und nicht-fraktaler Proben mit glatten Oberflächen.

Für sehr kleine Werte von q beginnt die Streukurve mit einem Plateau, das bei $\approx 1/l_k$ in einen q^{-4} -Abfall übergeht. Im (U)SAXS-Bereich ist diese „Schulter“ für Strukturen $< 100\text{nm}$ zu erkennen.

Während l_k die Größe der strukturbildenden Elemente bestimmt, gibt die Kurvenintensität (Const. in 3.21) Auskunft über deren Anzahl im durchstrahlten Bereich, und damit zusammen mit l_k über die volumenspezifische Oberfläche.

Allgemein wird die Proportionalitätskonstante zur Festlegung der Lage des q^{-4} -Abfalls (Porod-Bereich) als Porod-Konstante K bezeichnet:

$$I(q) = K q^{-4} \quad \text{bzw.} \quad K = \lim_{q \rightarrow \infty} I(q) q^4 \quad . \quad (3.22)$$

Falls in einer gemessenen Streukurve die Intensität $I(q)$ für alle q 's bekannt ist (im obigen Fall zutreffend, wenn die Lage des Plateaus erkennbar ist), läßt sich nach Porod die volumenspezifische Oberfläche S/V berechnen [Porod `51]:

$$\frac{S}{V} = \pi \phi (1-\phi) \frac{K}{Q}, \quad \text{wobei} \quad Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad . \quad (3.23)$$

ϕ ist dabei die Porosität (Gesamtporenvolumen/Gesamtvolumen der Probe) und Q die sog. Invariante, da sie in eindeutigem Zusammenhang mit der Größe η bzw. Const. in den Formeln (3.18) und (3.21) steht [Emmerling `89].

Da eine steigende spez. Oberfläche nur durch feiner werdende Strukturen verursacht werden kann, ist im Zwei-Phasen-Medium S/V mit l_p und l_s verknüpft:

$$l_p = 4 \phi S/V \quad \text{und} \quad l_s = 4 (1 - \phi) S/V \quad (3.24)$$

Falls die Poren und Partikel annähernd kugelförmig sind, lassen sich die Sehnenlängen l_s und l_p mit dem Partikel- d_s und Porendurchmesser d_p identifizieren [Glatter `82]:

$$d_{s,p} = 3/2 l_{s,p} \quad . \quad (3.25)$$

Weiterhin läßt sich bei bekanntem Integral (3.23) aus der Probengesamtdichte ρ die Dichte der soliden Phase (Skelettdichte) ρ_s berechnen [Glatter `82]:

$$\rho_s = \frac{1}{2\pi^2} \frac{Q}{\rho V} \frac{1}{C^2} + \rho \quad , \quad \text{wobei } C = 8,504 \cdot 10^{11} \text{ m/kg} \quad .(3.26)$$

Umgekehrt läßt sich - für den Fall, daß $I(q)$ nicht vollständig bekannt ist – Q bei bekannter Skelettdichte mit Hilfe von Formel (3.26) errechnen. Auch für Proben deren Streukurven nur den q^{-4} -Abfall zeigen (analog zu den Beispielen in Abb. 3.6 für $l_k = 500$ und 100 nm) ist somit eine Auswertung nach (3.22) bis (3.24) möglich.

3.2.2 Guinier-Fit

Auch ohne die absolute (kalibrierte) Intensität zu kennen, kann aus dem Übergang vom Plateau zum q^{-4} -Abfall (Guinier Bereich) Auskunft über strukturelle Größen gewonnen werden, wie in Abb. 3.6 zu erkennen ist. Guinier näherte den nach ihm benannten Bereich durch eine Gaußfunktion:

$$I(q) \approx I(0) \exp(-q^2 R^2/3) \quad . \quad (3.27)$$

Dabei ist R der Gyrationradius, welcher als mittlerer quadratischer Abstand aller Elektronen vom Schwerpunkt des Streukörpers definiert wird. Da sich die Streuung an einzelnen Kugeln analytisch beschreiben läßt, kann durch einen entsprechenden mathematischen Vergleich der Gyrationradius mit einem Kugelradius R_0 in Verbindung gebracht werden:

$$R^2 = 3/5 R_0^2 \quad . \quad (3.28)$$

Formel 3.28 kann für poröse Körper mit kugelhähnlicher Poren- oder Partikelstruktur angewandt werden, wobei nach dem aus der Optik bekannten Babinet'schen Theorem nicht unterschieden werden kann, ob das Streubild von den Poren oder den Partikeln verursacht wurde. Zur genauen Zuordnung kann beispielsweise die Porosität dienen.

3.2.3 Streukurven von RF- und C-Aerogelen

Abb.3.7 zeigt schematisch den Steukurvenverlauf von RF- und daraus abgeleiteten Kohlenstoff-Aerogelen.

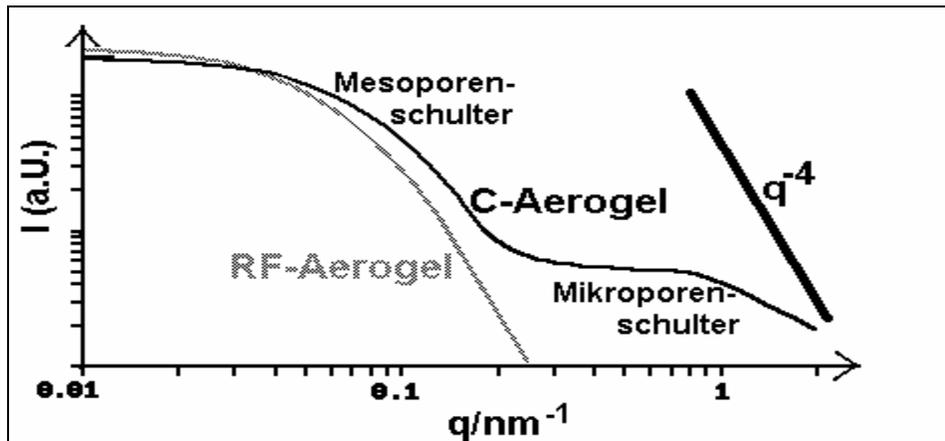


Abb. 3.7: Zusätzlich zu der bei den RF- und C-Aerogelen vorhandenen Mesoporenschulter gibt es bei den C-Aerogelen eine Mikroporenschulter, die durch die bei der Pyrolyse entstehenden Mikroporen ($< 2\text{nm}$) verursacht wird.

Die Streukurven der RF-Aerogele entsprechen den theoretischen in Abbildung 3.6. Bei den C-Aerogelen kommt zusätzlich zur „Mesoporenschulter“ noch eine weitere „Schulter“ bei etwa 1 nm^{-1} hinzu. Sie wird durch die bei der Pyrolyse entstehenden Mikroporen ($< 2\text{ nm}$) verursacht und ist von der Mesoporenschulter um so deutlicher zu unterscheiden, um so stärker sich die Strukturelemente im Meso- und Mikroporenbereich hinsichtlich ihrer Größe voneinander unterscheiden.

Der Porod-Bereich der Mikroporen wird nicht durch einen q^{-4} -, sondern durch einen $q^{-2,8}$ -Abfall gebildet. Neben einer gewissen Mikroporengrößenverteilung ist hierfür die geringe Größe der Poren verantwortlich. Da sie nicht mehr sehr groß gegen die Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung sind, brechen für die größten Werte von q einige Näherungen der Kleinwinkelstreuungstheorie zusammen.

3.2.4 Die Meßapparatur

Die Streubilder wurden am Hamburger Hasylab/DESY an den Anlagen B1 „Jusifa“ (SAXS) für Streuvektoren von $0,07$ bis 8 nm^{-1} (Streuwinkel: $0,09^\circ$ - $10,11^\circ$) und BW4 (USAXS) für Streuvektoren von $0,01\text{ nm}^{-1}$ bis $0,3\text{ nm}^{-1}$ (Streuwinkel: $0,01^\circ$ - $0,38^\circ$) aufgenommen. Das Prinzip zeigt Abb. 3.4. Bei beiden Anlagen wurde vom Streubild der Probe die Blendenstreuung (Streuung ohne Probe) abgezogen und die lokale Detekorempfindlichkeit berücksichtigt.

Insbesondere die „Jusifa“ erlaubt durch genaue Bestimmung des Transmissionsgrades der Probe und fortwährende Detektorkalibrierung mittels Referenzproben (Glassy Carbon) die Bestimmung von $I(q)$ in absoluten Einheiten.

Nach der Messung wurde das Zentrum der Streuung ermittelt und um dieses Zentrum radial gemittelt, um $I(q)$ aus $I(q)$ zu erhalten. Die unkalibrierten USAXS-Daten wurden an die SAXS-Daten angepaßt.

3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die kleinsten zusammenhängenden Strukturen in Kohlenstoffaerogelen sind die graphitischen Mikrokristallite (Kapitel 2.4, Abbildung 2.21). Aus ihnen sind die Primärpartikel zusammengesetzt.

Zur Untersuchung der mittleren Mikrokristallitausdehnung in Richtung der Graphitnetzebenen (L_c) wurde ein Zählrohrdiffraktometer (Phillips PW 1710) des Instituts für Mineralogie an der Universität Würzburg eingesetzt.

Zur Messung wird ein CuK_α -Röntgenstrahl mit der Wellenlänge $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ auf die pulverisierte Probe gerichtet. Das Röntgenlicht dringt mehrere Netzebenen tief in die Probe ein und wird an jeder einzelnen teilweise reflektiert. Für Kristallite deren Ebenen zufällig so orientiert sind, daß sie die Bragg-Bedingung erfüllen, kommt es zur konstruktiven Interferenz (Abb.3.8):

$$n \lambda = 2d \sin \theta, \quad \text{wobei } d = \text{Netzebenenabstand und } n = n\text{'te Ordnung} \quad (3.29)$$

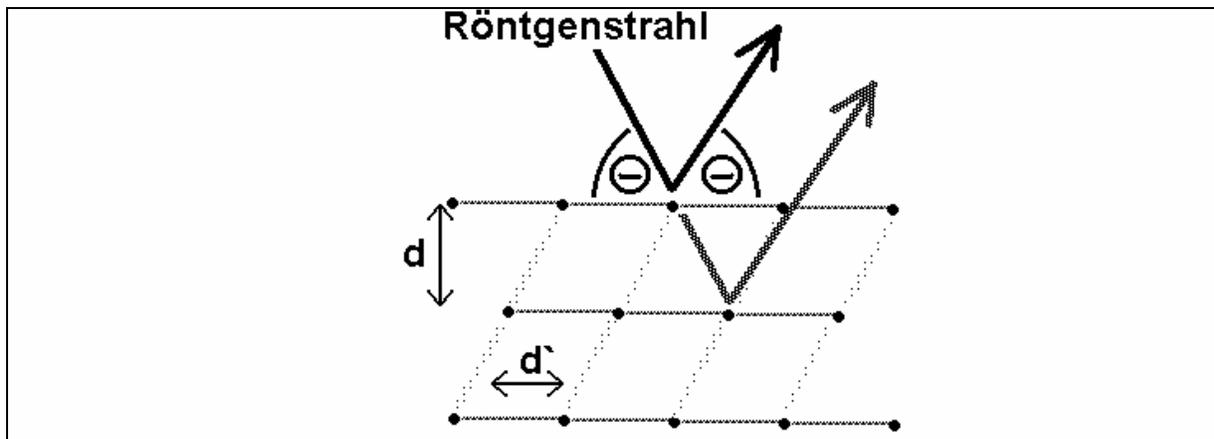


Abb.3.8: Die Atome eines Kristalls bilden eine Folge von Netzebenen (d, d', \dots) die das eingestrahlte Röntgenlicht reflektieren und nur für bestimmte Winkel Θ einen reflektierten Strahl hoher Intensität durch konstruktive Interferenz ermöglichen.

Die Intensität $I(\theta)$ wird durch winkelabhängige Messungen mit einem Zählrohr bestimmt. Bei Graphiteinkristallen tritt insbesondere der [002]-Peak besonders intensiv auf. Bei realen Kristallen endlicher Ausdehnung L_c in Netzebenenrichtung verbreitert sich der Peak in Abhängigkeit von L_c und verschiebt sich zu kleineren Streuwinkeln (Abb.3.9).

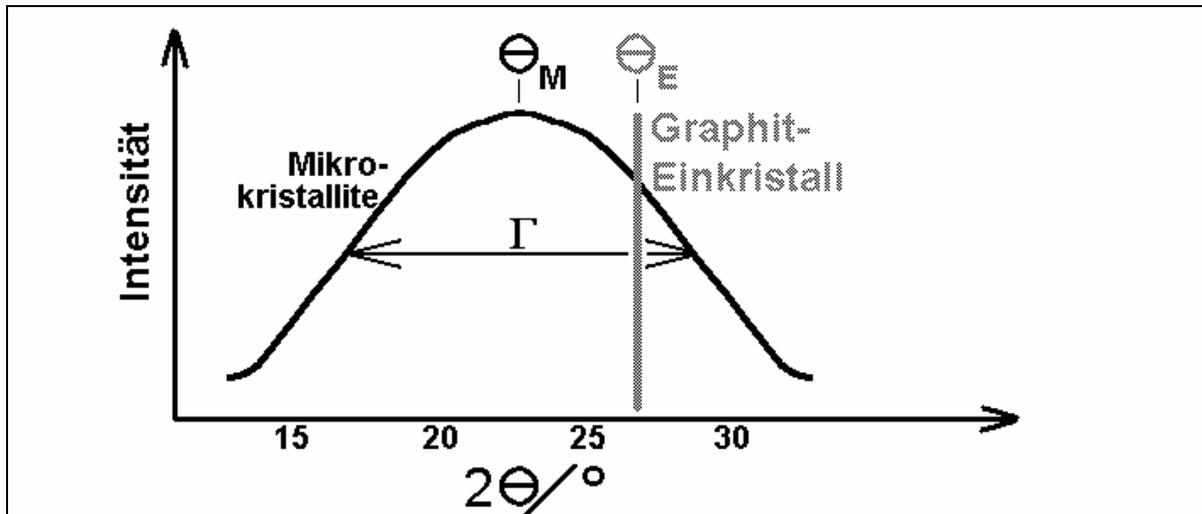


Abb.3.9: Der scharfe [002]-Peak eines Graphit-Einkristalls ist bei Graphit-Mikrokristalliten verbreitert und zu kleineren Streuwinkeln verschoben.

Aus der Halbwertsbreite Γ und dem Streuwinkel maximaler Intensität Θ_M kann L_c mit Hilfe der Scherrer-Formel berechnet werden [McCreery '91]:

$$L_c = 0,9 \lambda \Gamma^{-1} \cos^{-1}(\Theta_M/2) \quad (3.30)$$

Die Bestimmung von Γ erfolgt gewöhnlich durch einen Gauß-Fit und muß mit der apparatebedingten Linienverbreiterung korrigiert werden.

4 Monolithische Aerogele – Ergebnisse und Diskussion

Mit dem Hauptanliegen der Herstellung von hochreinen metallsalzfreien RF- und C-Aerogelen mit unterschiedlichen strukturellen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften, wurde in der vorliegenden Arbeit der Einsatz von Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure und vereinzelt auch Ameisensäure zur Katalyse des RF-Sol-Gel-Prozesses untersucht.

Wie die in Kapitel 2 dargestellte Entstehung von RF- und C-Aerogelen zeigt, sind bei der Herstellung eine Vielzahl von Parametern variabel. Um ein Eigenschaftsprofil zu erhalten und um den Einfluß einzelner Parameter auf das entstehende RF- und C-Aerogel zu erforschen, wurde die Katalysatorart, -menge und Monomerkonzentration (Kapitel 4.1), sowie die Gelierzeit- und temperatur (Kapitel 4.2) variiert. Als Lösungsmittel wurde stets Wasser verwendet. Lediglich bei sehr kleinen R/C-Verhältnissen < 1 ist ein Einfluß der Essigsäure als Lösungsmittel nicht auszuschließen.

Die Trocknung erfolgte stets unterkritisch nach einem Austausch des Porenwassers durch Aceton. Einige essigsauer und basisch katalysierte Sol-Ansätze wurden vor der Gelierung sprühgetrocknet, um einen einfachen und direkten Weg zum Erhalt von RF-Aerogel-Pulvern zu testen (Kapitel 5).

4.1 Variation der Katalysatorart- und menge, sowie der Monomerkonzentration

Um den Katalysatoreinfluß auf die entstehenden RF- und C-Aerogeleigenschaften zu untersuchen, wurden mehrere Probenserien mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen im Sauren und Basischen hergestellt.

Da die im Falle der basischen Katalyse mit Natriumcarbonat bereits vorgelegenen systematischen Untersuchungen mit überkritischer Trocknung [Bock '98b] bzw. mit unterkritischer Trocknung ohne Acetonaustausch [Fischer '97] durchgeführt worden waren, wurden in der vorliegenden Arbeit nochmals einige Serien natriumcarbonatkatalysierter Proben hergestellt und - zwecks Vergleichbarkeit - nach einem dreitägigen Acetonaustausch unterkritisch getrocknet.

Um eine Brücke zwischen saurer und basischer Katalyse zu schlagen, wurden auch Proben mit sehr kleinen Katalysatorkonzentrationen und ganz ohne Katalysator hergestellt.

4.1.1 Herstellung und Bezeichnung

Ausgangspunkt der im vorliegenden Kapitel vorgestellten RF- und C-Aerogele war die wäßrige Lösung von Formaldehyd und Resorcin im molaren Verhältnis von 2:1. Das benutzte Wasser war doppelt destilliert und hatte aufgrund von CO₂-Lösung aus der Umgebungsluft einen pH-Wert von ca. 5,5. Zur Katalyse wurde Essigsäure oder Natriumcarbonat verwendet.

Der Ausgangszustand wurde durch das Massenverhältnis M (Formel 2.2) und das R/C-Verhältnis (Formel 2.1) festgelegt. Ein RF- bzw. C-Aerogel, das mit dem R/C-Verhältnis X, dem Massenverhältnis Y und dem Katalysator Z hergestellt wurde, wird im folgenden mit dem Kürzel RF_ZX/Y bzw. C_ZX/Y bezeichnet.

Zur Gewährleistung einer möglichst vollständigen Gelierung, wurde das sich entwickelnde Gel einen Tag bei Zimmertemperatur, einen Tag bei 50°C und drei weitere Tage bei 90°C in Trockenschränken aufbewahrt.

Um die Schrumpfung bei der folgenden unterkritischen Trocknung gering zu halten, wurde das Porenwasser gegen Aceton ausgetauscht. Dazu wurde das Gel aus seinem Behälter entfernt und in ein Acetonbad gegeben, welches dreimal jeweils täglich erneuert wurde. Zur anschließenden unterkritischen Trocknung kamen die im leicht abgegossenen Acetonbad befindlichen Gele in einen 50°C-Ofen und wurden 3 Tage getrocknet. Um ein zu rasches Entweichen des Acetons aus den äußeren Bereichen der Probe und damit verbundene mechanische Spannungen zu verringern, wurde der Behälterdeckel erst einige Stunden nach dem Einbringen in den 50°C-Ofen leicht geöffnet.

Zur Umwandlung in C-Aerogele, wurden die RF-Aerogele in einen Rohrofen eingebracht, welcher mit einem Argon-Fluß von 0,2 l/min gespült wurde (inerte Pyrolysebedingungen). Um vor der Pyrolyse physisorbiertes Wasser zu entfernen, wurde die Probe zunächst innerhalb von einer Stunde auf 250°C aufgeheizt und diese Temperatur für eine weitere Stunde gehalten. In der folgenden Pyrolyse wurde die Temperatur innerhalb von 2 Stunden auf 1050°C erhöht und für 3 Stunden gehalten. Danach kühlte der Ofen von selbst innerhalb von ca. 15h wieder auf Zimmertemperatur ab. Das exakte Pyrolyseprogramm ist in Abbildung 4.1 illustriert.

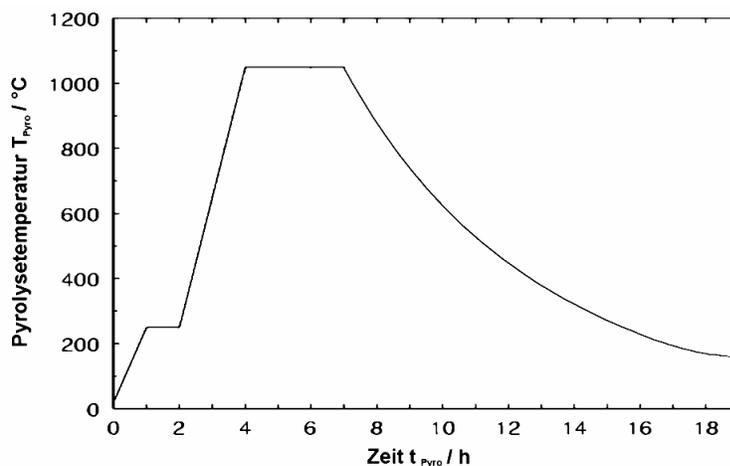


Abb.4.1: Temperaturprofil bei der Umwandlung der RF-Aerogele in C-Aerogele durch Pyrolyse.

4.1.2 Phänomenologische Beschreibung

Bei der sauren Katalyse mit Essigsäure wurde durch eine grobe Variation von R/C_{ES} und M zunächst der Bereich abgesteckt, in dem feste und homogene Proben entstehen. Der pH-Wert wurde dabei zwischen 5,5 und etwa 1,4 variiert ($R/C_{ES} \approx \infty$ bis 0,13). Ähnlich wie bei der basischen Katalyse mit Na_2CO_3 und R/C -Verhältnissen > 1000 führen zu geringe Massenverhältnisse zu Sedimentierung und Fällung, so daß keine monolithischen Gele mehr entstehen [Fricke '02]. Abbildung 4.2 zeigt schematisch die Konsistenz mehrerer Probenserien mit essigsaurer und basischer Katalyse unter systematischer Variation des R/C - und M -Verhältnisses.

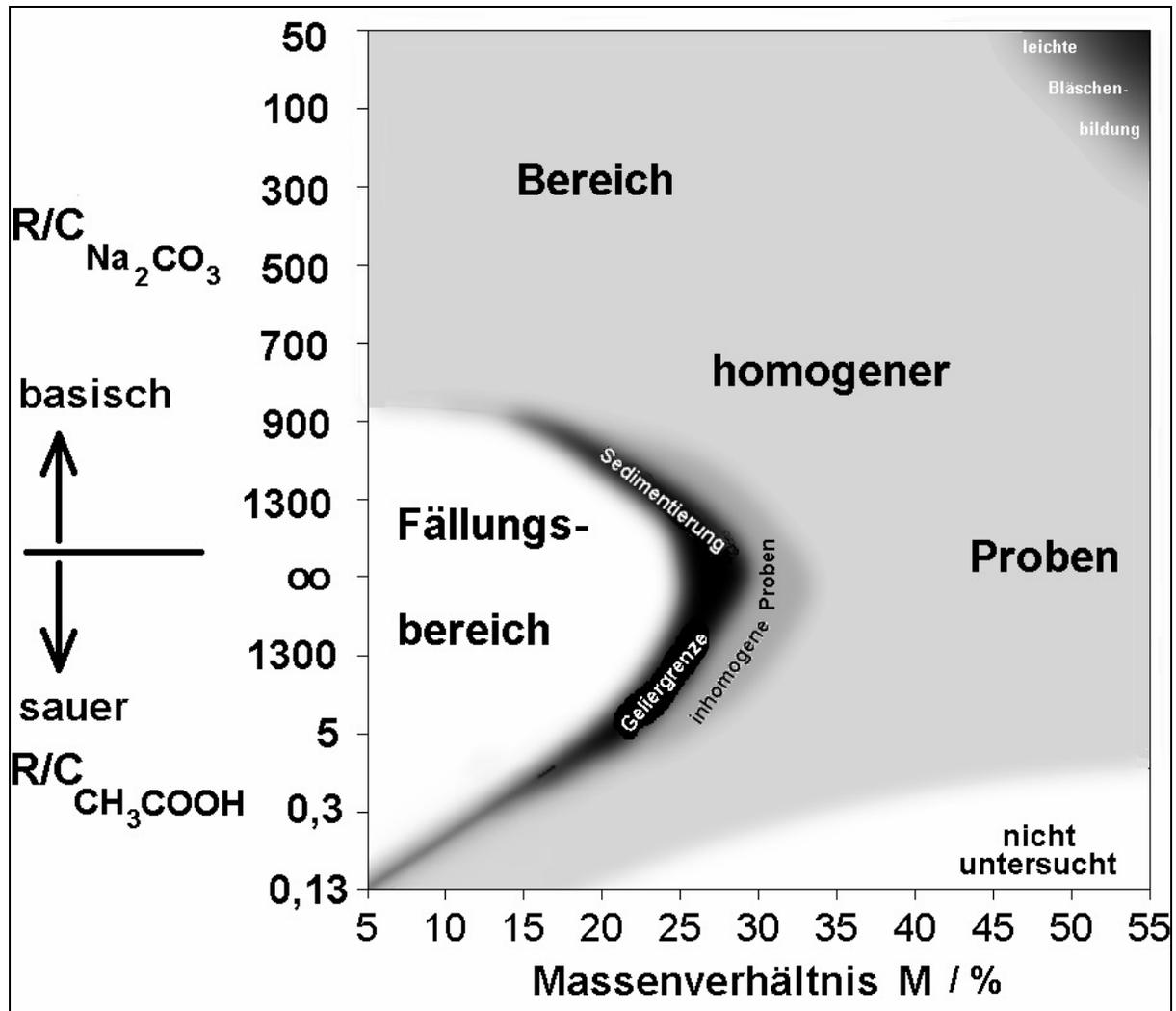


Abb. 4.2: Übersicht über den R/C - und M -Bereich in dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit Aerogele hergestellt wurden. Die R/C -Achse ist stark verzerrt. Die Herstellung von Proben ohne Katalysator („ $R/C = \infty$ “) bildet den Übergang von der basischen zur sauren Katalyse. Der weiße Bereich rechts unten wurde nicht untersucht; er entspricht einem Wasseranteil $< 40\%$.

Bei den Naßgelen mit $R/C_{ES} \approx 100 - \infty$ und $M \approx 25 - 35$ treten Phasentrennungen zwischen verschiedenen viskosen Bestandteilen auf, die vermutlich zu unterschiedlichen Zeiten der Gelierung entstehen. Ihr Erscheinungsbild gleicht im wesentlichen einer Fällung im zähen

Medium mit starker Bodensatzbildung. Im oberen und bis zum Schluß flüssigen Bereich des Probenbehälters, bilden sich kugelförmige Partikel mit ca. 2 - 5 µm Durchmesser, die sich auf der Oberseite der inhomogenen Probe als orangefarbene und perlmuttartig schimmernde Schicht niederschlagen (Abb. 4.3).

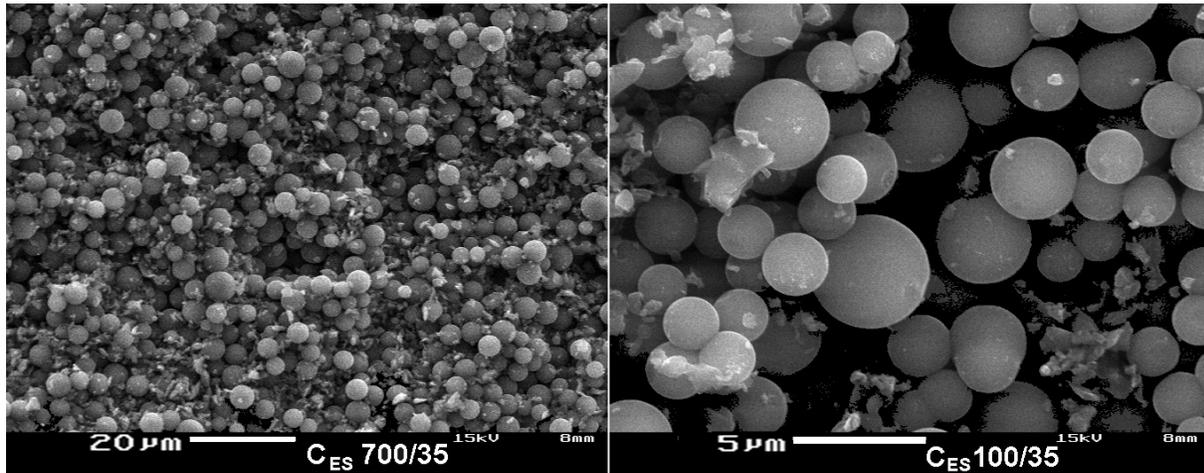


Abb. 4.3: Oberseite der pyrolysierten Proben $C_{ES} 700/35$ und $C_{ES} 100/35$. Unter dem Rasterelektronenmikroskop ist Niederschlag von ca. 2 - 5 µm-großen und losen Kohlenstoff-Primärpartikeln erkennbar.

Für kleine R/C-Verhältnisse ist der Übergang von kompakten homogenen zu inhomogenen Proben und schließlich zu Fällungen mit sinkendem Massenverhältnis abrupt und die Geliergrenze schärfer. Bei der essigsäuren Katalyse existiert im Gegensatz zur basischen Katalyse auch bei kleinsten R/C_{ES} -Verhältnissen eine Geliergrenze.

Für R/C_{ES} -Verhältnisse < 1 liegt die Stoffmenge der Essigsäure in der Größenordnung der Resorcin- und Formaldehydmenge und gemäß der Definition des Massenverhältnisses (Kapitel 2, Formel 2.2) für Massenverhältnisse von ungefähr 25% und mehr auch in der Größenordnung der Wassermenge. Da aus Gründen der Vergleichbarkeit der Einfluß der Essigsäure als Lösungsmittel klein gehalten werden sollte, wurden keine Proben mit einem Wasseranteil $< 40\%$ am Mischlösungsmittel (Wasser und Essigsäure) hergestellt (Abb.4.2).

Bei sehr geringen R/C_{NC} - und hohen Massenverhältnissen wird durch die hohe Konzentration an Carbonationen neben der Bildung von Hydrogencarbonat auch die Konzentration von Kohlensäure erhöht (Formeln 2.5 bis 2.8). Das dabei entstehende Kohlendioxid ist vermutlich der Grund für die deutlich sichtbare Bläschenbildung bei den entsprechenden Proben (Abb. 4.2).

Abb. 4.4 zeigt schematisch die trocknungsbedingte Längenschrumpfung L , bei unterkritischer Trocknung, die gemäß der folgenden Formel aus den Probenlängen vor und nach der Trocknung berechnet wurde:

$$L = \frac{l_{\text{vor der Trocknung}} - l_{\text{nach der Trocknung}}}{l_{\text{vor der Trocknung}}} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

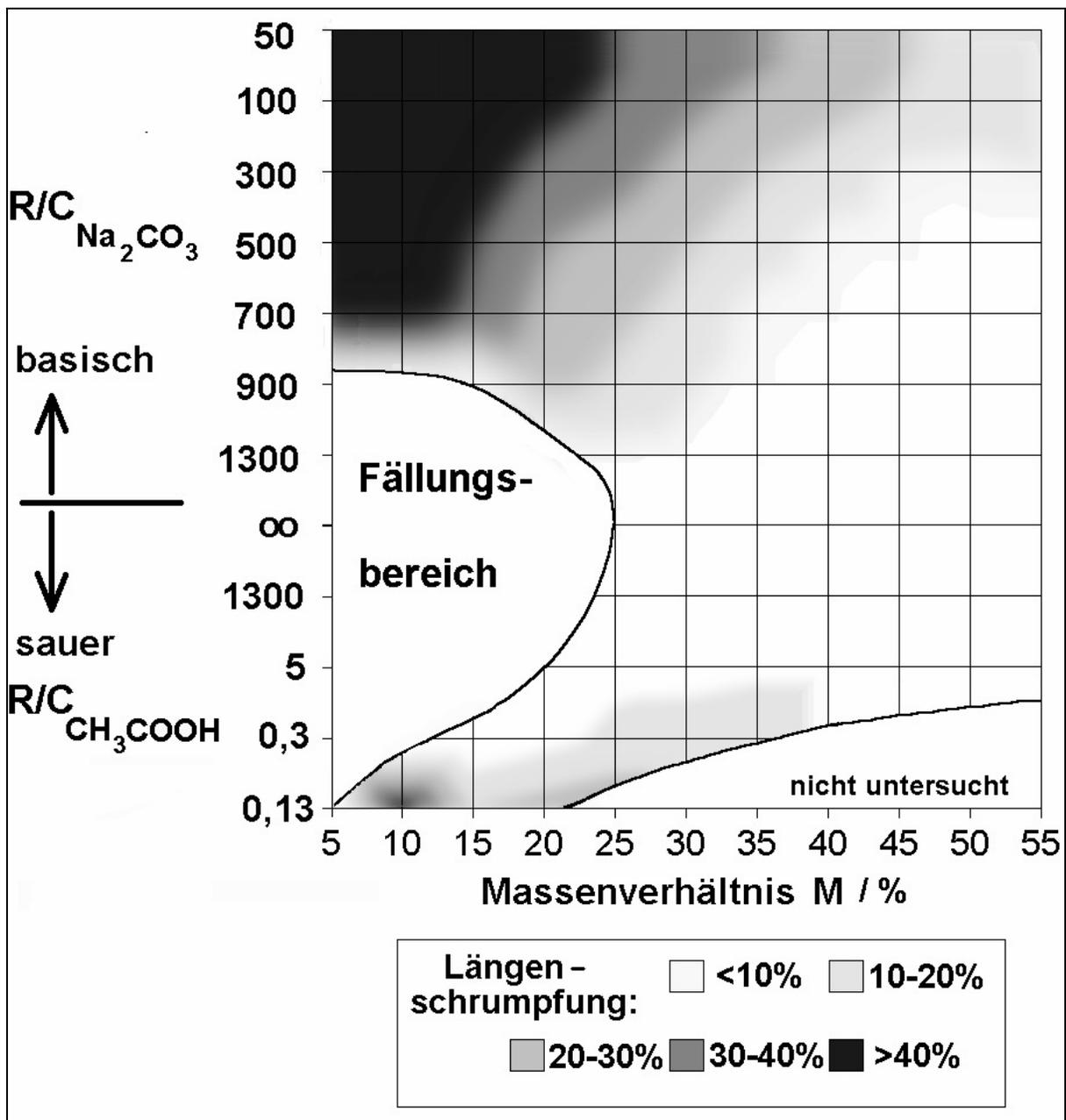


Abb. 4.4: Zonen einheitlicher Längenschrumpfung bei unterkritischer Trocknung bei 50°C und leichtem Überdruck nach dreitägigem Acetonaustausch.

Bei der basischen Katalyse nimmt die Längenschrumpfung mit sinkendem Massen- und R/C-Verhältnis zu - die Zonen gleicher Längenschrumpfung in Abb. 4.4 verlaufen dementsprechend diagonal.

Im Gegensatz dazu verlaufen die „Isoschrumpfungszonen“ bei der essigsauen Katalyse nahezu parallel zur M-Achse. Lediglich bei $R/C_{\text{ES}} = 0,13$ ergibt sich ein Schrumpfungsmaximum bei $M = 10$. Wie auch bei den basisch katalysierten Gelen mit $R/C_{\text{NC}} > 700$ zu erkennen ist, hängt die Abnahme der Schrumpfung mit kleiner werdendem Massenverhältnis mit der Existenz und Nähe zur Geliergrenze zusammen.

Abb. 4.5 skizziert den Verlauf einheitlicher Dichtebereiche.

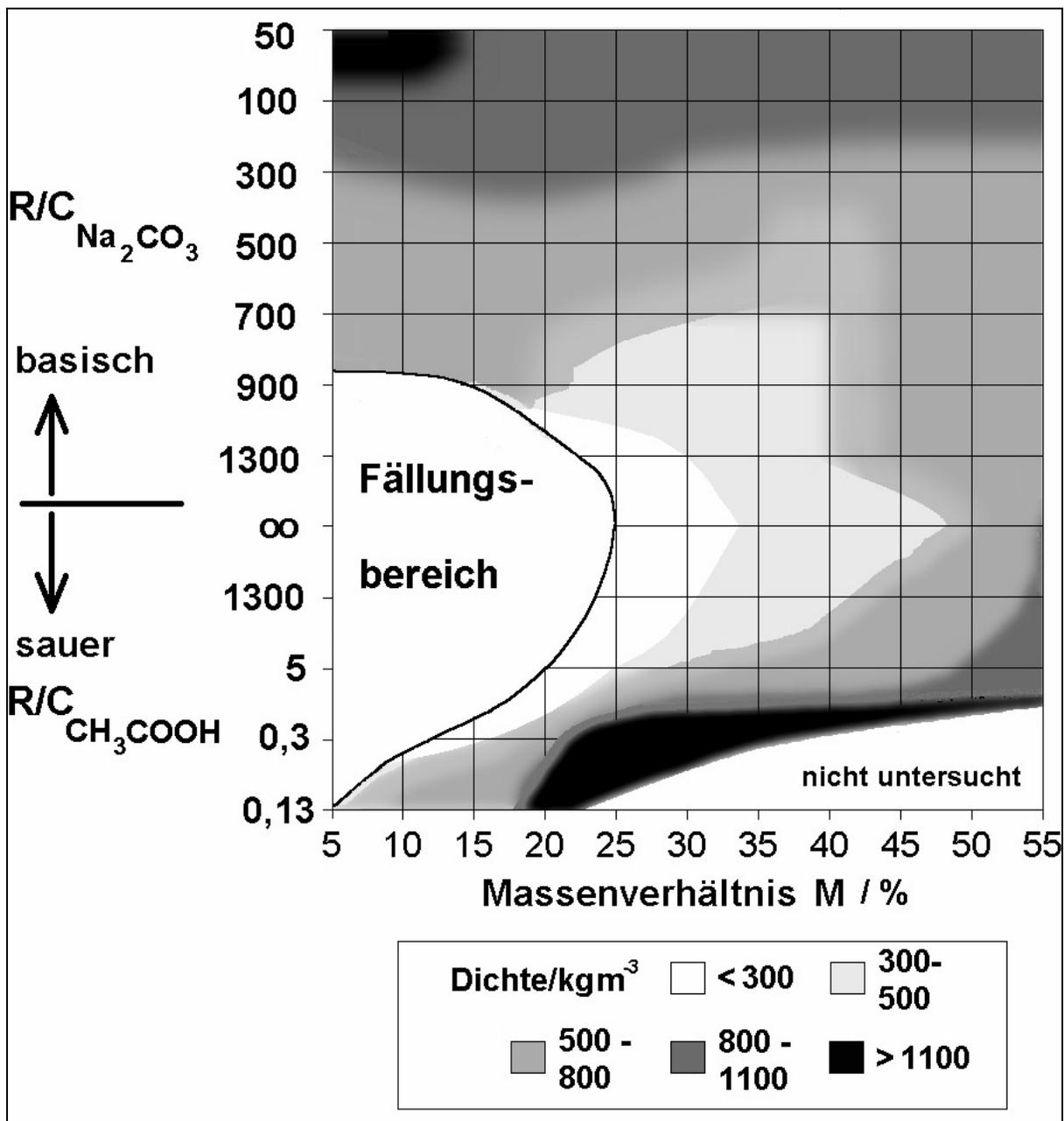


Abb. 4.5: Felder weitgehend einheitlicher Dichte der RF-Aerogele als Funktion von M und R/C_{ES} bzw. R/C_{NC} (schematisch).

Aufgrund der geringen Abhängigkeit der Schrumpfung vom Massenverhältnis bei konstantem R/C_{ES} , steigt im Bereich der essigsauren Katalyse die Dichte erwartungsgemäß mit steigender Monomerkonzentration an. Mit sinkendem R/C_{ES} nimmt die Dichte zu. Daraus ergibt sich der sich in Abb. 4.5 abzeichnende diagonale Verlauf der Zonen gleicher Dichte.

Bei den Na_2CO_3 -katalysierten C-Aerogelen wird der dichterereduzierende Effekt einer verminderten Monomerkonzentration bei der unterkritischen Trocknung nahezu vollständig durch steigende Längenschrumpfung mit vermindertem M kompensiert. Lediglich im R/C_{NC} -Bereich zwischen 300 und 700 ergibt sich bei Variation von M ein Dichteminimum für $M \approx 40$.

Das Schrumpfungsverhalten und die damit verbundene Dichte haben ihre Ursache in der R/C - und M -abhängigen Makro- und Mesoporengröße, die im folgenden Kapitel untersucht werden soll.

4.1.3 Untersuchung der Makro- und Mesostruktur

Die REM-Aufnahmen in den Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigen den strukturellen Einfluß der Katalysator- und Monomerkonzentration bei der Katalyse mit Natriumcarbonat bzw. Essigsäure. Die Bildfolge 4.6 A bis 4.6 E präsentiert die Vergrößerung des Partikeldurchmessers mit steigendem R/C_{NC} -Verhältnis, d.h. mit sinkender Natriumcarbonatkonzentration bei gegebenem Massenverhältnis.

Mit sinkendem pH-Wert, d.h. bei sehr großen R/C_{NC} -Verhältnissen, lassen sich auch bei basisch und nicht-katalysierten Aerogelen Kugelfällungen beobachten, wie die Abbildungen 4.6 F und H beweisen. Diese sind allerdings mengenmäßig nicht so ausgeprägt, wie bei essigsauer katalysierten C-Aerogelen mit $R/C > 100$ und $M \leq 35$. Der Vergleich der Probe $C_{NC}5000/45$ mit der Probe $C_{\infty}/45$ (Abb. 4.6 F und 4.6 G) legt weiterhin die Vermutung nahe, daß mit abnehmendem pH-Wert der kugelige Primärpartikelanteil ansteigt und diese Primärpartikel durch weitere Polykondensation miteinander verwachsen.

Den Übergang zwischen saurer und basischer Katalyse bilden die „unkatalysierten“ C-Aerogele mit $R/C = \infty$. Sie bleiben auch bei steigenden Massenverhältnissen bis $M \approx 45$ kolloidal (Abb. 4.7 A und B). Dabei ist jedoch zu beachten, daß die R/C_{∞} -Proben inhomogen sind und einen hochdichten Bodensatz bilden, der in der Auftragung in Abb. 4.2 und der Dichteangabe in Abb.4.5 nicht berücksichtigt wurde.

Im Gegensatz zu den nicht katalysierten Proben, ist bereits bei schwach essigsaurer Katalyse bei $R/C_{ES} = 1300$ mit Erhöhung des Massenverhältnisses von 35 auf 45 der Übergang vom kolloidalen zum polymerartigen Aerogel, d.h. eine starke Verkleinerung der Poren und Partikel sowie die Bildung netzartiger Strukturen zu beobachten (Abb. 4.7 C und D).

Wie auch bei der basischen Katalyse, bewirkt eine Verringerung des R/C_{ES} -Verhältnisses bei konstantem Massenverhältnis eine Verkleinerung der Primärpartikelgröße (Abb. 4.7 C und E). Der Effekt ist jedoch bei der essigsaurer Katalyse erheblich kleiner als bei der basischen, wobei bereits mit $R/C_{NC} = 700$ Primärpartikel mit einigen nm Durchmesser gebildet werden. Weiterhin sind auch bei großen Katalysatorkonzentrationen mit $R/C_{ES} = 5$ in der Nähe der Geliergrenze noch inhomogene Proben zu finden, wie die REM-Aufnahmen des äußeren und inneren Bereichs von $C_{ES}5/35$ zeigen (Abb. 4.7 E, äußerer Bereich bzw. Abb. 4.7 F, innerer Bereich).

Bei extrem hohen Essigsäurekonzentrationen mit $R/C_{ES} < 1$ können bei geringen Massenverhältnissen RF- und C-Aerogele mit kleinen Primärpartikeldurchmessern von rund 50 nm und geringen Dichten $< 300 \text{ kg/m}^3$ gewonnen werden (Abb. 4.7 G und Abb. 4.5). Wie bei der Na_2CO_3 -Katalyse mit $R/C_{NC} > 1000$, gibt es bei der essigsaurer Katalyse mit $R/C_{ES} < 1$ für sehr kleine Massenverhältnisse < 25 noch eine Vergrößerung der Primärpartikel mit sinkendem Massenverhältnis. Dies beweist die Fällung $C_{ES}0,13/05$ mit ihren μm -großen Primärpartikeln (Abb. 4.7 H).

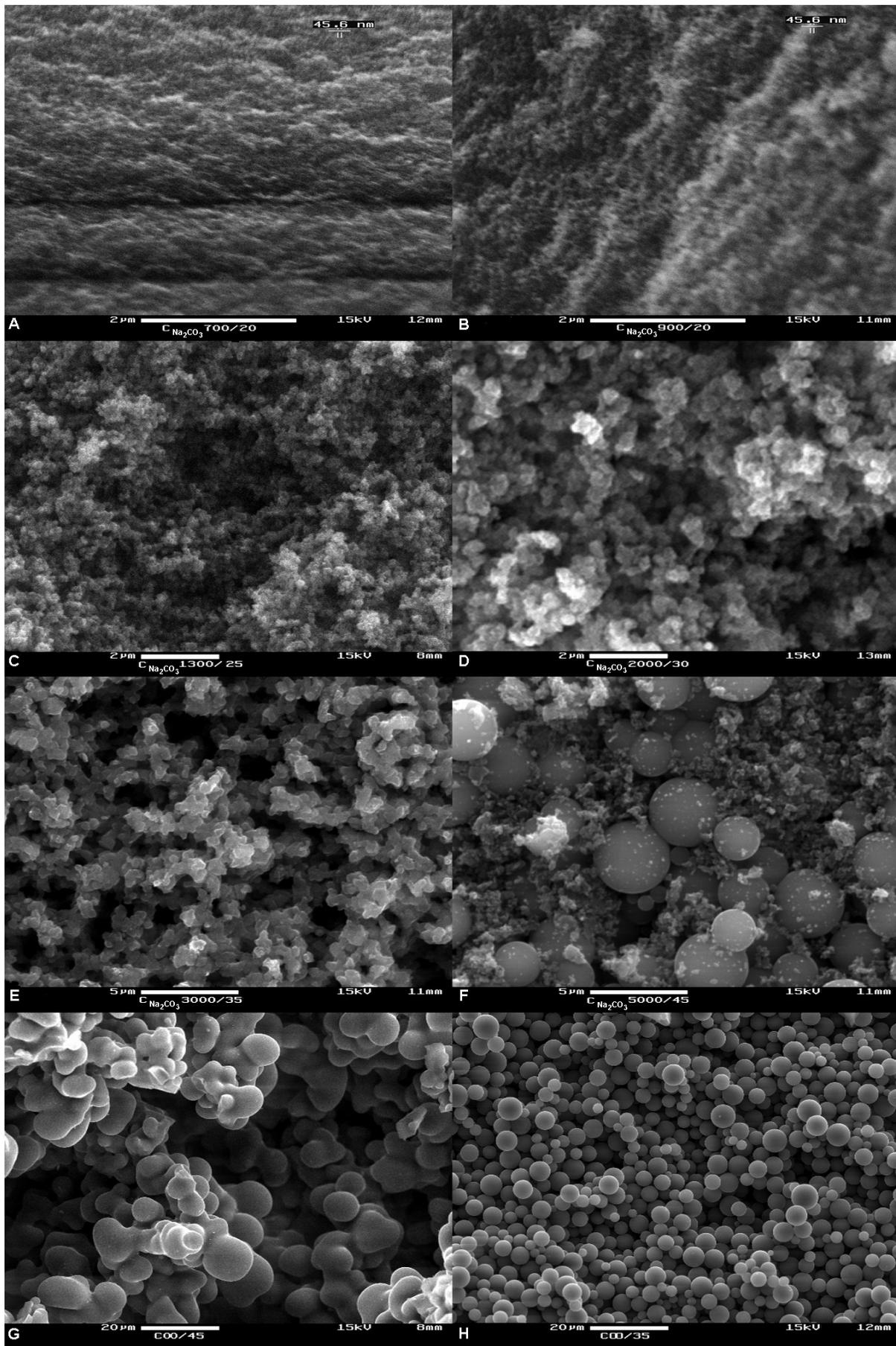


Abb. 4.6: REM-Aufnahmen Na_2CO_3 -katalysierter C-Aerogele mit verschiedenem R/C- und M-Verhältnis.

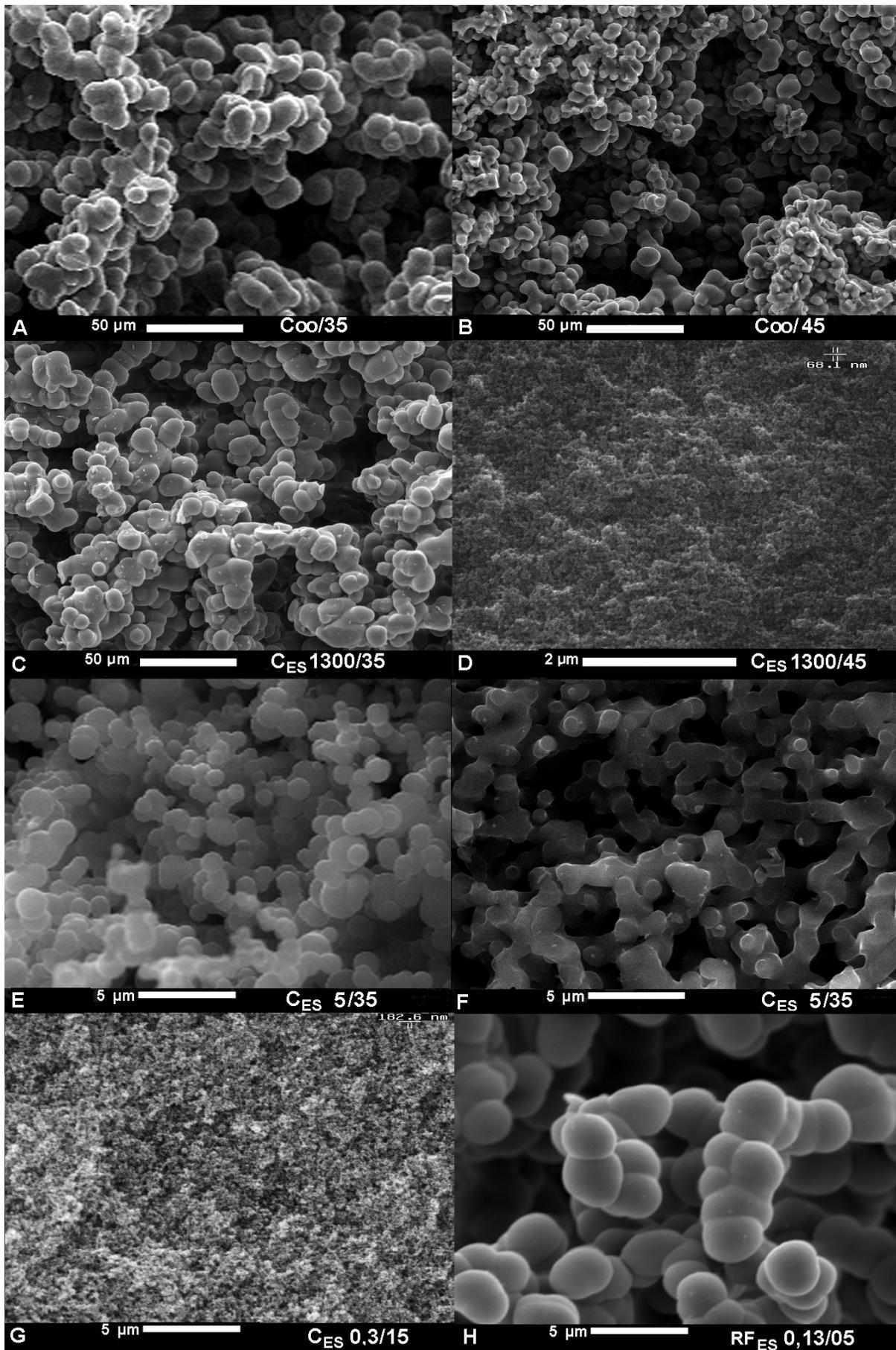


Abb. 4.7: REM-Aufnahmen essigsauer katalysierter RF- und C-Aerogele in Abhängigkeit von R/C und M.

Bei den Proben mit $M > 45$ konnten im REM keine Strukturen mehr aufgelöst werden. In der AFM-Aufnahme (AFM = Atomic Force Microscope) der Bruchoberfläche aus dem Inneren einer $C_{ES}1300/55$ erkennt man dichtgepackte Primärpartikel mit ca. 25 – 100 nm Durchmesser (Abb. 4.8).

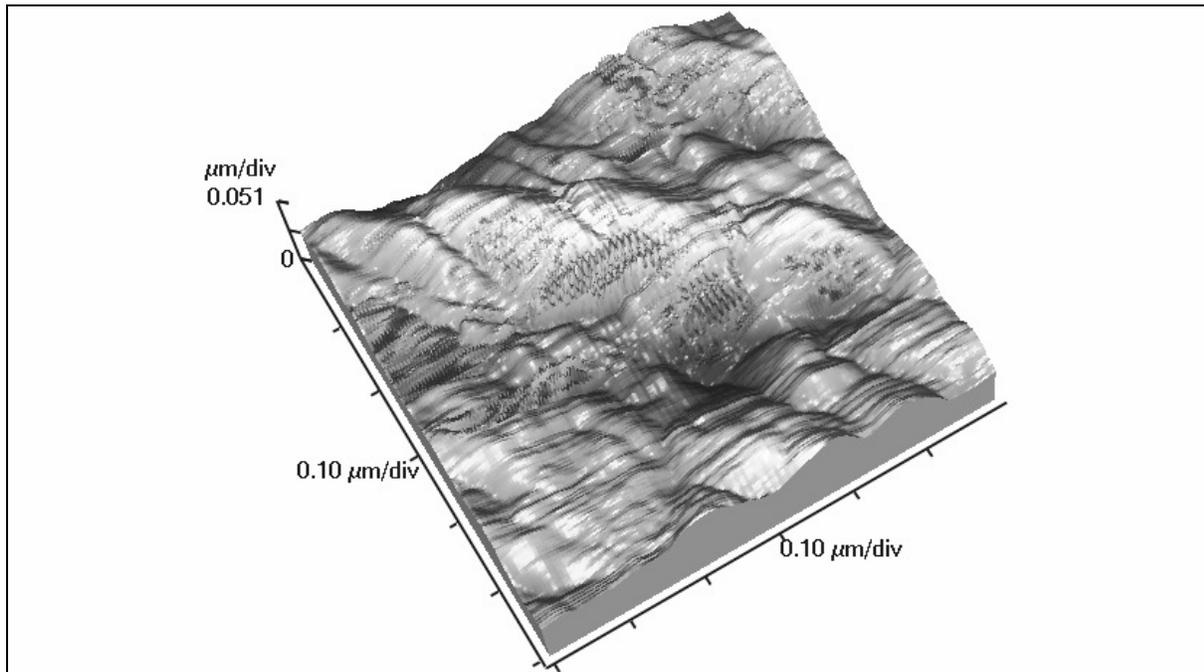


Abb. 4.8: 3D-Darstellung einer AFM-Aufnahme (Abt. f. exp. Zahnmedizin/Uni Würzburg) einer 850 kg/m^3 -dichten $C_{ES}1300/55$. Die feinen Zacken (z.B. in der Bildmitte) sind Artefakte, die sich vermutlich bei der zur AFM-Auswertung nötigen Fouriertransformation ergeben haben [Hofmann `01].

Zur integralen und statistischen Untersuchung von Strukturen kleiner 100 nm wurden Gassorptions-, SAXS- und USAXS-Messungen durchgeführt.

Durch die genaue Bestimmung der Detektorempfindlichkeit und Korrektur des Einflusses der Blendenstreuung und des „Dunkelstroms“ sowie durch Referenzmessungen mit „Glassy Carbon“, wurde bei den SAXS-Messungen mit der JUSIFA (Meßplatz B1 am Hamburger Hasylab/DESY) die Streuintensität in absoluten Einheiten bestimmt. Die entsprechenden USAXS-Messungen (BW4/Hasylab) wurden durch geeignete Intensitäts-Faktoren an die SAXS-Wirkungsquerschnitte angepaßt. Die Abbildung 4.9 bzw. 4.10 zeigt die kombinierten SAXS- und USAXS-Wirkungsquerschnitte für die basische (Na_2CO_3) bzw. essigsäure Katalyse und verschiedene R/C- und Massenverhältnisse.

Die bei fast allen C-Aerogelen für Streuvektoren $q \approx 2 \text{ nm}^{-1}$ erkennbare „Mikroporenschulter“ ist insbesondere bei den sauer katalysierten Proben und bei $C_{NC}5000/45$ sehr ausgeprägt. Die Streuintensität $I(q)$ ist bei allen C_{ES} -Aerogelen für $q > 3 \text{ nm}^{-1}$ nahezu identisch (Abb. 4.10) und deutet auf eine einheitliche Mikroporenstruktur hin. Eine ausführliche Behandlung des Mikroporenbereichs findet sich in Kapitel 4.3.

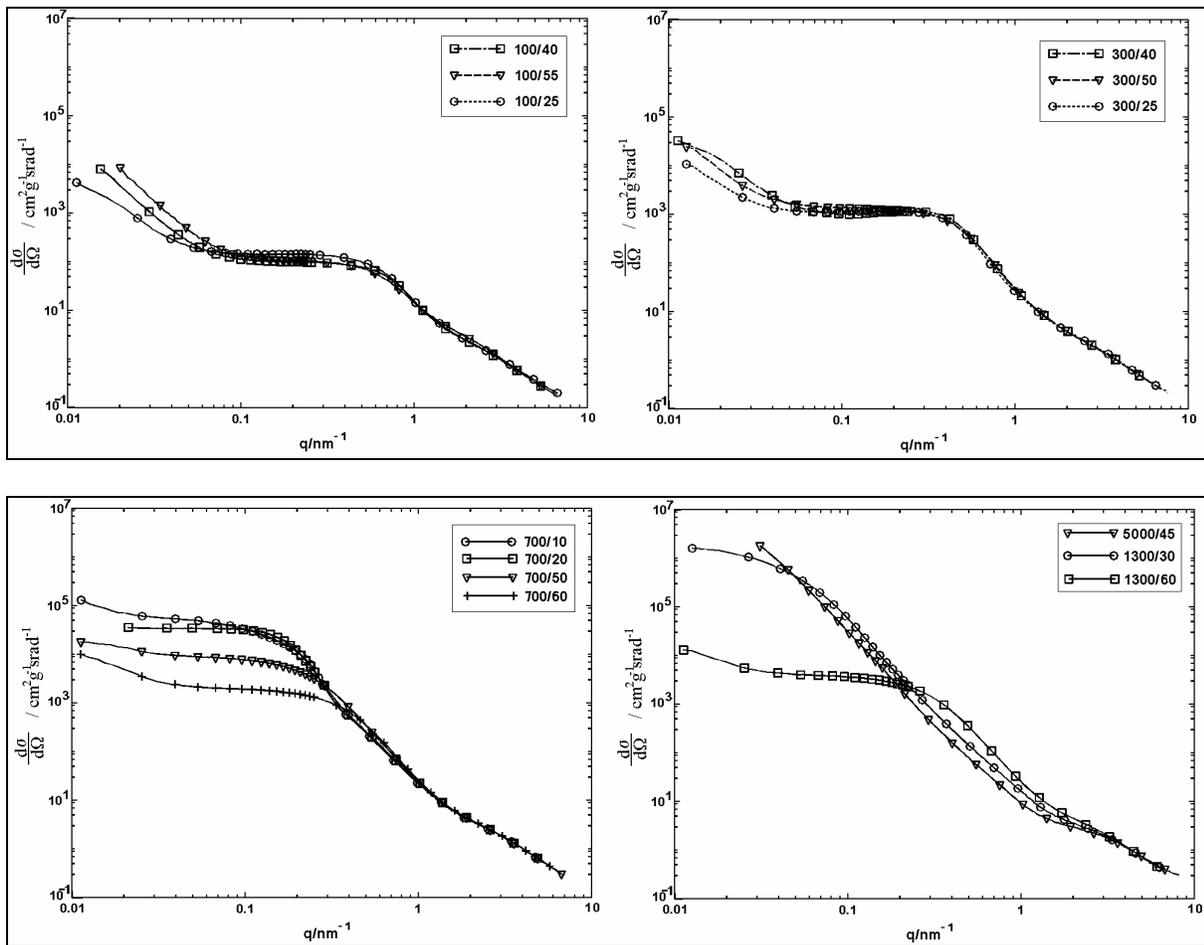


Abb. 4.9: Kombinierte USAXS- und SAXS-Wirkungsquerschnitte von C-Aerogelen abgeleitet aus Na_2CO_3 -katalysierten RF-Aerogelen mit einem R/C_{NC} von 100 (oben links), 300 (oben rechts), 700 (unten links) und ≥ 1300 (unten rechts). Während für $R/C_{NC} \leq 300$ aufgrund der starken trocknungsbedingten Schrumpfung (vgl. Abb. 4.4) kaum strukturelle Änderungen für verschiedene Massenverhältnisse zu beobachten sind, verschiebt sich für $R/C_{NC} \geq 700$ die Mesoporenschulter mit steigendem M zu größeren Streuwinkeln.

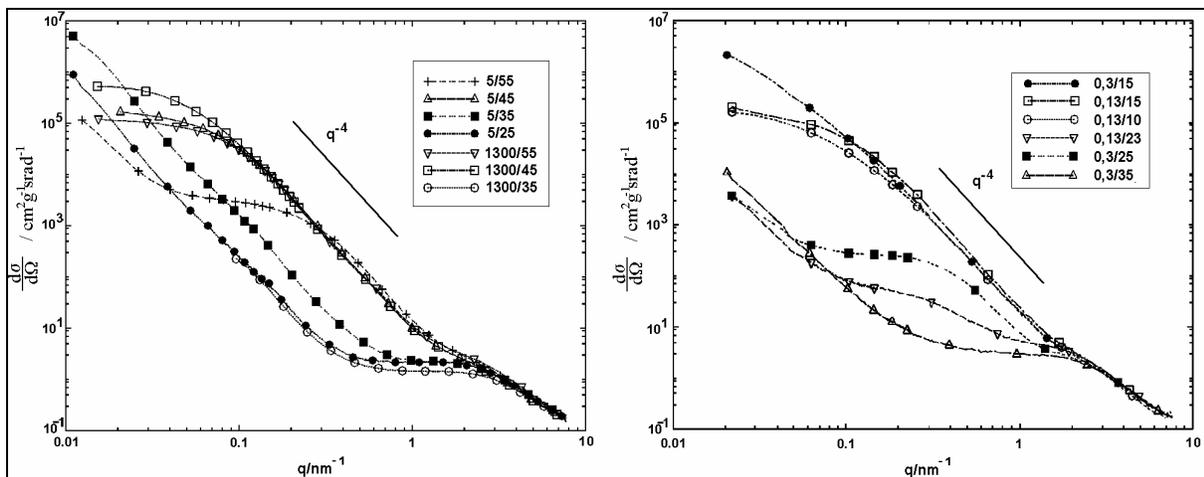


Abb. 4.10: Zusammengesetzte USAXS- und SAXS-Wirkungsquerschnitte von C-Aerogelen abgeleitet aus essigsauer katalysierten RF-Aerogelen. Für $M \leq 35$ ist der q^{-4} -Abfall noch weiter nach links verschoben als für die basisch katalysierten C-Aerogele mit höchsten $R/C_{NC} \geq 1300$, was für die Ausbildung eines deutlich sichtbaren Mikroporensplateaus sorgt. Für $M \geq 45$ und $R/C_{ES} \geq 5$ gleichen die Kurven wieder verstärkt denjenigen basisch katalysierter Proben mit $R/C_{NC} \geq 1300$.

Mit der Kenntnis der absoluten Streuintensität, konnte für die Proben, die im Mesoporenbereich ($q < 0,5 \text{ nm}^{-1}$) eine ausgeprägte „Schulter“ zeigen und für die die Invariante Q somit aus der Streukurve in guter Näherung berechenbar ist, gemäß der Formel 3.26 die Skelettdichte ρ_s berechnet werden. Vor der Integration zur Berechnung der Invarianten Q aus Formel 3.23 (rechts) wurde sowohl das Mesoporenpplateau bis $q = 0$ als auch der Mesoporen- q^{-4} -Abfall bis $q \rightarrow \infty$ fortgesetzt. Da die Streuung durch die Mikroporen somit nicht in Q eingeht, ist die so berechnete Skelettdichte ρ_s mit der Primärpartikeldichte ρ_{PP} identisch. Für alle C-Aerogele mit Mesoporenschulter ergab sich ρ_{PP} zu $1250 - 1500 \text{ kg/m}^3$ und zeigte damit eine gute Übereinstimmung mit basisch katalysierten und überkritisch getrockneten C-Aerogelen [Bock '98a].

Im Mesoporenbereich zwischen $0,02$ und $0,5 \text{ nm}^{-1}$ liegt für alle Proben ein Intensitätsabfall mit etwa q^{-4} vor. Dieser ist ein Anzeichen für glatte Partikeloberflächen.

Bei den Na_2CO_3 -katalysierten Proben mit $R/C_{NC} \leq 300$ verhindert die mit sinkenden Massenverhältnis stark zunehmende trocknungsbedingte Schrumpfung (Abb. 4.4) eine Vergrößerung der Poren mit abnehmender Monomerkonzentration. Ursache der starken Schrumpfung ist der mit sinkendem R/C_{NC} -Verhältnis abnehmende Primärpartikeldurchmesser und die damit verbundene abnehmende Gerüststabilität. Gemäß der Verschiebung des Mesostukturplateaus zu größeren Streuvektoren läßt sich mittels Guinier-Näherung für $R/C_{NC} = 300$ ein Porendurchmesser von rund 10 nm und für $R/C_{NC} = 100$ ein Porendurchmesser von ca. 5 nm angeben. Da sich bei festem R/C_{NC} -Verhältnis mit $R/C_{NC} < 700$ auch die Primärpartikelgröße nicht ändert, zeigen die SAXS-Kurven in Abb. 4.9 (oben) kaum strukturelle Änderungen für verschiedene Massenverhältnisse bei konstanten R/C_{NC} .

Erst für $R/C_{NC} > 300$ macht sich bei konstantem R/C -Verhältnis die Zunahme des Massenverhältnisses im SAXS-Streubild durch eine Verschiebung der Mesoporenschulter zu größeren Streuvektoren und damit zu kleiner Strukturen hin, bemerkbar (Abb. 4.9 unten). Da bei den Proben $C_{NC}700/10$ bis $C_{NC}700/50$ die Probendichte ungefähr konstant bleibt (Tab. 4.1), bleibt gemäß Formel 3.26 auch Q konstant. Mit 3.23 (rechts) erklärt sich somit die Abnahme von $I(q)$ im Plateaubereich in Abb. 4.9 (unten, links) bei kleiner werdenden Strukturen.

Während die essigsauer katalysierten C-Aerogele mit $M \geq 45$ noch mit den C_{NC} -Aerogelen mit $R/C_{NC} \geq 1300$ vergleichbare Streukurven aufweisen, reflektiert die Verschiebung des q^{-4} -Abfalls zu kleineren Streuvektoren bei $C_{ES}1300/35$ eine weitere Strukturvergrößerung, die erst mit $C_{ES} \approx 5/35$ (Abb. 4.10 links) beginnend und deutlich sichtbar für $R/C_{ES} < 5$ wieder in eine strukturelle Verkleinerung übergeht ($C_{ES} 0,3/15$, $C_{ES} 0,13/10$ und $C_{ES} 0,13/15$ in Abb. 4.10 rechts). Die scheinbare strukturelle Vergrößerung bei den Proben $C_{ES} 0,3/25$, $C_{ES} 0,3/35$ und $C_{ES} 0,13/23$ (Abb. 4.10 rechts) ist auf ihre extrem hohe Dichte, die nahe der Primärpartikeldichte liegt, zurückzuführen. Durch die hohe Dichte sind die Partikel im Streubild nicht mehr unterscheidbar und erscheinen nur als größere Partikelverbände (q^{-4} -Abfall in Abb. 4.10 für kleine q). Bei den Proben mit etwas geringerer Dichte - $C_{ES} 0,3/25$ und $C_{ES} 0,13/23$ - zeigt das Streubild bei etwa $0,3 \text{ nm}^{-1}$ ein Mesoporenpplateau, das von Poren mit rund 10 nm Durchmesser verursacht wird.

Bei der Auswertung der Streubilder ist oft nicht eindeutig, ob es sich bei der streuenden Struktur um Poren oder Partikel handelt. Hilfreich ist hier der Vergleich der Probendichte mit der Partikeldichte, d.h. die Porosität. So kann bei den hochdichten Proben in Abb. 4.9 (oben)

sicher geschlossen werden, daß die Poren viel kleiner als die Partikel oder die Partikelagglomerate sein müssen und das Streubild somit von den Poren herrührt.

Die Zuordnung fällt dagegen schwerer, wenn die Probendichte etwa halb so groß wie die Primärpartikeldichte ist. Um Klarheit zu schaffen, wurden ergänzend zu den SAXS-Messungen Gassorptionmessungen durchgeführt.

Die Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen N_2 -Sorptionmessungen bei 77K an einigen C-Aerogelen, jeweils im gleichen Maßstab. Außer den Proben mit $R/C_{NC} = 100$, $C_{NC}5000/45$ und $C_{ES}1300/45$ zeigen alle C-Aerogele ungefähr die gleiche „Mikroporenschulter“ mit einer Adsorption von rund 150 ccm N_2 pro Gramm C-Aerogel für relative Drücke $\approx 0,03$. Mit dem Dichtekonvertierungsfaktor in Formel 3.14 entspricht das einem spezifischen Mikroporenvolumen von etwa 0,23 ccm/g. Damit und mit der Skelettdichte des Kohlenstoffgerüsts innerhalb der Primärpartikeln von ca. 2050 kg/m³ errechnet sich eine Primärpartikeldichte von etwa 1400 kg/m³, die in guter Übereinstimmung mit den aus den SAXS-Daten erhaltenen Werten ist. Eine genauere Analyse der Mikroporosität findet sich in Kapitel 4.3.

Mit Annäherung an den Sättigungsdampfdruck, d.h. für $p/p_0 > 0,9$ sind alle Mesoporen gefüllt und die Adsorptionskurve steigt nur noch geringfügig (Plateaubereich im rechten Teil der Auftragungen in Abb. 4.11). Mit der Dichtekonvertierung läßt sich aus dem dazugehörigen adsorbierten Gasvolumen das gaszugängliche spezifische Mikro- und Mesoporenvolumen errechnen (Tab. 4.1, vierte Spalte). Der Vergleich mit dem gemäß Formel 3.16 aus der Probendichte errechenbaren spezifischen Gesamtvolumen (Tab. 4.1, dritte Spalte), erlaubt Rückschlüsse auf den Makroporenanteil. Für die Na_2CO_3 -katalysierten C-Aerogele mit $R/C_{NC} \leq 700$ ergibt sich somit nur ein verschwindend geringer Makroporenanteil.

Aufgrund ihrer hohen Dichte bzw. aufgrund ihres geringen spezifischen Mesoporenvolumens, zeigen die C-Aerogele mit $R/C_{NC} = 100$ mit zunehmendem relativen Druck oberhalb der Mikroporenschulter keine weitere meßbare Adsorption durch Kapillarkondensation (Abb. 4.11 oben). Das bei der Desorption mit sinkendem relativen Druck ansteigende sorbierte Gasvolumen, wird vermutlich durch Diffusionsvorgänge, die wegen der geringen Porendurchmesser und der langen Diffusionswege große Zeitkonstanten mit sich bringen, verursacht.

Die mit BJH-Analyse am Adsorptionsast gewonnenen Porengrößenverteilungen in Abb. 4.13 bestätigen eindrucksvoll die bereits mit SAXS festgestellte (Abb. 4.9 oben rechts) strukturelle Konstanz der $R/C_{NC} = 300$ C-Aerogele bei verschiedenen Massenverhältnissen. Der ermittelte Porenradius liegt dabei übereinstimmend bei SAXS und N_2 -Sorption stets bei knapp 10 nm. Die „Höhe“ der Kurven in Abb. 4.13 entspricht der Dichte der jeweiligen Probe.

Wie durch die SAXS-Messungen in Abb. 4.9 (unten links) bereits nahegelegt wird, zeigt sich bei den $R/C_{NC} = 700$ Proben im Gegensatz zu den C-Aerogelen mit $R/C_{NC} = 300$ und 100, eine deutliche massenverhältnisabhängige Verkleinerung des Porendurchmessers von ca. 45 nm für $M = 35$ auf ca. 7 nm für $M = 60$ (Abb. 4.13). Für Massenverhältnisse < 35 sinkt der Porendurchmesser aufgrund der verstärkt einsetzenden trocknungsbedingten Schrumpfung wieder (Abb. 4.4) auf ca. 39 nm für $M = 10$ (Abb. 4.13). Die Probe $C_{NC}700/35$ weist mit einem spez. sorbierten Gasvolumen von rund 1150 ccm/g nach der Mesoporenfüllung, die höchste Mesoporosität aller hier vorgestellten Proben auf.

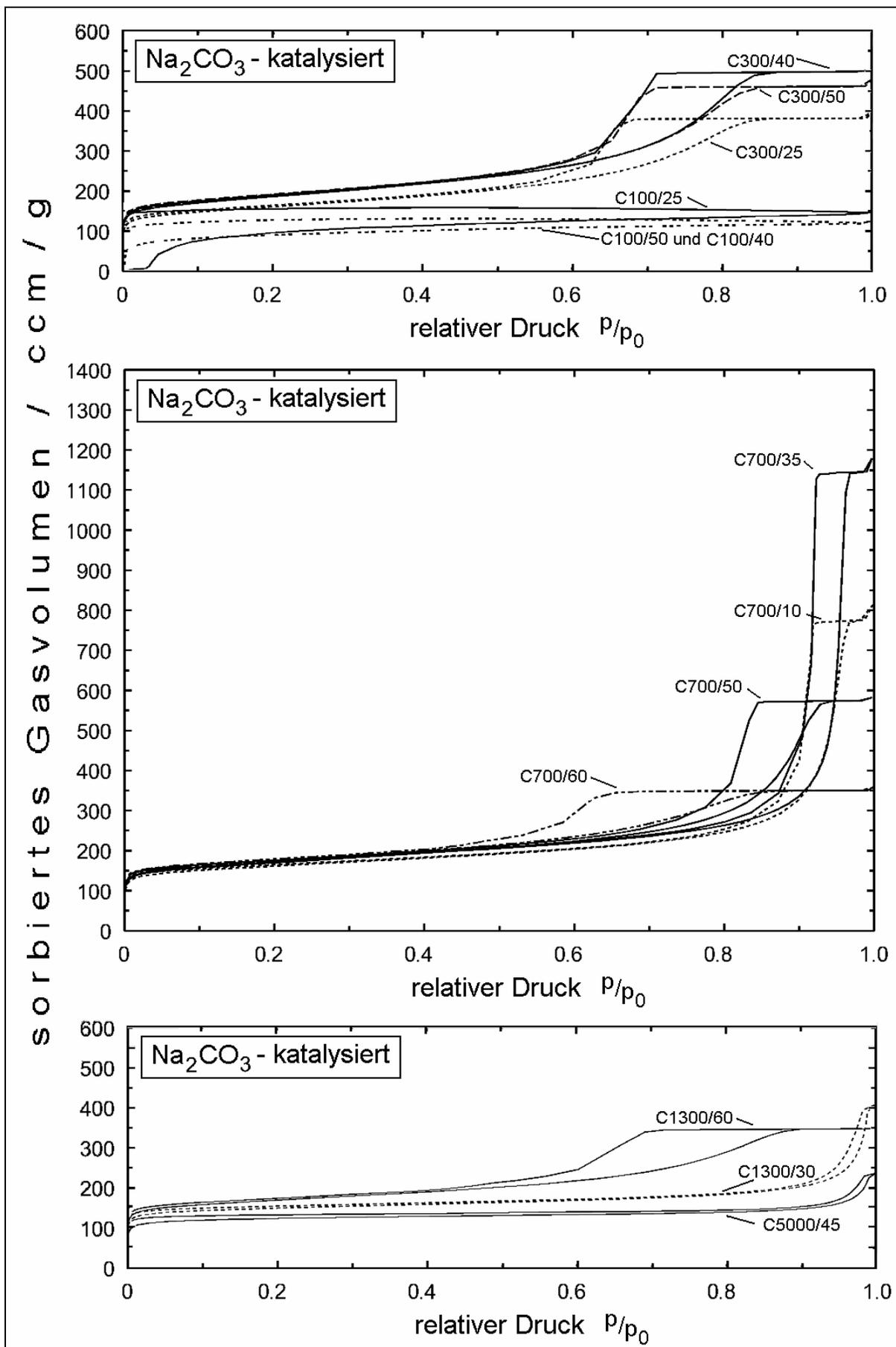


Abb. 4.11: N_2 -Sorption bei 77K an Na_2CO_3 -katalysierten C-Aerogelen. Die Adsorptionskurve ist die „untere“ und die Desorptionskurve die jeweils „obere“ Kurve einer gegebenen Probe.

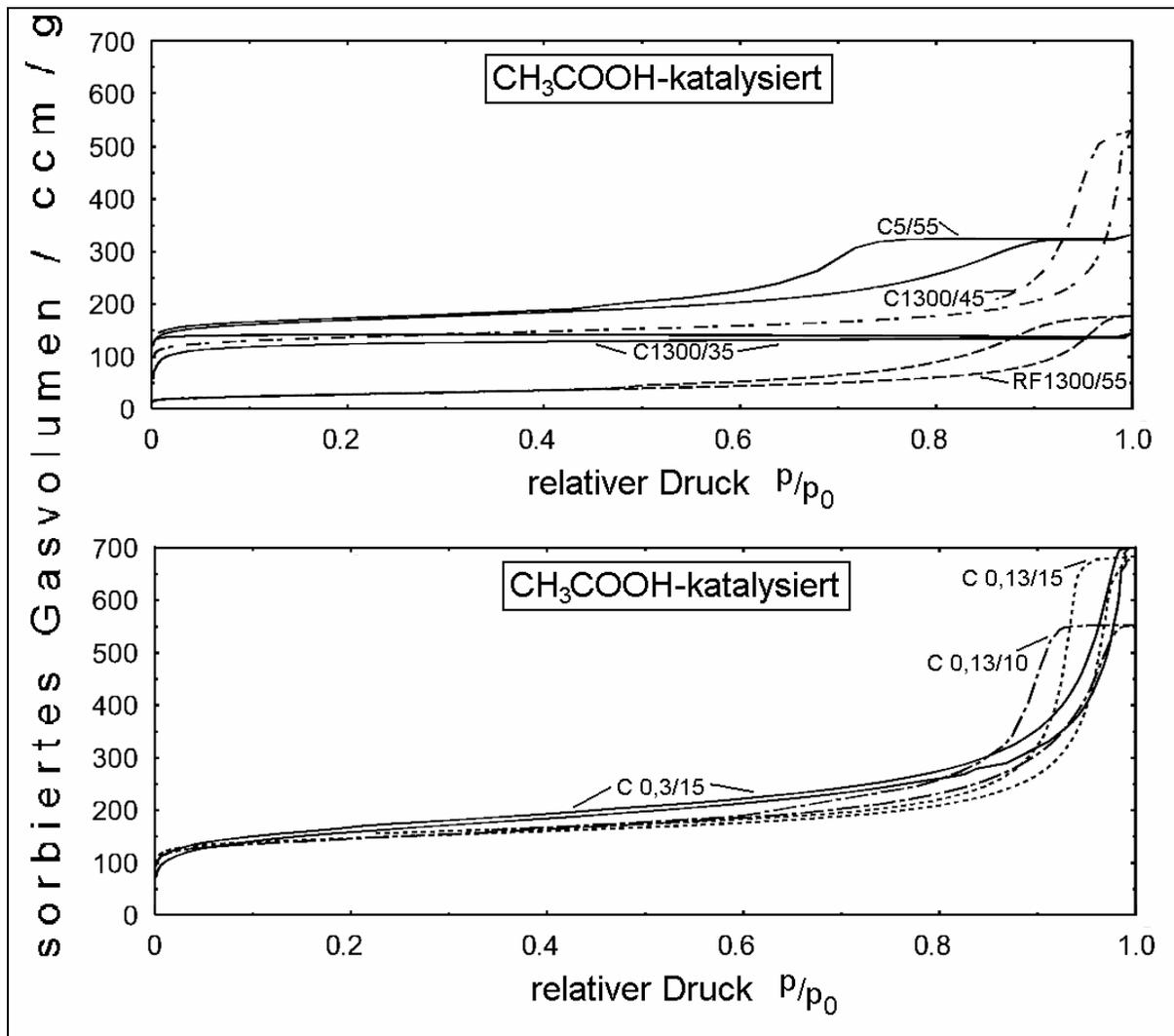


Abb. 4.12: N₂-Sorption bei 77K an essigsauer katalysierten C-Aerogelen.

Aufgrund des großen mittleren Porendurchmessers $\gg 50$ nm findet man bei den Proben mit $R/C_{NC} \geq 1300$ und $M < 45$ nur noch schmale Hysteresen für $p/p_0 \approx 0,9$ in den Sorptionskurven (Abb. 4.11 unten) und die Auswertung mit BJH ist nicht mehr sinnvoll. Da keine Porenfüllung für $p/p_0 < 1$ mehr auftritt, ist das adsorbierte Gasvolumen für die höchsten relativen Drucke gering und läßt keine Rückschlüsse auf die Probendichte zu (Tab. 4.1). Die Abnahme der adsorbierten Gasmenge bei $p/p_0 = 1$ im Vergleich der Proben C_{NC} 1300/30 und 5000/45 läßt den Rückschluß auf einen weiter sinkenden Mesoporenanteil zugunsten eines steigenden Makroporenanteils zu. Erst bei Massenverhältnissen > 45 verringert sich der Porendurchmesser und zeigt bei C_{NC} 1300/60 einen Mittelwert von ca. 11 nm (Abb. 4.13).

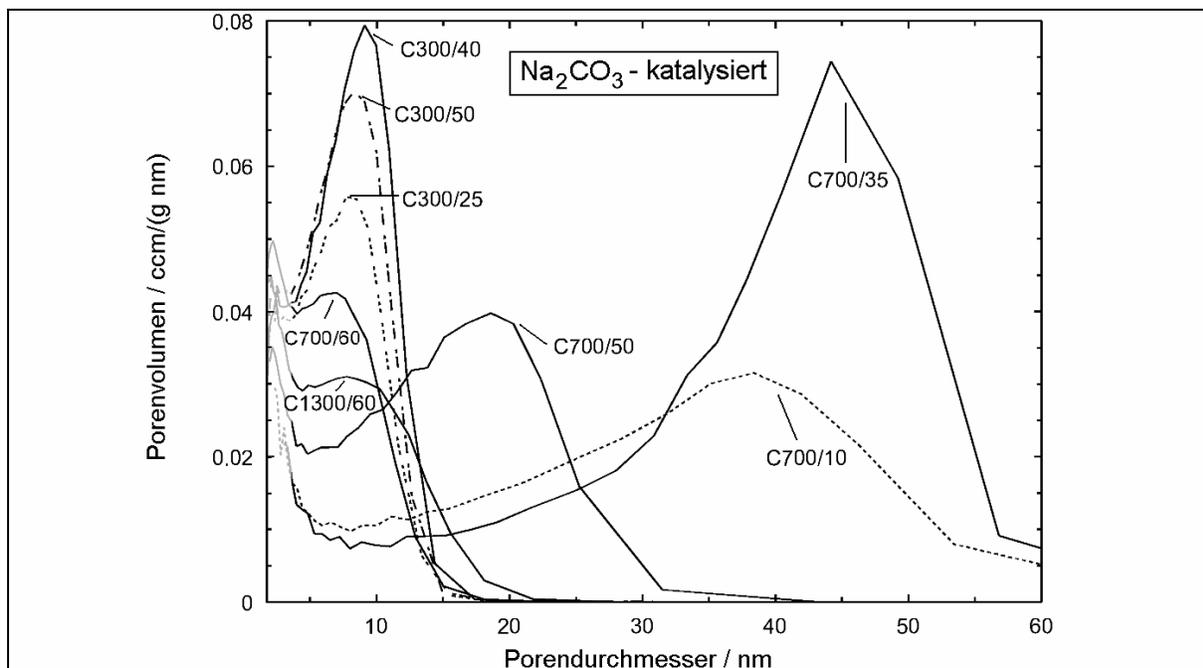


Abb. 4.13: BJH-Analyse des N_2 -Adsorptionsasts bei 77K an C-Aerogelen aus Na_2CO_3 -katalysierten RF-Aerogelen. Dargestellt ist die Porengrößenverteilung in Form des differentiellen Porenvolumens gegen den Porendurchmesser.

Die N_2 -Sorptionskurven der essigsauer katalysierten Aerogele sind analog denen der Na_2CO_3 -katalysierten mit $R/C_{NC} \geq 1300$. Für $R/C_{ES} < 1$ scheint dabei das Massenverhältnis zu kleineren Werten hin verschoben zu sein (vgl. Abb. 4.12 oben und unten). Die BJH-Analyse der $C_{ES}5/55$ zeigt ein deutliches Maximum in der Porendurchmesserverteilung bei etwa 12 nm und damit eine Annäherung an die Porendurchmesser der Na_2CO_3 -katalysierten C-Aerogele mit $M = 60$ (Abb. 4.13).

Der Sorptionsverlauf der $C_{ES}1300/35$ kann, anders als bei den ähnlich aussehenden Sorptionskurven der C-Aerogele mit $R/C_{NC} = 100$, durch die fehlende Kapillarkondensation in rein makroporösen Stoffen und durch die damit verbundene geringe spez. Oberfläche erklärt werden.

Die Proben mit $R/C_{ES} \leq 0,3$ weisen für $M \leq 15\%$ eine verringerte Adsorption im Mikroporenbereich von $p < 0,03$ auf (Abb. 4.12 unten). Ursache ist eine geringere Zugänglichkeit für N_2 bei 77K (Kapitel 4.3), die sich mit der rasch steigenden Dichte für $M > 15\%$ soweit verringert, daß N_2 -Sorptionsmessungen bei 77K keine Aussage mehr liefern.

Tab. 4.1 präsentiert die strukturellen Ergebnisse der SAXS-, N_2 -Sorptions- und REM-Messungen im Überblick.

Probe	Dichte kg/m ³	spez. Poren- vol./ ccm/g	spez. Mikro- u. Mesopo- ren-Vol. / ccm/g	mittlerer Poren- durchmesser d _{Pore} (nm)		mittlerer Partikel- durchmesser d _{Partikel} (nm)		spezifische Mesoporen- oberfläche S/m _{Meso} (m ² /g)		spezifische Gesamt- oberfläche S/m _{BET} (m ² /g)
C_{NC}										
100/25	1369	0,243	0,226	5,5	Z, G	30 Agglo.	Z	127	Z	---
100/40	1426	0,213	0,191	4,6	Z, G	33 Agglo.	Z	114	Z, N	315
100/55	1324	0,267	0,197	5,5	Z, G	30 Agglo.	Z	115	Z	319
300/25	932	0,585	0,589	9,5	Z, G, B	17 Agglo.	Z	270	Z, N	575
300/40	680	0,983	0,770	9,7	Z, G, B	13 Agglo.	Z	350	Z, N	662
300/50	891	0,635	0,712	9,6	Z, G, B	16 Agglo.	Z	355	Z, N	675
700/10	492	1,545	1,194	39	Z, G, B	25	Z	190	Z, N	590
700/20	462	1,677	---	49	Z	22	Z, G	202	Z	---
700/35	429	1,843	1,825	49	Z, B	26	Z, G	211	Z, N	625
700/50	567	1,276	0,900	19	Z, G, B	17	Z	274	Z, N	617
700/60	918	0,602	0,555	9	Z, G, B	16	Z	280	Z, N	635
1300/25	255	3,434	0,350	550	Z	120	Z	35	Z, N	589
1300/30	301	2,834	0,625	116	Z, G	37	Z	105	Z, N	558
1300/60	711	0,919	0,537	11	Z, B	16	Z, G	283	Z, N	614
5000/45	552	1,324	0,365	155	Z	100	Z	37	Z, N	464
C_{ES}										
1300/35	394	2,05	0,209	≈50000	Z, R	≈12000	Z, R	0,4	Z, N	415
1300/45	594	1,196	0,821	55	Z, R	95	Z, G, R	80	Z, N	485
1300/55	847	0,693	0,504	40	Z	50	Z, G	75	Z, N	500
5/25	310	2,738	(k.Z.77K)	≈50000	Z, R	≈10000	Z, R	0,5	Z, M	(k.Z.77K)
5/35	560	1,298	(k.Z.77K)	≈4000	Z, R	≈2000	Z, R	2,7	Z, M	(k.Z.77K)
5/45	720	0,901	unvollst. Mess.	45	Z	65	Z, G	92	Z, N	390
5/55	1050	0,465	0,500	15	Z, G	35	Z	115	Z, N	600
0,3/15	240	3,679	1,083	200	Z, R	40	Z, R	200	Z, N	600
0,3/25	1375	0,239	(k.Z.77K)	≈6	Z, G	n. trennbar	Z	<50	Z	(k.Z.77K)
0,3/35	1400	0,226	(k.Z.77K)	<3	Z	n. trennbar	Z	<1	Z	(k.Z.77K)
0,13/10	720	0,901	0,856	22	Z, G	20	Z	210	Z, N	525
0,13/15	530	1,399	1,058	30	Z	20	Z, G	200	Z, N	525
0,13/23	1400	0,226	(k.Z.77K)	≈5	Z, G	n. trennbar	Z	<1	Z	(k.Z.77K)

Tab. 4.1: Durch Zwei-Phasen-Modell (Z), Guinier Approximation (G), BJH-Analyse (B) und REM-Aufnahmen (R) bestimmte Partikel- und Porendurchmesser (5. bis 8. Spalte). Die Partikelgrößenangaben bei den C_{NC}100/x und C_{NC}300/x beziehen sich nicht auf einzelne Partikel, sondern auf Agglomerate (Agglo.).

Weiterhin ist die spezifische Mesoporenoberfläche gegeben (9. und 10. Spalte). Sie wurde mittels Zwei-Phasen-Modell (Z) und t-Plot-Näherung aus N₂-Adsorptionsmessungen (N) bestimmt. Ein einfaches Modell aus einheitlich großen Kugeln mit aus REM-Aufnahmen bestimmten Kugeldurchmessern (M) diente teilweise zusätzlich zur Verifizierung der spez. Mesoporenoberfläche. Ein Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Methoden ergab eine gute Übereinstimmung im Rahmen des Fehlers von ca. 15% (5. bis 10. Spalte).

Die 11. Spalte zeigt die mit dem BET-Modell aus N₂-Sorptionsmessungen bestimmte spez. Gesamtoberfläche. Einige Proben zeigten keine Zugänglichkeit für N₂ bei 77 K (k.Z.77K).

Die 2. Spalte zeigt die Gesamtdichte und die 3. Spalte das daraus berechnete spezifische Gesamtporenvolumen (Mikro-, Meso- und Makroporen). In der 4. Spalte ist das Mikro- und Mesoporenvolumen, wie es sich aus N₂-Sorptionsdaten ergibt, gegeben. 0,2 ccm/g entsprechen dabei reiner Mikroporosität.

4.1.4 E-Modul und elektrische Leitfähigkeit

Um eine Vorstellung von der Festigkeit und dem Vernetzungsgrad der essigsauer katalysierten C-Aerogele zu bekommen, wurde an einigen Proben der Elastizitätsmodul und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt.

Der E-Modul c_{11} wurde durch Messung der Schallgeschwindigkeit c und die Probendichte errechnet:

$$c_{11} = \rho \cdot c^2 \quad (4.2)$$

Zur Messung der Schallgeschwindigkeit dienten zwei Piezo-Ultraschall-Wandler, wobei der eine als Sender auf der einen Seite des Probenzylinders und der andere als Empfänger auf der anderen Seite eingesetzt wurde. Die Zeitdauer vom Aussenden der getriggerten Ultraschallpulse bis zu ihrer Ankunft auf der anderen Probenseite wurde am Oszilloskop abgelesen.

Da C-Aerogele im allgemeinen gute elektrische Leiter sind, wurde zur Vermeidung von Kontaktspannungen bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit die Vierpol-Methode eingesetzt. Dabei wird in der Probe eine definierte Stromdichte erzeugt, und die Spannung an verschiedenen Stellen der Probe hochohmig abgegriffen.

Eine Darstellung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 4.2 .

Probe C_{ES}	ρ (kg/m ³)	c (m/s)	c_{11} (MPa)	σ (S/cm)
1300/35	394 ± 20	1265 ± 127	630 ± 158	8 ± 2
1300/45	594 ± 30	2798 ± 280	4650 ± 1166	53 ± 13
1300/55	847 ± 42	3242 ± 324	8902 ± 2221	67 ± 17
5/25	310 ± 16	842 ± 84	220 ± 55	4 ± 1
5/35	560 ± 28	2694 ± 269	4064 ± 1015	37 ± 9
5/45	720 ± 36	2985 ± 299	6415 ± 1606	70 ± 17
5/55	1050 ± 53	3595 ± 360	13570 ± 3403	155 ± 35

Tab. 4.2: Dichten, Schallgeschwindigkeiten, E-Moduln und elektrische Leitfähigkeiten essigsauer katalysierter C-Aerogele. Die relativen Fehler wurden stichprobenartig bestimmt und ergaben für die Dichte etwa 5%, für die Schallgeschwindigkeit ca. 10%, sowie für den E-Modul und die elektrische Leitfähigkeit rund 25%.

Wie die doppelt logarithmischen Auftragungen von c_{11} bzw. σ gegen ρ in den Abbildungen 4.14 u. 4.15 zeigen, folgen die essigsauer katalysierten C-Aerogele in guter Näherung einem Skalierungsgesetz, wobei gilt:

$$c_{11} \sim \rho^{\alpha_c} \quad \text{bzw.} \quad \sigma \sim \rho^{\alpha_\sigma} \quad (4.3)$$

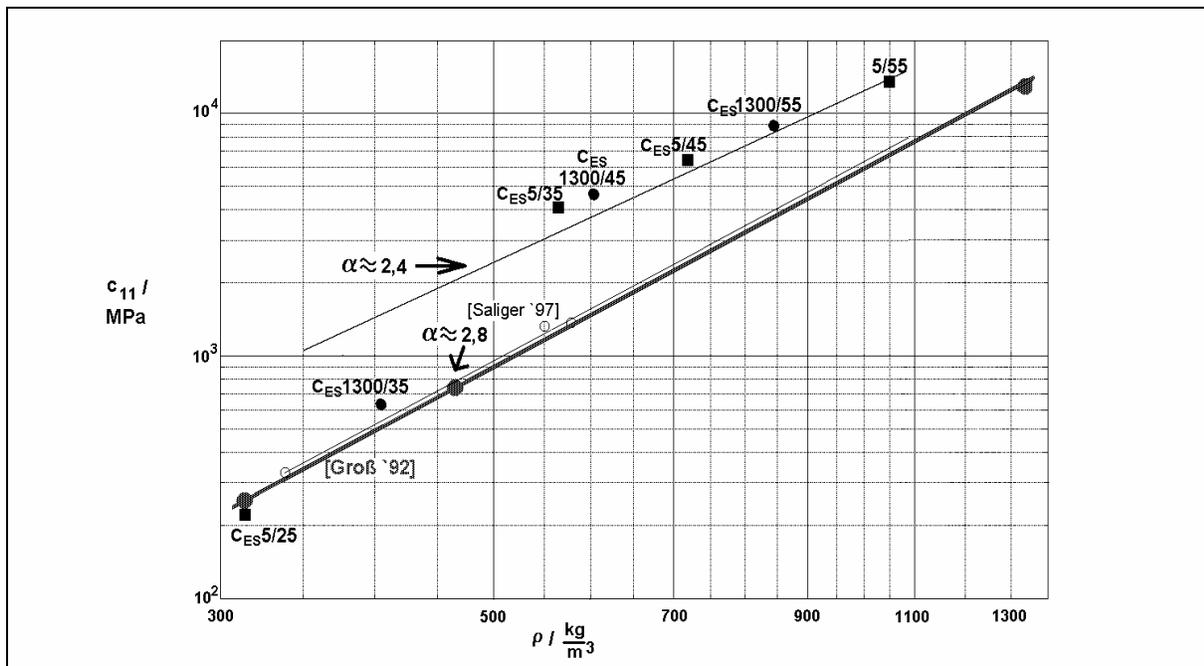


Abb. 4.14: c_{11} als Funktion von ρ für essigsauer katalysierte C-Aerogele. Zum Vergleich sind einige Meßwerte und die Ausgleichskurven für C-Aerogele abgeleitet aus basisch katalysierten RF-Aerogelen bei von [Groß '92] und [Saliger '97] aufgetragen.

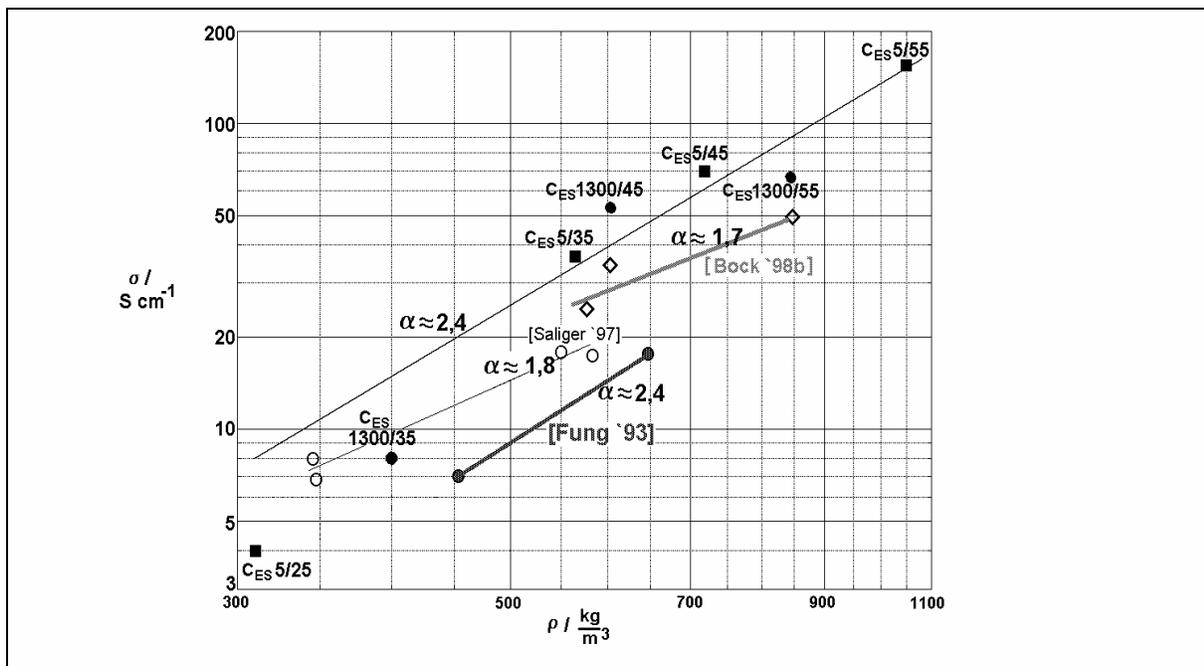


Abb. 4.15: Elektrische Leitfähigkeiten essigsauer katalysierter C-Aerogele als Funktion der Dichte. Einige Werte und Fitkurven von C-Aerogelen abgeleitet aus basisch katalysierten RF-Aerogelen bei überkritischer [Fung '93] bzw. unterkritischer Trocknung [Saliger '97, Bock '98b] sind zum Vergleich mit aufgetragen. Da die elektrische Leitfähigkeit stark von der Pyrolysetemperatur abhängt [Pröbstle '01], wurden nur die Leitfähigkeiten von C-Aerogelen dargestellt, die bei 1050°C pyrolysiert wurden.

Generell hat α_c bei hochgeordneten offenporösen Schäumen den Wert 2,0 und bei geschlossenenporigen 3,0. Bei C-Aerogelen liegt α_c bei rund 2,7 [Fung '93, Lu '95].

Bei den C_{ES} -Aerogelen ergibt sich sowohl für α_c als auch für α_σ der Wert 2,4. Insbesondere bei $c_{11}(\rho)$ in Abb. 4.14 deutet sich ein erhöhter Skalierungsexponent α_c für die drei „kolloidalen“ C-Aerogele C_{ES} 1300/35, C_{ES} 5/25 und C_{ES} 5/35 an. Ursache ist vermutlich der im Vergleich zu den „polymeren“ Aerogelen geringere Vernetzungsgrad, so daß sich eine Erhöhung der Dichte stärker auf den E-Modul auswirkt.

Für C-Aerogele abgeleitet aus Na_2CO_3 -katalysierten RF-Aerogelen, die über- und unterkritisch getrocknet wurden, findet sich für α_c ein ähnlicher Wert wie bei den C_{ES} -Aerogelen von rund 2,8 [Saliger '97, Groß '92]. Die Werte der E-Moduln sind bei den C_{ES} -Aerogelen für $\rho > 500 \text{ kg/m}^3$ jedoch etwa um den Faktor 2 höher und lassen somit auf eine effizientere Vernetzung der Partikel schließen.

Auch $\sigma(\rho)$ ist bei den C_{ES} -Aerogelen tendenziell höher. Der Unterschied zwischen den C_{ES} - und C_{NC} -Aerogelen ist hier jedoch nicht so deutlich (Abb. 4.15). Allerdings wurde für die C_{ES} -Aerogele ein α_σ von 2,4 errechnet, während in der Literatur bei C_{NC} -Aerogelen für α_σ Werte von 1,5 bis 1,9 zu finden sind [Lu '93, Bock '98b, Saliger '97, Fung '93]. Der Dichtebereich ist jedoch in der Literatur sehr unterschiedlich und deckt sich nicht vollständig mit dem für die C_{ES} -Aerogele betrachteten Bereich von 300 – 1100 kg/m^3 . Nimmt man beispielsweise bei [Fung '93] nur die im Dichtebereich von 300 – 1100 kg/m^3 liegenden Leitfähigkeiten, so ergibt sich für α_σ der Wert 2,4, der auch für die Leitfähigkeiten der C_{ES} -Aerogele gefunden wurde (Abb. 2.15).

4.1.5 Vergleich verschiedener Trocknungsmethoden

Da auch bei der überkritischen Trocknung stets Schrumpfungen von ca. 5 – 10 % auftreten [Bock `98b], sind im Schrumpfungsbereich $< 10\%$ in Abbildung 4.4 ähnliche Poren- und Partikeldurchmesser, im Vergleich von über- und unterkritisch getrockneten Proben mit gleichem R/C- und M-Verhältnis, zu erwarten. Tatsächlich zeigt sich bei Na_2CO_3 -katalysierten und unterkritisch getrockneten Aerogelen, für Massenverhältnisse ≥ 40 und R/C-Verhältnisse ≥ 100 , eine gute Übereinstimmung mit den von V. Bock für überkritisch getrocknete Proben mittels BJH-Auswertung erhaltenen Porendurchmessern (Abb. 4.16 links) [Bock `98b].

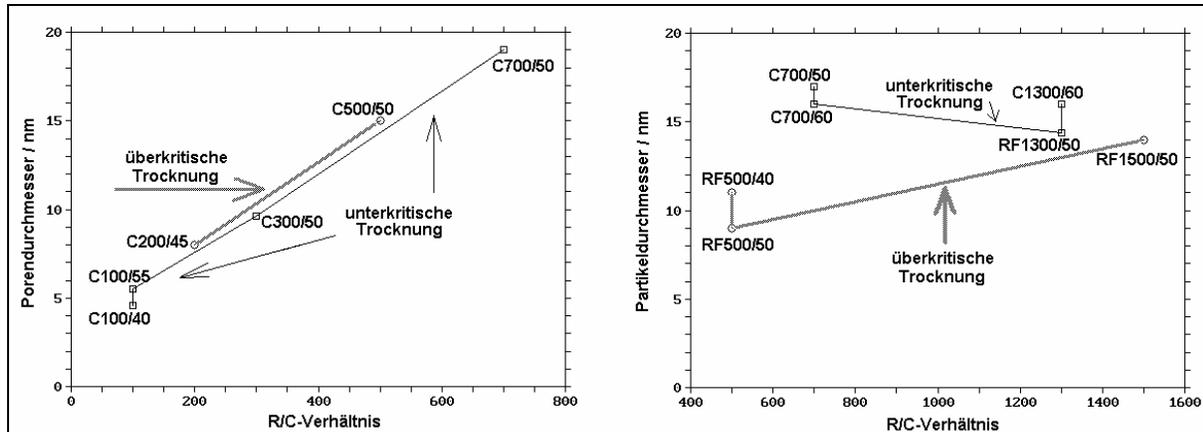


Abb. 4.16: Vergleich der Poren- und Partikeldurchmesser von unter- und überkritisch getrockneten Aerogelen für $M \geq 40$.

Da die aus SAXS-Messungen gewonnenen l_s -Angaben für die C-Aerogelpartikel in [Bock `98b] mit der Mikroporenstruktur gemittelt sind, wurden für den Partikelgrößenvergleich in Abb. 4.16 (rechts) die l_s -Daten der entsprechenden RF-Aerogele herangezogen und mit dem Korrekturfaktor 1,5 multipliziert um die Partikeldurchmesser zu erhalten. Um Fehlschlüsse, die sich aus der hohen Packungsdichte von Primärpartikeln ergeben können auszuschließen, wurde auf die Darstellung von Proben mit $R/C_{NC} \leq 300$ verzichtet. Für große R/C_{NC} -Verhältnisse ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Partikeldurchmesser über- und unterkritisch getrockneter Aerogele. Für kleine R/C_{NC} -Verhältnisse treten dagegen größere Abweichungen auf, die vermutlich durch eine verstärkte Agglomeration bei unterkritischer Trocknung verursacht werden.

Während bei der überkritischen Trocknung die Aerogeldichte mit der Monomerkonzentration steigt, wirkt bei unterkritischer Trocknung die mit abnehmendem M und R/C steigende Schrumpfung der zu erwartenden Dichteabnahme entgegen (Abb. 4.4 und 4.17). Die mit abnehmendem M und R/C zunehmende Schrumpfung entspricht der mit zunehmender Porosität und abnehmendem Porendurchmesser sich verringern den „Wandstärke“ des Naßgels (Kapitel 2.3).

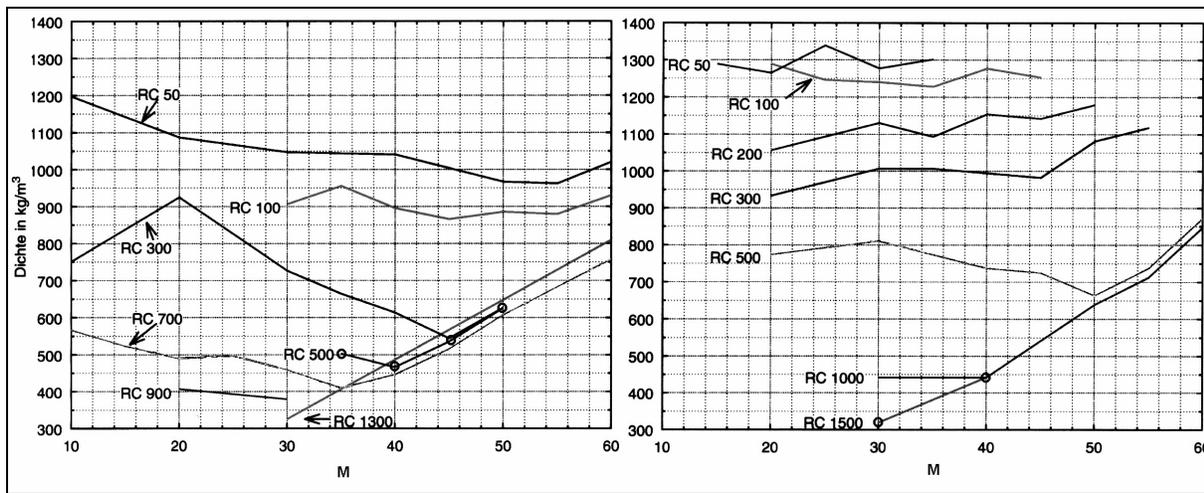


Abb. 4.17: In der linken Graphik ist die Dichte von RF-Aerogelen aufgetragen, wie sie sich nach Austausch des Gelwassers durch Aceton und anschließende Trocknung ergibt. Die Abbildung rechts zeigt die Dichte identisch hergestellter RF-Aerogele, jedoch mit unterkritischer Trocknung ohne vorherigen Austausch von Wasser gegen Aceton [Fischer '97].

Die für überkritisch getrocknete RF- und C-Aerogele in guter Näherung geltende Massenregel,

$$\frac{\rho}{\text{kg m}^{-3}} = M \cdot 10 \quad (4.4)$$

ist für unterkritisch getrocknete RF-Aerogele erst für $R/C_{NC} > 1000$ zutreffend. Für kleinere R/C_{NC} -Verhältnisse weisen die Kurven ρ ($M, R/C_{NC} = \text{konstant}$) ein Minimum auf, welches mit steigendem R/C_{NC} zu kleineren Massenverhältnissen wandert (Abb. 4.17 links).

Strukturell bewirkt die Schrumpfung $> 10\%$ bei der unterkritischen Trocknung kleinere Porendurchmesser als bei den überkritisch getrockneten Pendanten - für ein R/C_{NC} -Verhältnis von 300 stellt sich bei unterkritisch getrockneten RF-Aerogelen nahezu unabhängig von M ein Porendurchmesser von ca. 10 nm ein, bei $R/C_{NC} = 100$ liegt der Porendurchmesser bei ca. 5 nm. Erst für R/C -Verhältnisse von rund 700 erhält man mit zunehmendem Massenverhältnis kleiner werdende Poren (Tab. 4.1).

In Abb. 4.17 (rechts) zeigt die RF_{NC} -Aerogel-Dichten, die sich bei direkter Trocknung der RF_{NC} -Gele, ohne vorherigen Acetonaustausch, ergeben [Fischer '97]. Während bei R/C_{NC} -Verhältnissen > 1000 kaum Änderungen feststellbar sind, sorgt die gegenüber Aceton stark erhöhte Oberflächenspannung des Wassers bei $R/C_{NC} < 1000$ für eine um ca. 10% erhöhte Dichte der entsprechenden RF_{NC} -Aerogele (Kapitel 2.3).

4.1.6 Vergleich von Na_2CO_3 - und CH_3COOH -Katalyse

Wie aus Tab. 4.1 zu ersehen ist, liegen die mittleren Partikel- und Porendurchmesser der basisch katalysierten C-Aerogele für $M = 60$ und für $R/C_{\text{NC}} \geq 300$, also weitgehend unabhängig vom R/C_{NC} -Verhältnis, bei ca. 16 nm bzw. 10 nm (Abb. 4.18 und Abb. 4.13).

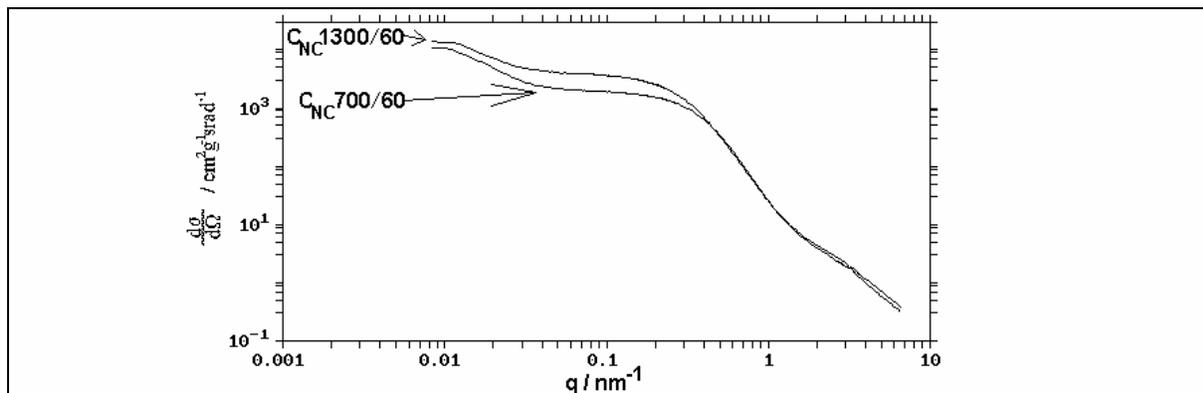


Abb. 4.18: Die über USAXS- und SAXS bestimmten Wirkungsquerschnitte der aus Na_2CO_3 -katalysierten RF-Aerogelen gewonnenen C-Aerogele $C_{\text{NC}}1300/60$ und $C_{\text{NC}}700/60$ zeigen kaum einen strukturellen Unterschied.

Wie SAXS-Messungen an C-Aerogelen mit vier verschiedenen R/C_{NC} -Verhältnissen zeigen, ist dagegen für $M = 50$ mehr als eine Verdoppelung der durchschnittlichen Primärpartikelgröße mit dem Anstieg von $R/C_{\text{NC}} = 200$ auf $R/C_{\text{NC}} = 1500$ feststellbar [Saliger '98]. Offenbar spielt bei Na_2CO_3 -Katalyse bei hohen Monomerkonzentrationen mit $M > 50$ die Katalysatorkonzentration im gebräuchlichen R/C_{NC} -Bereich von 300 bis 1500 nur noch eine geringe Rolle.

Der Vergleich mit den essigsauer katalysierten Proben $C_{\text{ES}}1300/55$ und $C_{\text{ES}} 5/55$ zeigt jedoch gegenüber den Na_2CO_3 -katalysierten mit $M > 50$ eine weitere Vergrößerung der Poren und Partikel (Tab. 4.1). Offenbar hat ein $R/C_{\text{ES}} > 5$ eine geringere katalytische Wirkung als ein $R/C_{\text{NC}} = 1500$. Dies zeigt sich auch für kleinere Massenverhältnisse als 55. Für $M \leq 35$ entstehen sehr grobe Strukturen mit deutlich ausgeprägten Primärpartikeln mit einigen μm Durchmesser, wie sie im basischen selbst bei sehr geringen Katalysatorkonzentrationen ($R/C_{\text{NC}} \approx 3000$) nicht vorkommen (Abb. 4.6 E und Abb. 4.7 C, E). Lediglich nahe der Geliertgrenze entstehen bei Na_2CO_3 -Katalyse ähnlich grob strukturierte RF-Aerogele, wobei die Grobporosität jedoch im wesentlichen auf Sedimentierung und Auswaschen von Gerüstmaterial beim Acetonaustausch beruht [Petricevic '98].

Ähnlich wie bei den Na_2CO_3 -katalysierten Proben mit $R/C_{\text{NC}} > 1000$ zeigt sich auch bei den C_{ES} -Aerogelen mit $R/C_{\text{ES}} > 5$ bei einer Erhöhung des Massenverhältnisses von 35 auf 45 der Übergang vom kolloidalen zum polymeren Aerogel, was sich v.a. in einer raschen Primärpartikelverkleinerung mit steigendem M bei konstantem R/C -Verhältnis äußert. Eine genauere Untersuchung des M -Bereichs von 40 bis 47 mit (U)SAXS für $R/C_{\text{ES}} = 1300$ zeigt Abb. 4.19 und Tab. 4.3.

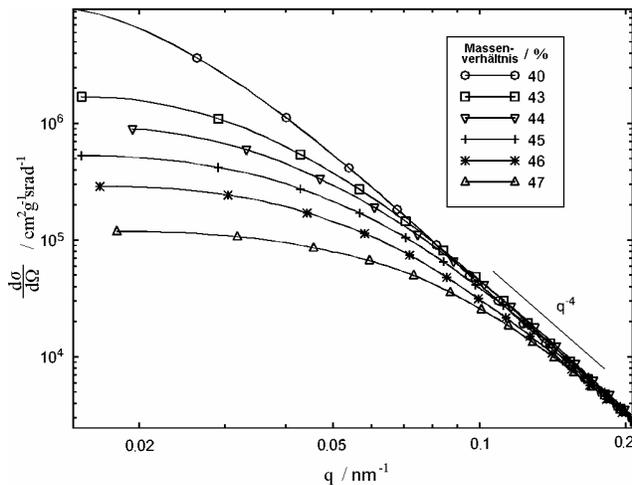


Abb. 4.19: Verschiebung des Guinierbereichs zur größeren Streuvektoren mit steigendem M für $C_{ES}1300/M$.

C_{ES} -Aerogele
 $R/C_{ES} = 1300$

Massenverhältnis M	sph. Partikel- durchmesser / nm (TPM)	sph. Poren- durchmesser / nm (TPM)	sph. Poren- durchmesser / nm (Guinier)
40	100	185	195
43	65	120	120
44	55	100	100
45	50	75	90
46	45	70	80
47	40	50	60

Tab. 4.3: Sphärische Partikel-, Poren- und Gyrationradien für $C_{ES} 1300 / M$. Für die TPM-Auswertung wurde $\rho_{PP} = 1500 \text{ kgm}^{-3}$ eingesetzt.

Während für $R/C_{ES} = 1300$ der Primärpartikeldurchmesser beim Übergang von $M = 35$ auf $M = 45$ von 12000 nm auf etwa 55 nm sinkt, beträgt die entsprechende Partikelverkleinerung bei $R/C_{ES} = 5$ 2000 nm auf 45 nm (Tab. 4.1). Wie beim Na_2CO_3 -katalysierten Pendant findet somit mit steigender Katalysatorkonzentration eine Annäherung an den Bereich statt, in dem die Partikelgröße nur noch vom R/C -Verhältnis und nicht mehr vom Massenverhältnis abhängt.

Die kleineren Poren und Partikel sowie das erhöhte N_2 -Sorptionsvermögen der $C_{ES}1300/45$ gegenüber der $C_{NC}5000/45$ deuten auf einen stärkeren katalytischen Effekt der Essigsäure bei $R/C_{ES} = 1300$ gegenüber $R/C_{NC} = 5000$ hin (Tab. 4.1 sowie Abb.4.11 unten und Abb. 4.12 oben).

Zur genaueren Untersuchung der „Katalysatorwirksamkeit“, wurden gemäß den in Kapitel 2.2.1 dargestellten Gleichgewichtsreaktionen die Dissoziationsgrade der beiden Katalysatoren berechnet. Die Abbildungen. 4.20 und 4.21 zeigen eine entsprechende Gegenüberstellung als Funktion von M und für verschiedene R/C -Verhältnisse.

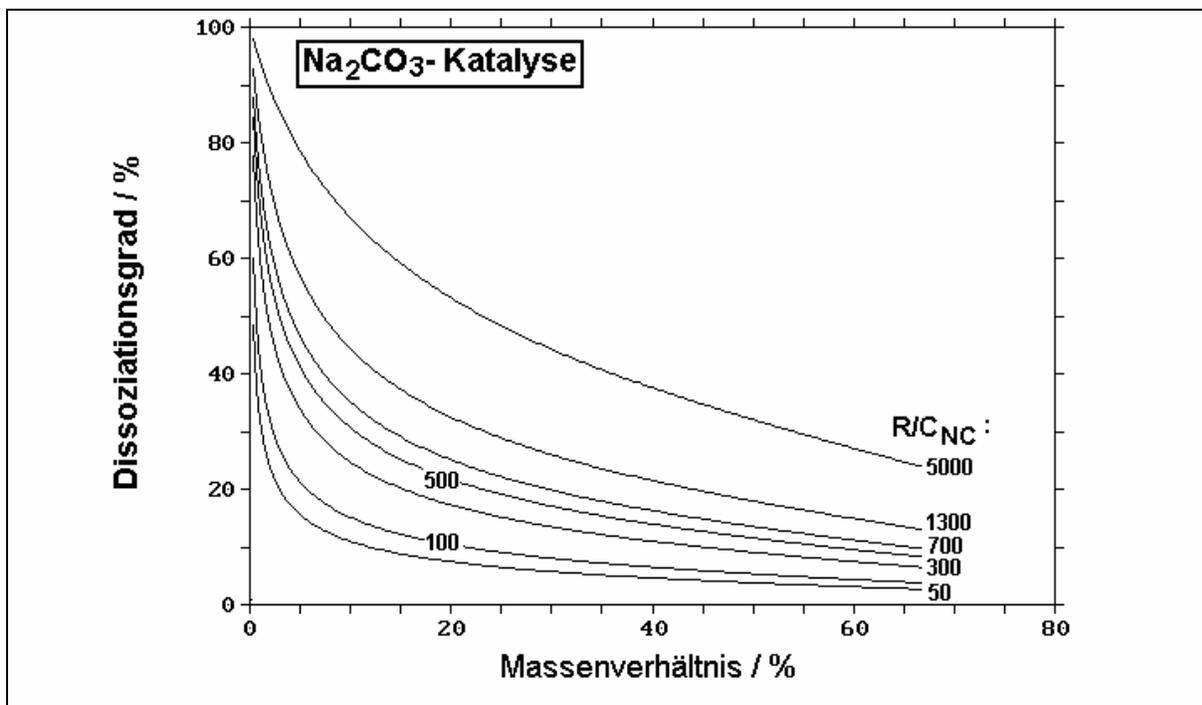


Abb. 4.20: Das Verhältnis von HCO_3^- zu CO_3^{2-} -Ionen (Dissoziationsgrad) unmittelbar nach der Lösung des Natriumcarbonats in Wasser. Die mit sehr viel geringerer Wahrscheinlichkeit stattfindende Reaktion von HCO_3^- zu Kohlensäure spielt für die OH^- -Ionenkonzentration keine Rolle (Kapitel 2.2.1).

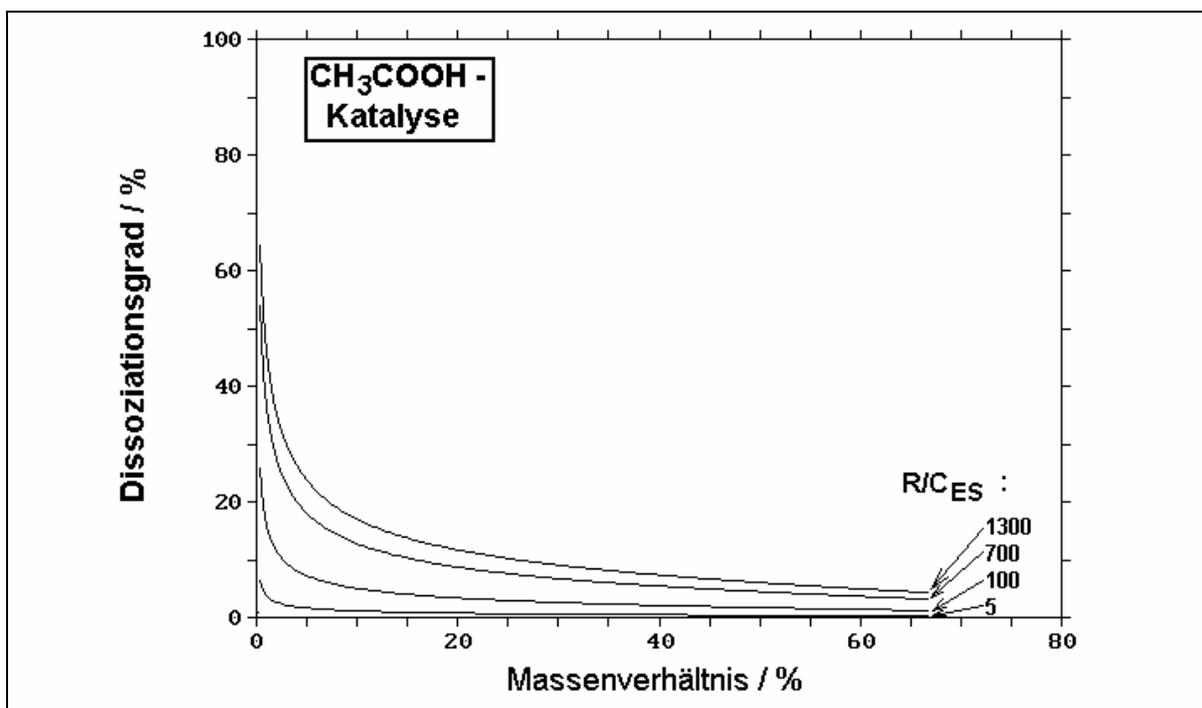


Abb.4.21: Auch bei vergleichsweise geringen Konzentrationen (kleine Massen- und große R/C_{ES} -Verhältnisse), zeigt die Essigsäure einen geringeren Dissoziationsgrad ($c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} / c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$) als das $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ -Gleichgewicht.

Die Abbildungen 4.22 und 4.23 zeigen eine Abschätzung der „tatsächlichen“ Katalysatorkonzentration in Form von OH^- - bzw. H_3O^+ -Ionen in Abhängigkeit vom Massenverhältnis für verschiedene R/C-Verhältnisse bei Na_2CO_3 -basischer bzw. essigsaurer Katalyse.

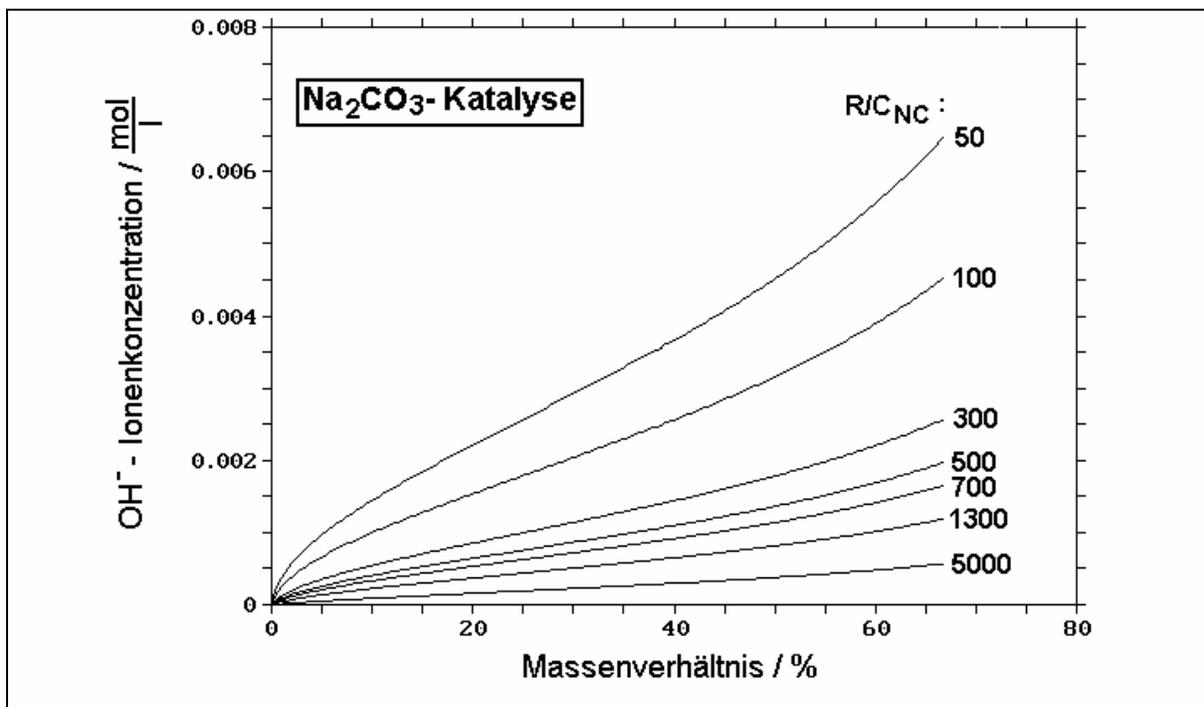


Abb.4.22: Mit Hilfe des pK_B -Wertes berechnete OH⁻-Ionenkonzentration als Funktion des Massenverhältnisses für verschiedene R/C_{NC} -Verhältnisse.

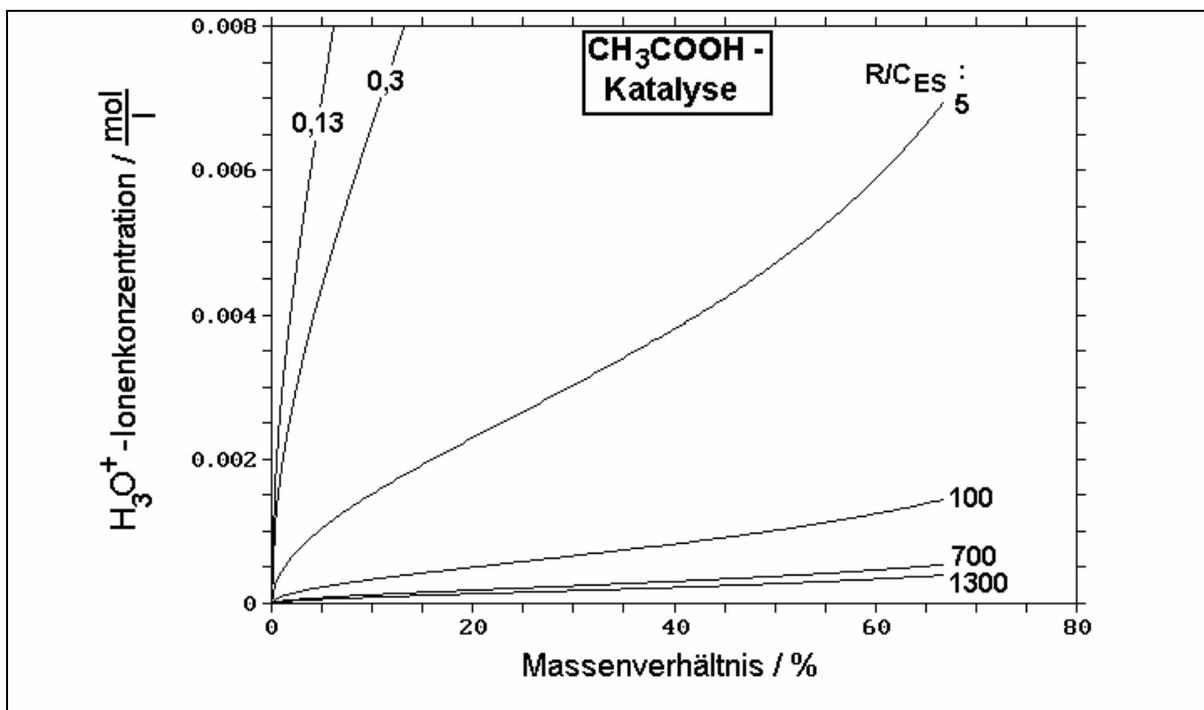


Abb.4.23: Bei vergleichbarem R/C - und Massenverhältnis ist H_3O^+ -Ionenkonzentration bei essigsaurer Katalyse deutlich geringer als die OH⁻-Ionenkonzentration bei der Na₂CO₃-Katalyse in Abb. 4.22.

Der Vergleich von Abb. 4.22 mit Abb. 4.23 zeigt, daß die H_3O^+ -Konzentration bei $R/C_{ES} = 5$ gut mit der OH⁻-Ionenkonzentration bei $R/C_{NC} = 50$ übereinstimmt. Da die sich bildenden Strukturen jedoch auch bei $R/C_{NC} > 50$ viel kleiner als bei $R/C_{ES} = 5$ sind, ist anzunehmen, daß der katalytische Mechanismus via H_3O^+ eine schwächere Wirkung hat, als der über OH⁻ (Kap. 2.1.1 und 2.1.2). So wird auch verständlich, daß es auch bei $R/C_{ES} = 5$ noch einen

Übergang vom kolloidalen μm -strukturierten zum polymeren nm -strukturierten RF-Aerogel gibt.

Für extrem kleine R/C_{ES} -Verhältnisse < 1 ergeben sich auch bei essigsaurer Katalyse für kleine Massenverhältnisse Strukturen im nm -Bereich. Allerdings zeigt sich nicht wie beispielsweise bei $R/C_{\text{NC}} = 100$ eine weitgehende Dichtekonstanz mit steigendem M , sondern die Dichte steigt bei $R/C_{\text{ES}} < 1$ außerordentlich stark an und erreicht schon bei Massenverhältnissen von rund 25 die maximale Dichte von etwa 1400 kg/m^3 , die ungefähr der Dichte von unporösem RF-„Kunststoff“ entspricht.

Wie Abbildung 4.23 zeigt, nimmt für $R/C_{\text{ES}} < 1$ die H_3O^+ -Ionenkonzentration im Bereich von $M > 20$ stark zu. Beim Interpretieren der Kurven in Abb. 4.23 muß jedoch berücksichtigt werden, daß für sehr kleine R/C_{ES} die Essigsäure entsprechend Formel 2.2 mehr und mehr an die Stelle des Lösungsmittels Wasser tritt. Für Ansätze mit $R/C_{\text{ES}} = 0,13$ und $M > 27$ gar, darf überhaupt kein Wasser mehr zugesetzt werden, wenn das Herstellungsrezept für RF-Aerogele einwandfrei befolgt werden soll. Die H_3O^+ -Konzentration steigt demzufolge bei $M = 27$ ins Unendliche. Die gestrichelten Kurven in Abb. 4.24 stellen die H_3O^+ -Ionenkonzentration dar, wie sie sich bei einer Berechnung von Wasser und Essigsäure als Lösungsmittel ergibt.

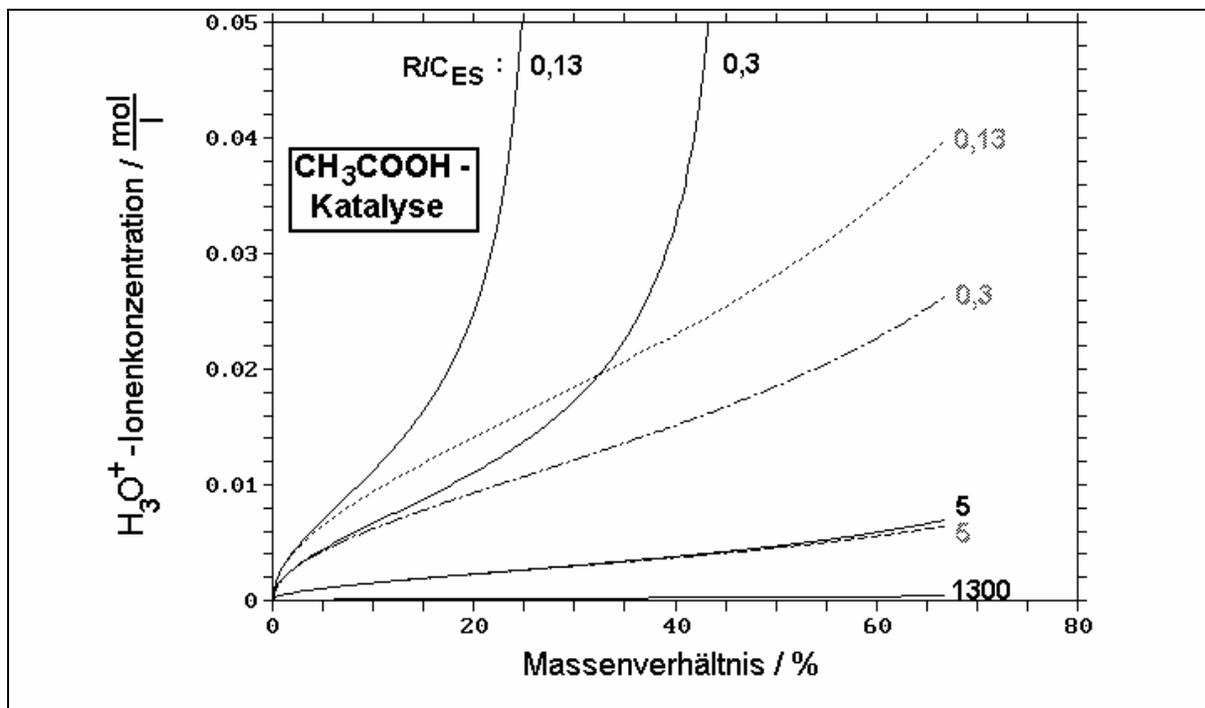


Abb. 4.24: Die gestrichelten Kurven beziehen sich auf eine Berechnung, bei der die Essigsäure auch als Lösungsmittel fungiert, d.h. daß sich das gesamte Lösungsmittelvolumen aus Wasser und Essigsäure zusammensetzt.

Obwohl sich Resorcin gut in Essigsäure löst und Formaldehyd ohnehin als wäßrige Lösung eingesetzt wird, läßt sich nicht sagen, wie gut sich das bildende Polymer in einem hauptsächlich aus Essigsäure bestehenden Lösungsmittel löst. Gegen die Betrachtung von Essigsäure als geeignetes Lösungsmittel für den RF-Ansatz spricht die Schrumpfung der Naßgele mit $R/C_{\text{ES}} \leq 0,3$ noch vor der Trocknung. Sie liegt im Bereich von einigen Prozent und deutet auf eine Entmischung hin, ähnlich wie sie auch bei Phenol-Formaldehyd-Systemen beobachtet wird.

Abb. 4.25 stellt rein rechnerisch die Monomerkonzentration (Resorcin + Formaldehyd) dar, falls Wasser das alleinige Lösungsmittel ist.

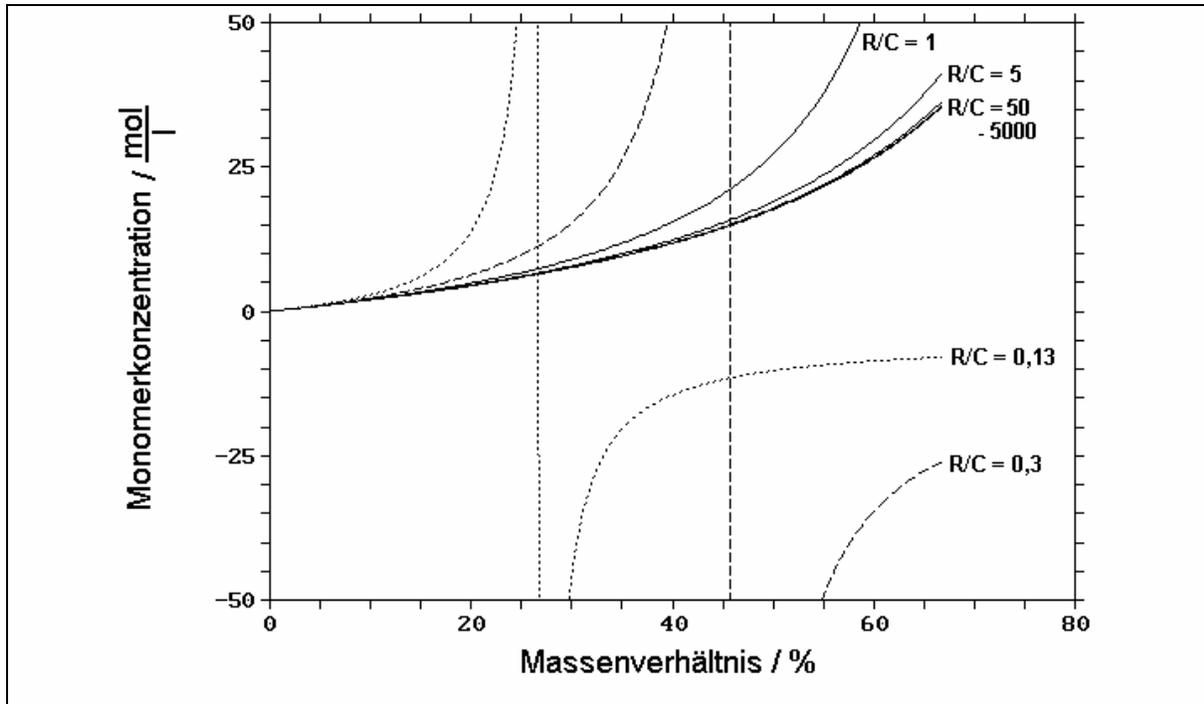


Abb.4.25: Monomerkonzentration ($(n_{\text{Resorcin}} + n_{\text{Formaldehyd}})/V_{\text{Wasser}}$) als Funktion von M . Für R/C -Verhältnisse > 50 ist die Darstellung praktisch unabhängig vom gewählten Katalysator (Essigsäure oder Natriumkarbonat). Die Auftragung für $R/C \leq 5$ wurde für Essigsäure als Katalysator dargestellt.

Da auch der Dichteanstieg der Proben mit $R/C_{\text{ES}} \leq 0,3$ offensichtlich mit der „explodierenden“ Monomer- und Katalysatorkonzentration korreliert, ist zu vermuten, daß die Essigsäure kaum als Lösungsmittel für das sich bildende Polymer agiert (Tab. 4.1). Weiterhin ist in Abb.4.25 zu erkennen, daß dieser „nasse Austrocknungseffekt“ für $R/C > 5$ und $M < 60$ praktisch vernachlässigt werden kann.

Da Essigsäure potentiell keine geeignete Gelflüssigkeit darstellt, wurde das Massenverhältnis neu berechnet, wobei der Massenanteil der Essigsäure in Formel 2.2 vernachlässigt wurde. Eine Auftragung dieses „korrigierten“ Massenverhältnisses gegen das Massenverhältnis ist in Abb. 4. 26 dargestellt.

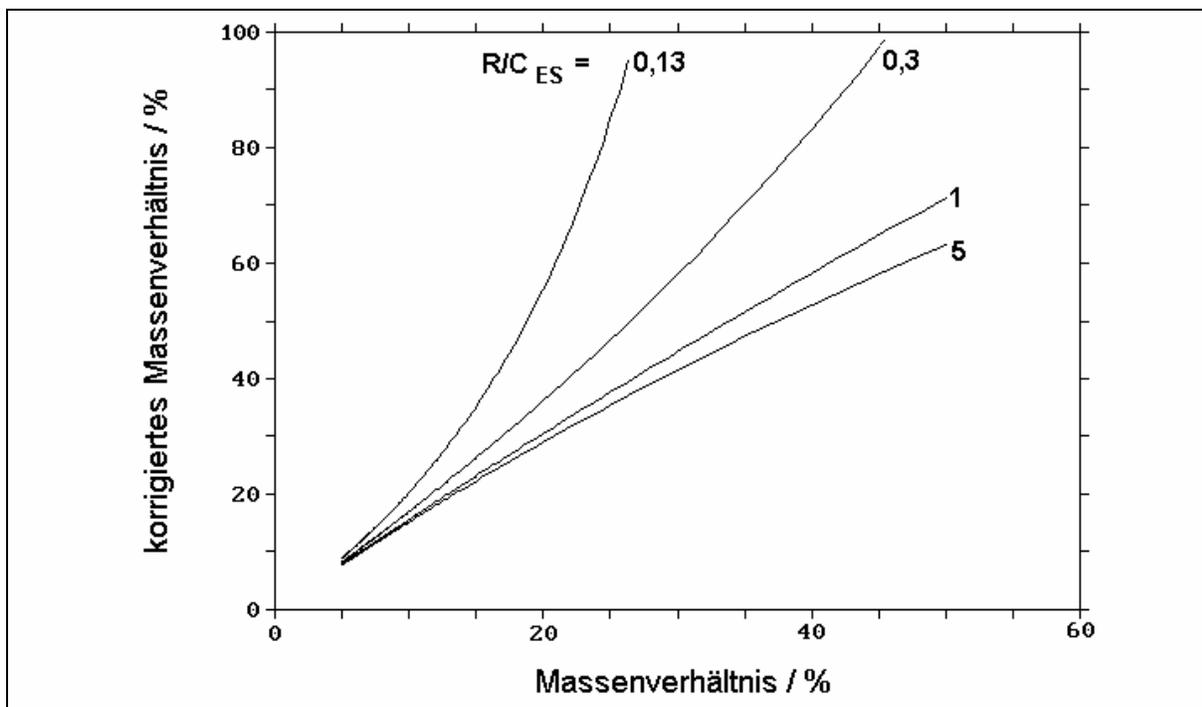


Abb. 4.26: Korrektur des Massenverhältnisses unter Vernachlässigung der Essigsäuremasse in Formel 2.2 aufgetragen gegen das Massenverhältnis gemäß der gewöhnlichen Berechnung.

Mit Abbildung 4.26 läßt sich die Verharzung der RF-Aerogele mit $R/C_{ES} < 1$ und $M > 25$ zwanglos verstehen. Weiterhin ergibt sich, daß der korrigierte Verlauf der Geliergrenze für $R/C_{ES} < 1$ zu höheren Massenverhältnissen verschoben werden muß und bei $R/C_{ES} = 0,13$ etwa bei $M = 20\%$ liegt.

Neben den zuvor genannten Effekten eines starken Dichteanstiegs mit M für $R/C_{ES} < 1$ und der Entstehung von sehr grob strukturierten RF-Aerogelen für kleine Massenverhältnisse, die auf Wassermangel bzw. einen geringeren katalytischen Wirkungsgrad des H_3O^+ -Ions zurückgeführt werden können, zeigen sich weitere Unterschiede zwischen saurer und basischer Katalyse wenn man die (U)SAXS-Kurven mit q^4 multipliziert und gegen q aufträgt (Abb. 4.27).

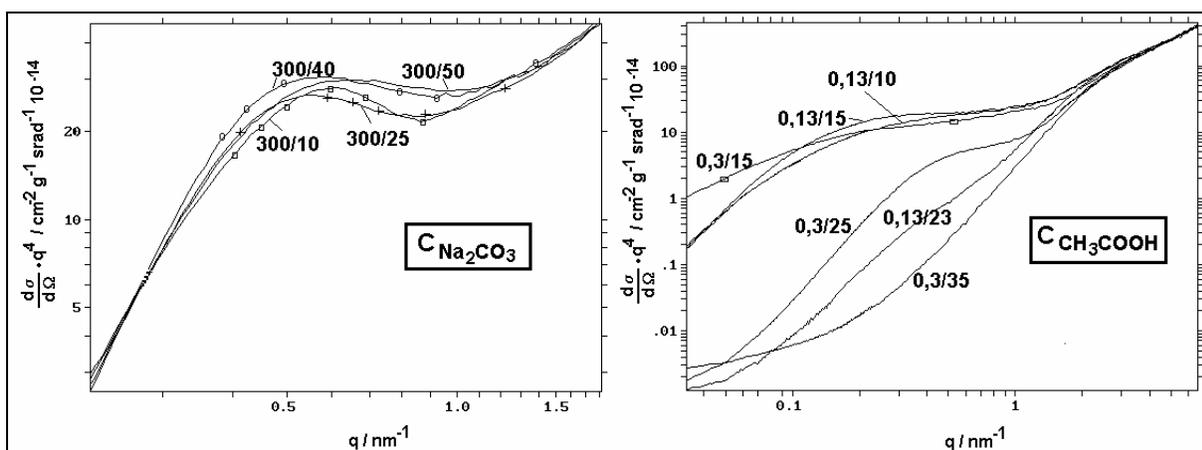


Abb. 4.27: Die Auftragung der Streuintensität multipliziert mit q^4 gegen q gibt Aufschluß über die strukturelle Verteilungsbreite. Schmale Verteilungen machen sich durch ein Minimum rechts vom q^4 -Anstieg bemerkbar. Dies ist bei basisch katalysierten C-Aerogelen stets zu beobachten (links), bei sauer katalysierten jedoch in keinem Fall (rechts).

Hierbei machen sich stärkere Intensitätsabfälle als q^{-4} , wie sie durch Streuung an einheitlich großen Kugeln (1. Minimum) verursacht werden, an einem Minimum im Kurvenverlauf bemerkbar. Während die basisch katalysierten C-Aerogele in Abb. 4.27 (links) alle dieses Minimum zeigen, ist es bei allen essigsäuren C-Aerogelen nicht zu erkennen (Abb. 4.27 rechts).

Das fehlende Minimum der C_{ES} in Abb. 4.27 (rechts) bedeutet eine breitere Verteilung der Poren- und Partikelgrößen gegenüber basisch katalysierten RF- und C-Aerogelen. Da sie nicht nur bei Essigsäure sondern auch bei der Katalyse mit Perchlorsäure auftritt, kann ein Einfluß der Essigsäure als Lösungsmittel ausgeschlossen und die H_3O^+ -Katalyse als Ursache angesehen werden [Barbieri '01].

Die breitere Verteilung der C_{ES} schlägt sich auch in der spezifischen Oberfläche nieder. Das zeigt sich beispielsweise bei den Proben C_{NC} 1300/25 und 1300/30 im Vergleich zu C_{ES} 0,3/15. Die Proben weisen im REM zwar ein ähnliches Erscheinungsbild auf, jedoch hat C_{ES} 0,3/15 eine mindestens doppelt so große spezifische Oberfläche wie ihre basisch katalysierten Pendanten (Abb. 4.28 und Tab. 4.1).

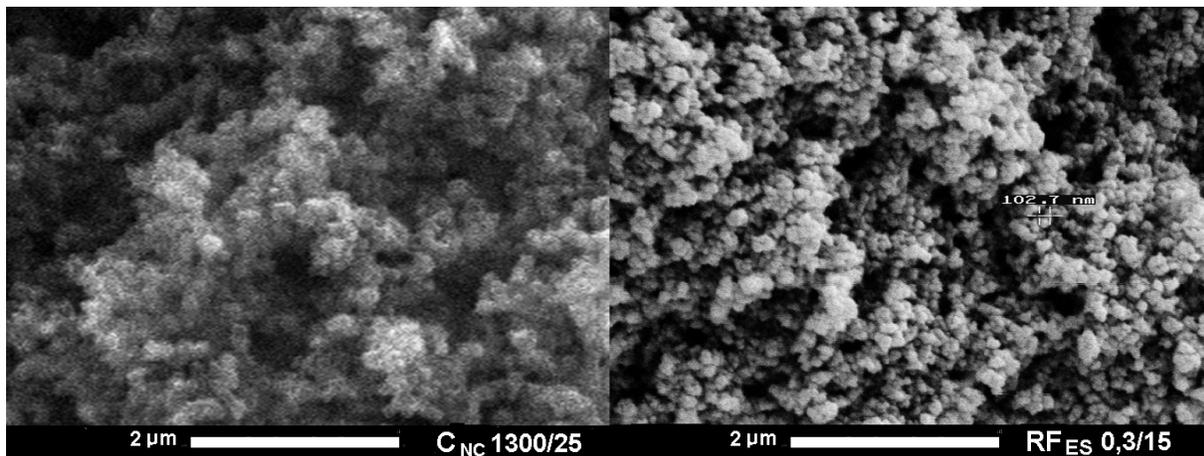


Abb. 4.28: REM-Aufnahmen von C_{NC} 1300/25 (links) und RF_{ES} 0,3/15 (rechts) bei gleicher Vergrößerung.

Beim Vergleich der μm -strukturierten C_{NC} und C_{ES} , wie z.B. der C_{NC} 1500/35 und der C_{ES} 1300/35, fallen deutliche morphologische Unterschiede auf (Abb. 4.29).

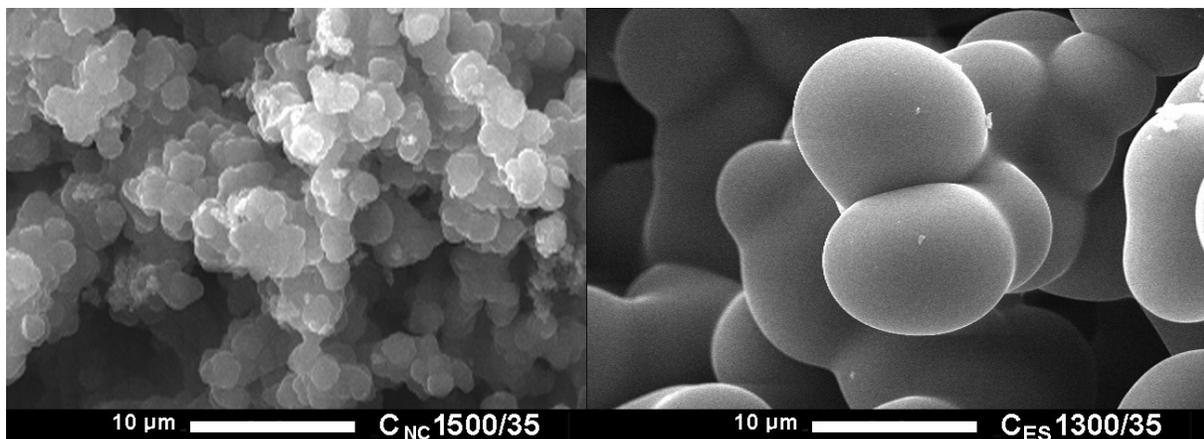


Abb. 4.29: Clusterartige Anordnung der Primärpartikel der C_{NC} (links) und große „Halsdicke“ der Verbindungen zwischen den Primärpartikeln der kolloidalen C_{ES} (rechts).

Bei Na_2CO_3 -katalysierten C-Aerogelen nimmt die Halsdicke, d.h. die Dicke der Verbindungsstücke zwischen den Primärpartikeln, im Vergleich zum Partikeldurchmesser mit steigender Partikelgröße ab, und bei Primärpartikeln mit einigen 100nm Durchmesser bilden sich Agglomerate [Pekala '90, Pekala '92, Lu '95, Roberts '97].

Dagegen sind die Häse der C_{ES} stets fast so groß wie die Primärpartikel selbst und die Übergänge zwischen den Teilchen wirken fließend. Grund hierfür könnte die Speicherung von Formaldehyd in Form von Polyoxyglycol in der Anfangsphase (bei 20 und 50°C) der Gelierung sein. Die Bildung von Polyoxyglycol wird im essigsäuren Milieu durch die Verringerung des „Methanol-Stabilisators“ (Veresterung) und den verringerten pH-Wert, gefördert (Kapitel 2.2.2.1). Erst wenn sich in einer späten Phase der Gelierung bereits ein Gelgerüst gebildet hat, wird aufgrund erhöhter Temperatur und Formaldehydmangel wieder Formaldehyd aus Polyoxyglycol gebildet. Die erneute „Baustofffreisetzung“ bildet möglicherweise einen „Überzug“ über das bereits bestehende Gerüst. Dabei gibt es eine bevorzugte Deposition in den konkaven Teilen der Struktur, d.h. den Hälsen.

Für diese Hypothese spricht auch die Morphologie von salpetersauer katalysierten RF-Aerogelen, die bei geringen Massenverhältnissen aus fast losen und μm -großen kugelförmigen Primärpartikeln zusammengesetzt sind – der „Überzug“ fehlt hierbei offenbar [Merzbacher '01].

Abgesehen von den zuvor diskutierten Unterschieden läßt sich zusammenfassend sagen, daß die Essigsäure als Katalysator für das RF-System geeignet ist und unter Variation von M und R/C ähnlich wirkt wie Na_2CO_3 . Insbesondere bei $R/C_{\text{ES}} > 5$ ist die essigsäure Katalyse direkt vergleichbar mit der Na_2CO_3 -Katalyse mit $R/C_{\text{NC}} > 1000$ - eine Verringerung des R/C-Verhältnisses hat kleinere Primärpartikeln zur Folge und eine Erhöhung des Massenverhältnisses bewirkt kleinere Poren und Partikel, sowie den Übergang vom kolloidalen zum polymerartigen Aerogel.

Für $R/C_{\text{NC}} \leq 700$ wirkt die bei unterkritischer Trocknung mit abnehmendem Massenverhältnis stark ansteigende Schrumpfung einer Zunahme der Porosität entgegen, während die Schrumpfung bei essigsaurer Katalyse auch für sehr kleine R/C- und Massenverhältnisse klein bleibt.

4.2 Variation der Gelierzeit

Wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, durchlaufen RF-Ansätze standardmäßig während der Gelierung drei Temperaturschritte bei Zimmertemperatur (1 Tag), 50°C (1 Tag) und 90°C (3 Tage). Um Aufschluß über verschiedene Phasen der Polykondensation und des Sol-Gel-Prozesses zu erhalten, wurden RF-Aerogele mit verschiedenen Gelierzeiten bei den drei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt und hinsichtlich der entstandenen Strukturen untersucht.

Da bei hohen Monomerkonzentrationen eine Erwärmung des RF-Ansatzes feststellbar ist und autokatalytische Effekte verstärkt eine Rolle spielen könnten, wurde zur Untersuchung ein Ansatz mit möglichst geringem Massenverhältnis herangezogen. Um andererseits auch mit den integrativen Meßmethoden (U)SAXS und Gassorption analysieren zu können, wurde insbesondere der Ansatz RF_{ES}5/45 für die Gelierzeitvariationen ausgewählt, da er gewöhnlich zur Bildung von Strukturen < 100 nm führt. Entsprechend der Verweilzeiten in Tagen bei Zimmertemperatur t_Z , bei 50°C t_F und bei 90°C t_N soll im folgenden die Notation $C_{ES} t_Z/t_F/t_N$ bzw. RF_{ES} $t_Z/t_F/t_N$ verwendet werden.

Der Ansatz RF_{ES}5/45 geliert nach rund 40h bei Zimmertemperatur. RF_{ES}2/0/0 wurde nach zwei Tagen bei Zimmertemperatur ins Acetonbad gegen. Die Probe war zu diesem Zeitpunkt weiß und leicht elastisch verformbar. Im Acetonbad zeigte die Probe ein deutliches Aufquellen, welches bei RF-1/1/3-Gelen gewöhnlich nicht auftritt, und das auf eine kapillare Struktur in molekularer Größenordnung hindeutet. Bei der Trocknung im 50°C-Trockenschrank schrumpft die Probe stark und erreicht eine Dichte von über 1100 kg/m³. Ihr durchsichtiges und rötliches Erscheinungsbild deutet auf eine sehr kompakte und verharzte Struktur mit wenigen und sehr kleinen Poren hin. Tatsächlich sind im REM keine Strukturen auszumachen. Im Streubild ist nur ein q^{-4} -Anstieg geringer Streuintensität zu erkennen, der vermutlich von Dichtefluktuationen > 100 nm verursacht wird (Abb. 4.30)

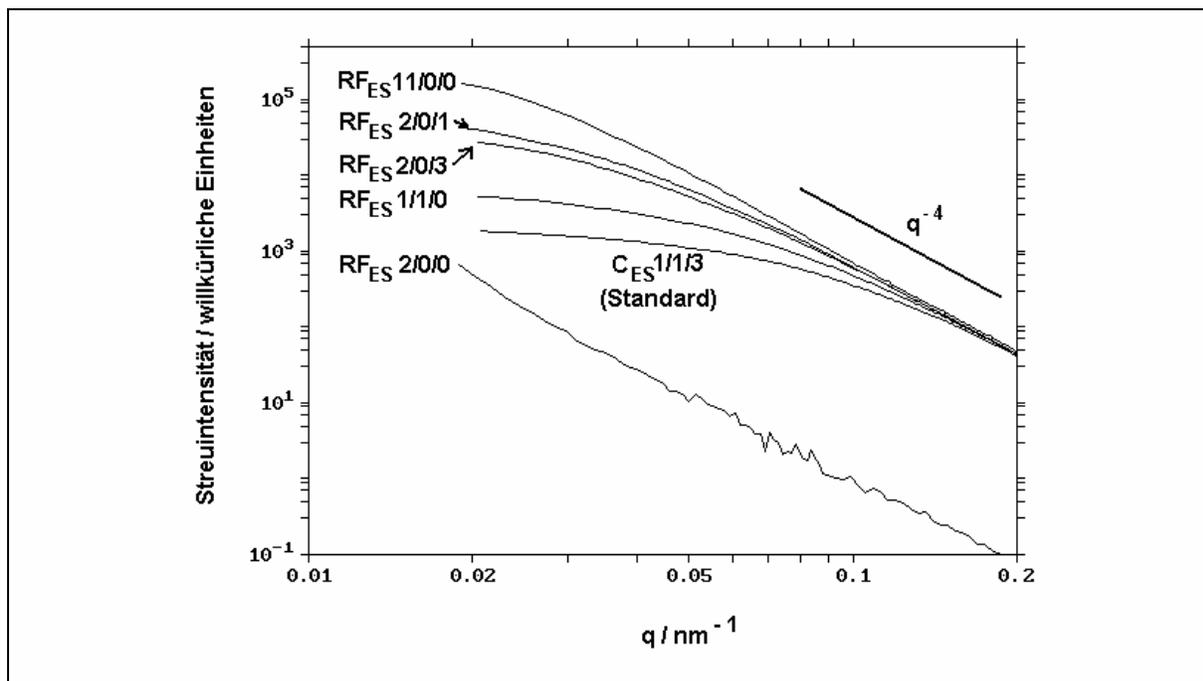


Abb. 4.30: USAXS-Messungen an RF_{ES}5/45-Aerogelen, die mit unterschiedlichen Verweilzeiten (Tage) bei Zimmertemperatur, 50°C und 90°C gelieren.

N₂-Sorptionmessungen bei 77K verliefen bei der RF_{ES}2/0/0 mangels Sorption erfolglos und sprechen damit weiterhin für eine unporöse bzw. für N₂-Moleküle unzugängliche Struktur.

Es ist zu vermuten, daß sich nach der kurzen Gellierzeit bei Zimmertemperatur noch sehr viele Hydroxymethyl-Gruppen an der Oberfläche des Gelgerüsts befinden. Bei der trocknungsbedingten Schrumpfung nähern sich viele dieser Gruppen und können miteinander zu Methylen- und Methylenetherbrücken reagieren. Durch diese „Porenfüllung“ und die starke Schrumpfung bildet sich das beobachtete harzartige Xerogel.

Verweilt der Ansatz dagegen 11 Tage bei Zimmertemperatur (RF_{ES} 11/0/0), so ist keine Quellung im Acetonbad und nur eine geringfügige Trocknungsschrumpfung zu beobachten. In der entsprechenden USAXS-Kurve (Abb. 4.30) deuten sich bereits Strukturen > 50 nm an. In der REM-Aufnahme des RF_{ES}11/0/0-Aerogels zeigt sich, daß große Primärpartikeln mit rund 500 nm gewachsen sind, wobei der Vernetzungsgrad im Vergleich zur standardmäßig hergestellten RF_{ES}1/1/3 eher gering ausfällt (Abb. 4.31).

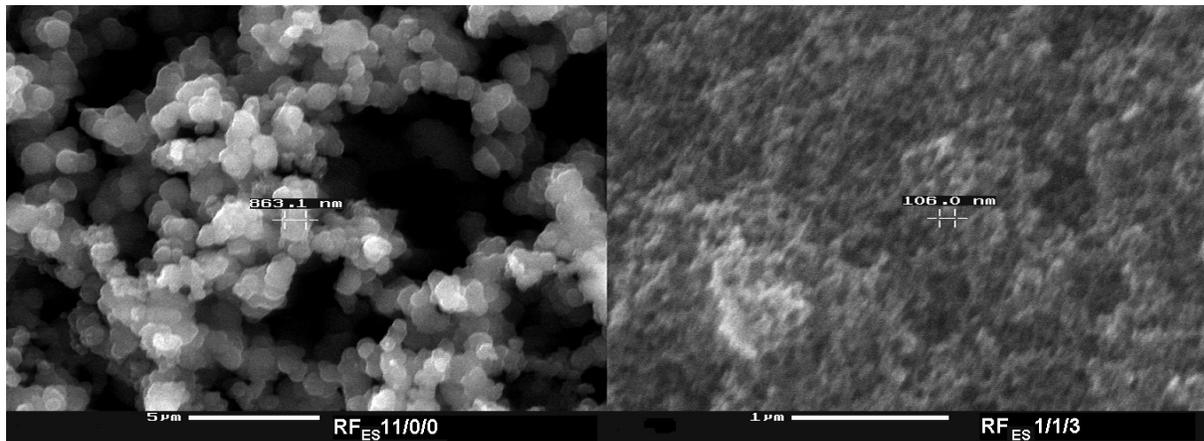


Abb. 4.31: REM-Aufnahmen der Aerogele RF_{ES} 11/0/0 (links) und RF_{ES} 1/1/3 (rechts).

Anscheinend hat die Dauer des Zimmertemperaturschritts großen Einfluß auf das Primärpartikelwachstum, während die Vernetzung der Primärpartikeln untereinander durch Temperaturen von rund 50°C und höher begünstigt wird.

Diese Annahme wird durch die Aerogele RF_{ES}2/0/1, RF_{ES}2/0/3 und RF_{ES}1/1/0 gestützt. Diese haben eine einheitliche Dichte von rund 700 m³/kg und im REM annähernd das gleiche Erscheinungsbild wie RF_{ES}1/1/3, während sich in den USAXS-Kurven in Abbildung 4.44 deutlich eine Vergrößerung der Partikelstruktur mit steigender Verweilzeit bei Zimmertemperatur zeigt.

N₂-Sorptionmessungen bei 77K bestätigen die in den USAXS-Messungen nahegelegte Primärpartikelvergrößerung durch eine entsprechende Verringerung der spezifischen Mesoporenoberfläche (Tab. 4.4 und Abb. 4.32).

Probe	RF _{ES} 1/1/3 (Standard)	RF _{ES} 1/1/0	RF _{ES} 2/0/3	RF _{ES} 2/0/1	RF _{ES} 11/0/0
∅ _{Gyration} / nm (sphärisch)	78	98	142	180	190

Tab. 4.4: Sphärischer Gyrationdurchmesser (feste Phase) der RF_{ES}5/45-Aerogele gemäß Guinier-Fit an den USAXS-Kurven in Abb. 4.30. Der Wert für RF_{ES}1/1/3 wurde aus dem von C_{ES}1/1/3, unter Berücksichtigung einer 20%igen pyrolysebedingten Schrumpfung, errechnet.

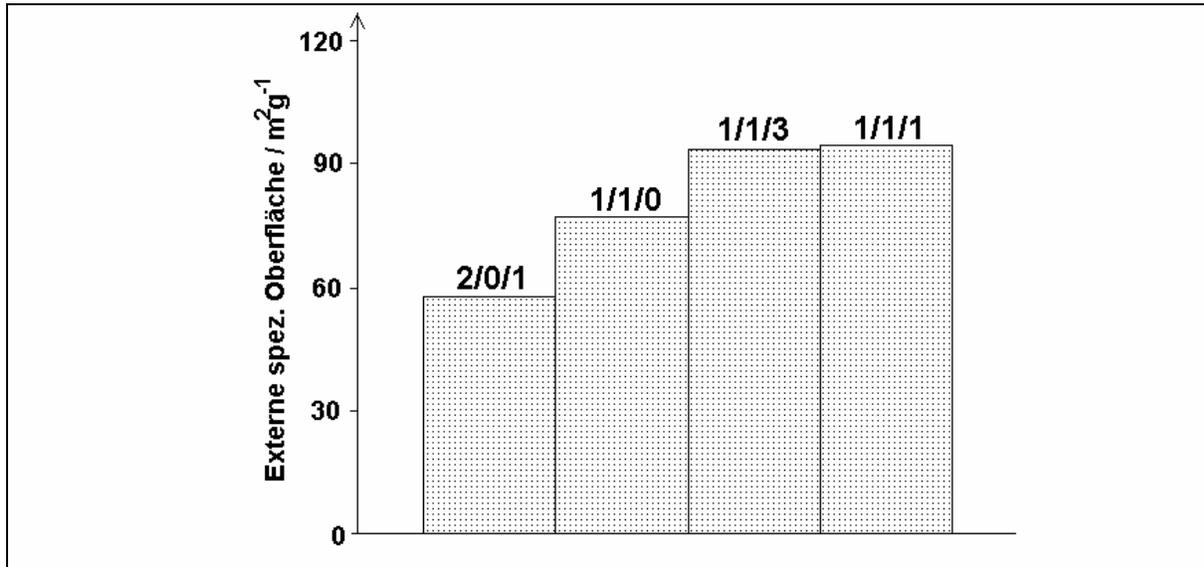


Abb. 4.32: Spezifische Mesoporenoberfläche von RF_{ES}-Aerogelen mit unterschiedlichen Verweilzeiten bei Zimmertemperatur, 50°C und 90°C.

Dagegen ist es beim RF_{ES}5/45-Ansatz offenbar weniger bedeutsam, ob nach dem Zimmertemperaturschritt entweder der Schritt bei 90°C oder der bei 50°C weggelassen wird und ob dieser Schritt dann ein oder drei Tage dauert. Allerdings zeigt das RF_{ES}1/0/3-Aerogel deutlich sichtbare Schlieren, die vermutlich durch Wärmebewegung unterschiedlich zäher Bestandteile während des verfrühten 90°C-Schritts verursacht wurden. Diese helleren und dunkleren Zonen ließen sich voneinander ablösen und konnten mit (U)SAXS untersucht werden. Die SAXS-Streukurven dieser augenscheinlich verschiedenen Bestandteile und damit ihre innere Struktur erwiesen sich jedoch praktisch identisch (Abb. 4.33). Auch die Dichte erwies sich mit etwa $(680 \pm 40) \text{ kg/m}^3$ ziemlich einheitlich.

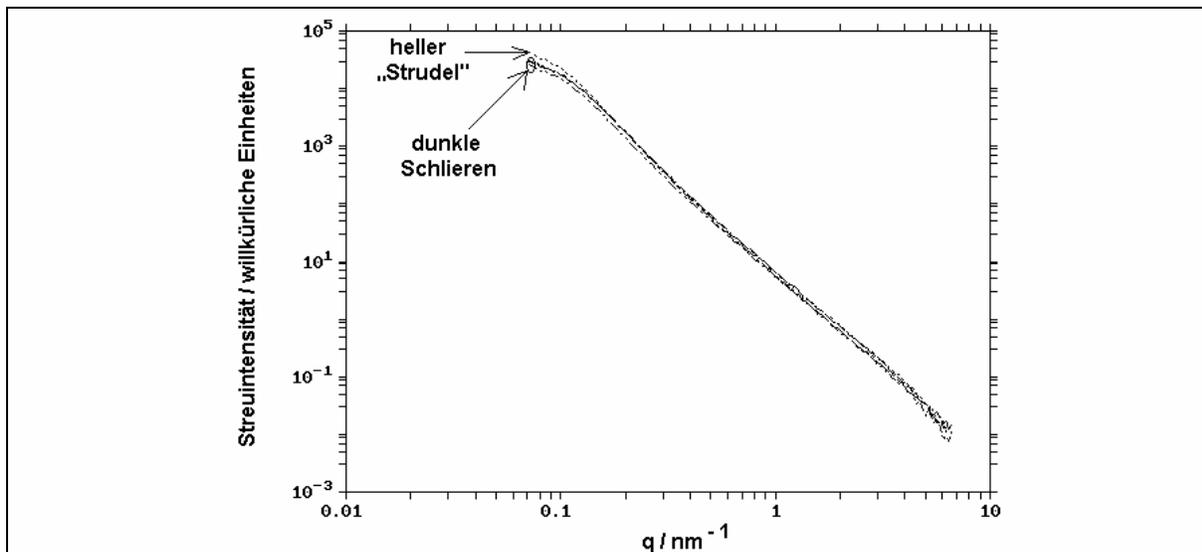


Abb. 4.33: Die SAXS-Streukurven der weißen und dunkelbraunen Zonen der Probe $RF_{ES1/0/3}$ offenbaren keinen strukturellen Unterschied.

Bei stärker verdünnten und wenig katalysierten Ansätzen, wie z.B. $RF_{ES1300/35}$ konnte beobachtet werden, daß auch nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur keine Gelierung eintritt. Wird der Ansatz dagegen unabhängig von der vorherigen Verweilzeit bei Zimmertemperatur in den 50°C -Trockenschrank gestellt, so erfolgt die Gelierung schon nach wenigen Stunden.

Offenbar ist für die Verbindung der Primärpartikel untereinander eine höhere Temperatur nötig als für die Reaktion von Primärpartikel mit den Monomeren (Partikelwachstum) und die Kondensation von Monomeren (Partikelentstehung), obwohl der Reaktionsmechanismus in allen Fällen durch die Kondensation von Hydroxymethylgruppen gegeben ist und die kinetische Energie der Partikeln und Moleküle gemäß dem Gleichverteilungssatz im statistischen Mittel stets dieselbe ist.

Die geringe Bereitschaft der Partikeln sich bei Zimmertemperatur zu binden, ist möglicherweise durch elektrostatische Deagglomeration erklärbar. Insbesondere bei sauer katalysierten Proben kommen als Ladungsträger protonierte Hydroxymethylgruppen in Betracht (Kap. 2.1.2, Abb. 2.8 und Abb. 4.34).

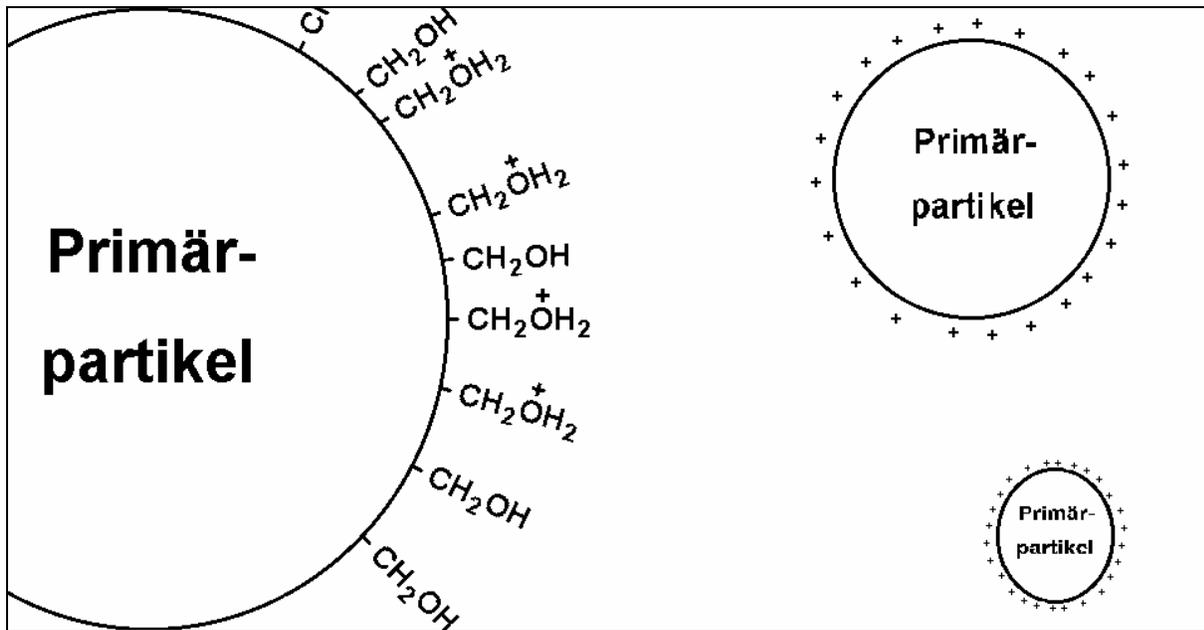


Abb. 4.34: Protonierte Hydroxymethylgruppen an der Oberfläche wachsender Primärpartikeln sorgen für elektrostatische Deagglomeration.

Die Deagglomeration könnte auch der Grund sein, weshalb bei genügend verdünnten RF_{ES} -Ansätzen μm -große und kugelförmige Primärpartikel entstehen können, die offenbar wachsen ohne sich gegenseitig zu beeinflussen.

4.3 Pyrolyse und Mikroporenbildung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden RF- und C-Aerogele vorgestellt, die unter Variation der Katalysatorart und -konzentration, sowie des Massenverhältnisses und der Gelierzeiten hergestellt worden sind. Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit die Herstellungsbedingungen die bei der Pyrolyse entstehenden Mikroporen und Mikrokristallite beeinflussen.

Zunächst wurde der Massenverlust während der Pyrolyse bestimmt (Abb. 4.35). Zur thermogravimetrischen Messung wurde eine Bähr STA501-Apparatur verwendet, in der die Probe auf 700°C erhitzt und mit einem Argonstrom von 0,12 l/min gespült wurde. Das hierbei verwendete Pyrolyseprogramm ergibt sich aus dem Vergleich der oberen und unteren Abszisse in Abbildung 4.35, und entspricht etwa dem Standardpyrolyseprogramm (Kap. 4.1.1, Abb. 4.1) mit der Abweichung, das die Pyrolyse auf maximal 700°C begrenzt wurde.

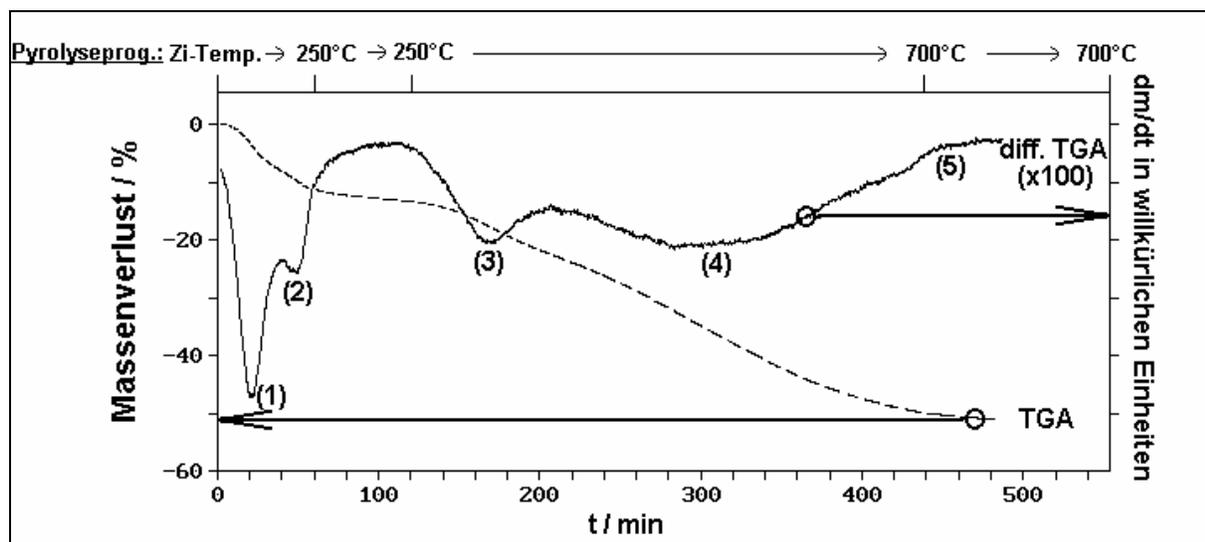


Abb. 4.35: Integraler Massenverlust ($100\% \cdot (m(t) - m(0))/m(0)$) als Funktion der Zeit (TGA) bei der Umwandlung eines ameisensäure katalysierten $RF_{AS300/55}$ -Aerogels in ein C_{AS} -Aerogel (gestrichelte Kurve). Die durchgezogene Kurve zeigt den differentiellen Massenverlust, d.h. $d[m(t)/m(0)]/dt$. In der oberen Leiste sind die Temperaturbereiche angegeben.

Die in Abb. 4.35 dargestellte TGA-Messung eines ameisensäure katalysierten $RF_{AS300/55}$ -Aerogels ist typisch für RF-Aerogele, die unter verschiedenen Bedingungen (Katalysatorart, Beschaffenheit, R/C- und Massenverhältnis) hergestellt wurden.

Die differentielle TGA ist ein Maß für den „Massenabfluß“ (durchgezogene Kurve in Abb. 4.35). Er ist beim Aufheizen auf 250°C am größten und wird in diesem Temperaturbereich durch die Desorption adsorbierter Gase und Wasserdampf verursacht. Das Ausmaß der entsprechenden Peaks (1) und (2) wird dabei durch die spezifische Oberfläche und das Permeationsverhalten des RF-Aerogels beeinflusst.

Im einstündigen Halteschritt bei 250°C sinkt der „Massenabfluß“ nahezu auf Null – das RF-Aerogel ist offenbar bei 250°C beständig und die Desorption ist beendet. Bei der darauffolgenden Temperaturerhöhung nimmt der Massenabfluß wieder zu (Peak (3)). RF-

Aerogele die vorzeitig (bei etwa 300°C) dem Ofen entnommen wurden zeigen bereits eine starke Abdunkelung, so daß angenommen werden kann, daß bei Temperaturen von rund 300°C die Abspaltung chemischer Gruppen im Polymernetz, d.h. die Pyrolyse, beginnt. Wie IR-optische Messungen nahelegen, handelt es sich bei der thermisch instabilsten Gruppe um die Methylenethergruppe [Kuhn `98, Brandt `98].

Nach einer leichten Abschwächung nimmt der „Massenabfluß“ mit weiter steigender Temperatur bei rund 500°C wieder zu (Peak (4)). Beim Erreichen von 700°C und etwa 5,5 h nach dem Überschreiten der 250°C-Marke ist die Pyrolyse beendet (Markierung (5)). Der Massenverlust erreicht seinen Endwert von etwa 50% (gestrichelte Kurve).

Zur Messung des Massenverlusts wurden alle Aerogele vor und nach der Standardpyrolyse, unmittelbar nach dem Ausheizen und Evakuieren bzw. Argon-Spülen, gewogen. Aufgrund des unterschiedlichen Adsorptionsvermögens ergaben sich an einem Probenotyp Schwankungen von etwa 2%. Um dennoch zu möglichst präzisen Aussagen zu gelangen, wurden für unterschiedliche Katalysatorarten Mittelwerte und der Standardfehler berechnet. Das Ergebnis zeigt Tabelle 4.5.

Ansatz	RC_{NC} ≥ 50	RC_{ES} ≥ 5	RC_{ES} ≤ 0,3	RC_{AS} ≥ 5
Massenverlust / %	50,99	47,73	54,66	46,38
Standardfehler / %	0,25	0,64	1,47	1,22
Anzahl der gewogenen Proben	15	15	5	11

Tab. 4.5: Massenverlust bei der Umwandlung vom RF- zum C-Aerogel durch Pyrolyse gemäß dem in Kapitel 4.1.1 gegebenem Standardpyrolyseprogramm. Aufgrund der Schwankungen wurden Mittelwert und Standardfehler berechnet.

Wie in Kapitel 2.4 (Tab. 2.1) berechnet, läßt sich der pyrolytische Massenverlust mit dem Anzahlverhältnis der Methylen- und Methylenetherbrücken in Verbindung bringen. Mit etwa 51% Massenverlust, gibt es demnach bei den Na₂CO₃-katalysierten RF-Aerogelen ein ausgewogenes Verhältnis von Methylen- und Methylenether, wobei alle möglichen Positionen am aromatischen Ring (2-, 4- u. 6-Position) zur Brückenbindung genutzt werden.

Der geringere Massenverlust von etwa 48% bzw. 46% bei den essig- und ameisensäure katalysierten Proben mit R/C ≥ 5 deutet dagegen auf einen höheren Anteil an Methylengruppen hin. In der Tat legt der Reaktionsmechanismus der sauren Katalyse die bevorzugte Bildung von Methylengruppen nahe (Kapitel 2.1.2) [Gardziella `00]. Ein Verschwinden der Methylenethergruppe durch saure Katalyse wurde IR-spektroskopisch jedoch nicht beobachtet (Kap. 5.2.2).

Die stark essigsäure katalysierten Ansätze mit R/C_{ES} ≤ 0,3 zeigen einen unerwartet hohen pyrolytischen Massenverlust von etwa 55%. Ursache hierfür könnte ein gehäuftes Auftreten von Resorcinylmethylacetat sein (Kap. 5.2.2). Es sollte bei der Pyrolyse vollständig verschwinden und aufgrund seiner großen Masse einen hohen Massenverlust bewirken.

Als weitere Ursache für verstärkte pyrolytische Massenverluste kommt Abbrand in Frage, wie er durch Freisetzung von Kohlendioxid sowie Sauerstoff und das Vorhandensein von Metallpartikeln gefördert wird [Bonsal `88]. Bei den carbonsauer katalysierten Aerogelen läßt sich das Vorhandensein von Metallpartikeln ausschließen. Dies bestätigt auch der Abbrand bei ca. 650°C in Luft, der bei den Na₂CO₃-katalysierten Aerogelen deutlich Restasche zurückläßt, während die RF_{ES}-Aerogele praktisch vollständig verbrennen.

Bei bereits offenen Mikroporen, äußert sich Abbrand im allgemeinen in einer Verkleinerung der spezifischen Mikroporenoberfläche und einer Vergrößerung des Mikroporendurchmessers. Ist ein Großteil der Mikroporen geschlossen, so kann der Abbrand die Mikroporen öffnen und eine Vergrößerung der sorptionstechnisch zugänglichen Mikroporenoberfläche bewirken.

Die Tabellen 4.6a und 4.6b geben einen Überblick über die spezifischen Mikroporenoberflächen, die spezifischen Mikroporenvolumina und die Mikroporengyrationsradien.

Neben den Daten bereits bekannter Proben, wurden die Mikroporendaten ameisensäure katalysierter C_{AS}-Aerogele hinzugefügt (Tab. 4.6b). Trotz unterschiedlichster Herstellungsbedingungen und Dichten zeigen alle Proben einen - im Rahmen des Fehlers von etwa 15% - weitgehend einheitlichen Gyrationsradius von rund 0,5 nm. Lediglich bei den stärker saure katalysierten C-Aerogelen (C_{AS} und C_{ES} mit $R/C_{ES} \leq 0,3$) deutet sich eine leichte Mikroporenvergrößerung an, die möglicherweise auf die Bildung von Resorcinylmethylacetat und den damit vergrößerten mittleren Abstand zwischen den aromatischen Ringen im entsprechenden RF-Aerogel zurückzuführen ist.

Während die mit den verschiedenen Meßmethoden ermittelten Gyrationsradien ein recht einheitliches Bild ergeben, gibt es beim spezifischen Mikroporenvolumen je nach Gasart und Temperatur bei den entsprechenden Sorptionsmessungen, große Unterschiede. Aufgrund seiner geringen Größe und Stäbchenform besitzt das CO₂-Molekül die größte Mikroporenzugänglichkeit und detektiert bei den entsprechenden Sorptionsmessungen bei 0°C mit rund 0,25 ccm/g fast das rechnerisch gesamte Mikroporenvolumen von etwa 0,29 ccm/g (Kapitel 4.1.3). Eine Ausnahme bilden die beiden ameisensäure katalysierten C-Aerogele C_{AS}1300/55 und C_{AS}300/55. Bei der Probe C_{AS}300/55 liegt der Grund in einer zumindest teilweise geschlossenenporigen Mesoporenstruktur. Dagegen ist die Ursache der geringen CO₂-Sorptions bei der Probe C_{AS}1300/55 nicht klar. Möglicherweise sind klumpenförmige und vermutlich hochdichte Bereiche, die im REM beobachtet werden können, der Grund, denn auch die hochdichten Proben C_{ES}0,13/23, C_{ES}0,3/25 und C_{ES}0,3/35 zeigen kein Adsorptionsvermögen (k.A.) für CO₂ bei 0°C (Tab. 4.6a).

Wie aus Gründen der thermischen Energieverteilung zu erwarten ist, zeigt sich im Vergleich der N₂-Sorptions bei 77K und 273K ein stärkeres Adsorptionsvermögen bei 77K. Eine Ausnahme bilden C-Aerogele C_{NC}1300/25, C_{ES}5/25 und C_{ES}5/35. Sie bestehen aus µm-großen Primärpartikeln mit entsprechend tiefen Mikroporen, so daß der Sorptionsprozeß durch Diffusion begleitet wird, welche durch höhere Temperaturen gefördert wird.

Probe	spez. Mikroporen- oberfläche / m ² /g ⁻¹ und spez. Mikroporenvolumen / ccm/g aus N ₂ -Sorp. bei 77K (BET und t-plot)		spezifisches Mikro- porenvolumen / ccm/g u. Gyration- radius/nm aus CO ₂ - Adsorption bei 0°C (DR)	spezifisches Mikro- porenvolumen / ccm/g u. Gyration- radius/nm aus N ₂ - Adsorption bei 0°C (DR)	Gyration- radius / nm aus SAXS (Guinier)		
00/25	-	-	0,25	0,50	-	-	-
00/45	458	0,22	-	-	-	-	0,48
C_{NC}							
100/40	275	0,17	-	-	-	-	0,52
100/50	310	0,17	-	-	-	-	0,59
300/25	305	0,11	-	-	-	-	0,50
300/40	312	0,13	-	-	-	-	0,50
300/50	320	0,14	-	-	-	-	0,51
700/10	400	0,17	-	-	-	-	0,49
700/35	414	0,17	-	-	-	-	0,53
700/50	343	0,15	-	-	-	-	0,54
700/60	355	0,14	-	-	-	-	0,51
1300/25	554	0,27	-	-	0,29	0,48	-
1300/30	453	0,20	-	-	-	-	0,51
1300/60	331	0,18	-	-	-	-	0,50
5000/45	427	0,18	-	-	0,04	0,50	0,49
C_{ES}							
1300/35	415	0,21	0,26	0,50	0,06	0,52	0,45
1300/45	405	0,18	0,24	0,51	-	-	0,60
1300/55	425	0,18	0,22	0,49	0,06	0,51	0,56
5/25	k.A.	k.A.	0,25	0,50	0,06	0,52	0,50
5/35	k.A.	k.A.	0,26	0,51	0,11	0,54	0,52
5/45	300	0,13	0,21	0,50	-	-	0,58
5/45 (1/1/1)	425	0,18	-	-	-	-	-
5/45 (1/1/0)	320	0,14	-	-	-	-	-
5/45 (2/0/1)	310	0,14	-	-	0,10	0,53	-
5/45 (2/0/0)	k.A.	k.A.	< 0,1	< 0,66	k.A.	k.A.	-
5/45 Sprührtr.	500	-	0,27	0,50	-	-	-
5/55	485	0,2	0,25	0,50	0,06	0,51	0,56
0,3/15	400	0,17	0,26	0,50	-	-	0,51
0,3/25	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	-	-	0,56
0,3/35	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	-	-	0,59
0,13/10	315	0,14	0,23	0,51	-	-	0,51
0,13/15	325	0,16	-	-	-	-	0,51
0,13/23	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	-	-	0,59

Tab. 4.6a: Mikroporendaten für gemäß dem in Abb. 4.1 dargestellten Pyrolyseprogramm pyrolysierte C-Aerogele. Der Gyrationradius und das spezifische Mikroporenvolumen wurden mit verschiedenen Meß- und Auswertemethoden bestimmt. Zur leichteren Vergleichbarkeit wurden die Spalten für das spezifische Mikroporenvolumen grau unterlegt. (DR bedeutet Auswertung mit der Formel von Dubinin-Radushkevich. (Kapitel 3.1.4)).

Probe	spez. Mikroporen- oberfläche / m ² /g ⁻¹ und spez. Mikroporenvolumen / ccm/g aus N ₂ -Sorp. bei 77K (BET und t-plot)	spezifisches Mikro- porenvolumen / ccm/g u. Gyration- radius/nm aus CO ₂ - Adsorption bei 0°C (DR)	spezifisches Mikro- porenvolumen / ccm/g u. Gyration- radius/nm aus N ₂ - Adsorption bei 0°C (DR)	Gyration- radius / nm aus SAXS (Guinier)			
C_{AS}							
1300/35	-	-	-	0,04	0,49	0,47	
1300/45	290	0,13	-	-	-	0,65	
1300/55	330	0,15	0,03	0,58	-	0,59	
300/35	k.A.	k.A.	-	-	-	0,46	
300/45	270	0,12	-	-	-	0,61	
300/55	-	-	0,09	0,65	k.A.	k.A.	0,52
5/35	k.A.	k.A.	0,26	0,50	0,10	0,53	0,49
5/45	-	-	0,23	0,63	k.A.	k.A.	0,52
5/55	320	0,14	0,23	0,52	-	-	0,61

Tab. 4.6b: Mikroporendaten für ameisensäure katalysierte C-Aerogele (Fortsetzung der Tab. 4.6a).

Die in Tab. 4.6 gegebene spezifische Mikroporenoberfläche ist in grober Näherung proportional dem spezifischen Mikroporenvolumen bei N₂-Sorption (77K). Tatsächlich zeigt eine statistische Betrachtung der Daten von 29 C-Aerogelen ein deutlich geringere relative Standardabweichung für den Quotienten aus spezifischer Mikroporenoberfläche und spezifischem Mikroporenvolumen im Vergleich zur spezifischen Mikroporenoberfläche (Tab. 4.7).

	spez. Mikroporenoberfläche	spez. Mikroporenoberfl./spez. Mikroporenvolumen
Mittelwert	365 m ² /g	0,00224 m ⁻¹
rel. Standardabweichung	19,3 %	10,2 %

Tab. 4.7: Mittelwert und relative Standardabweichung der spezifischen Mikroporen-oberflächen sowie der Quotienten aus spezifischer Mikroporenoberfläche und spezifischem Mikroporenvolumen, errechnet aus den Daten von 29 C-Aerogelen in Tab. 4.6.

Für N₂-Sorption bei 77K liegt die zugängliche spezifische Mikroporenoberfläche allgemein bei rund 300 bis 400 m²/g. Da das ermittelte spezifische Mikroporenvolumen ein Maß für die Zugänglichkeit ist, läßt sich die maximale gaszugängliche spezifische Mikroporenoberfläche für nicht-aktivierte C-Aerogele aus dem in Kapitel 4.1.3 errechneten Mikroporenvolumen zu etwa 600 m²/g angeben.

Die Mikroporen sind die Zwischenräumen graphitischer Mikrokristallite, deren Ausdehnung in Richtung der Netzebenen (l_c) an einigen C-Aerogelen mit Hilfe von XRD-Messungen bestimmt wurde (Abb. 4.36).

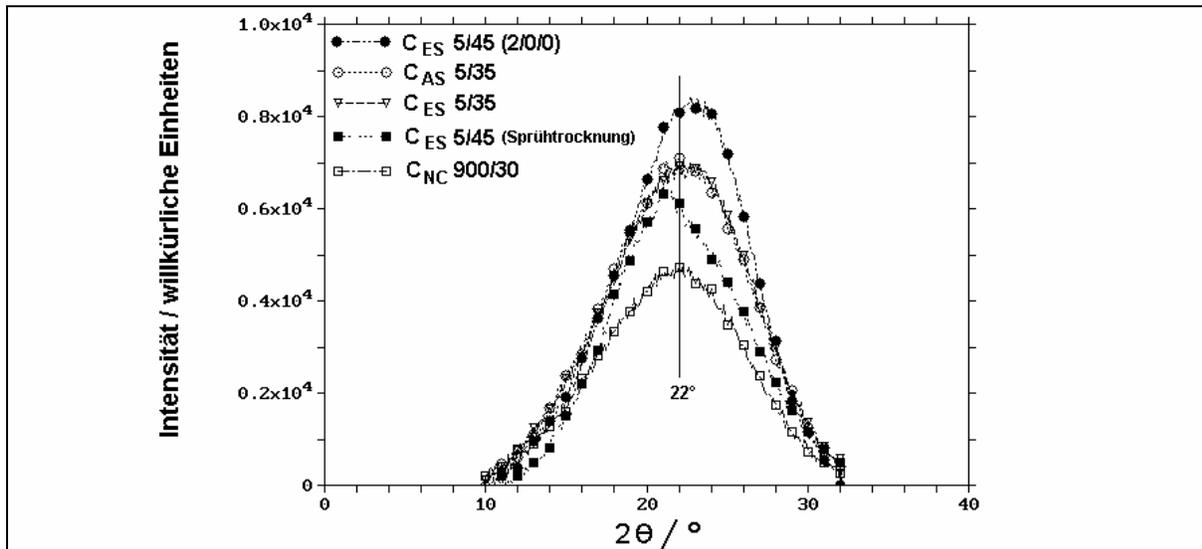


Abb. 4.36: XRD-Messungen basischer und saurer C-Aerogele, sowie der C_{ES} 5/45-Sprühtrocknung (Kapitel 5.2) und der Gelierzeitvariation C_{ES}5/45 (2/0/0) (Kapitel 4.2).

Während die gewöhnlich hergestellten sauren und basischen C-Aerogele C_{AS} 5/35, C_{ES} 5/35 und C_{NC} 900/30 einheitlich ein Intensitätsmaximum bei 22° zeigen, liegt das Maximum der C_{ES}5/45-Sprühtrocknung bei weniger und das der Gelierzeitvariation C_{ES}5/45 (2/0/0) bei mehr als 22°. Eine quantitative Auswertung gemäß Formel 3.30 zeigt Tabelle 4.8.

Probe	C _{AS} 5/35	C _{ES} 5/35	C _{NC} 900/30	C _{ES} 5/45 (Sprühtrocknung)	C _{ES} 5/45 (2/0/0)
l_c / nm	0,75	0,73	0,72	0,89	0,84

Tab. 4.8: Mikrokristallitgröße l_c in Richtung der graphitischen Netzebenen (interplanar) gemäß einer Auswertung der XRD-Kurven in Abbildung 4.36 mit Formel 3.30.

Die Größe der Mikrokristallite l_c der Proben C_{AS} 5/35, C_{ES} 5/35 und C_{NC} 900/30 entspricht mit rund 0,75 nm dem Wert, der auch in vorangegangenen Arbeiten an basisch katalysierten C-Aerogelen, die mit gewöhnlichen Gelierzeiten und Pyrolysetemperaturen von 1050°C hergestellt wurden, mittels XRD bestimmt wurde [Petricevic `00]. Dagegen zeigt die schmelzfähige pyrolysierte Sprühtrocknung C_{ES} 5/45 (Kapitel 5.2) und die Gelierzeitvariation C_{ES} 5/45 (2/0/0) deutlich größere Mikrokristallite. Beiden Proben ist gemeinsam, daß sie essigsauer katalysiert und mit deutlich verringerter Gelierzeit hergestellt wurden. Es ist somit anzunehmen, daß der Gelierprozeß zum Zeitpunkt der Trocknung noch nicht vollständig abgeschlossen war und somit die Anzahl gebildeter Methylen- und Methylenethergruppen noch vergleichsweise gering war. Da die aromatischen Ringe somit aufgrund der geringeren Anzahl an Bindungsarmen weniger am Zusammenrücken gehindert werden, ist die Bildung größerer Mikrokristallite denkbar. Durch die essigsaurer Katalyse könnte zusätzlich noch die Absättigung der Hydroxymethyl-Gruppen durch Veresterung und der damit verbundene verringerte Vernetzungsgrad innerhalb des Polymergerüsts eine Rolle spielen (Kapitel 5.2.2).

Zur Bestimmung der Dichte des aus den Mikrokristalliten gebildeten Kohlenstoffgerüsts (Skelettdichte) wurden am ISC Würzburg Helium-Pyknometriemessungen mit einem konventionellen Quantachrome Ultrapycnometer 1000 durchgeführt. Dazu wurde die bei 230°C ausgeheizte Probe in eine evakuierte Kammer mit gegebenem Volumen gebracht. Anschließend wurde in die Kammer eine genau bekannte He-Menge gelassen. Aus dem sich einstellenden Druck und dem Kammervolumen läßt sich das Volumen des Kohlenstoffskeletts bestimmen und damit durch weitere Wägung die Skelettdichte. Dabei können Fehler durch Sorption aufgrund der geringen Wechselwirkung des He-Atoms vernachlässigt werden. Weiterhin ist aufgrund der geringen Größe des He-Atoms eine maximale Gaszugänglichkeit zu erwarten. Die Ergebnisse der He-Pyknometrie-Messungen zeigt Tabelle 4.9.

Probe(n)	C _{ES} 5/35	C _{ES} 5/55	C _{ES} 0,13/15	C _{AS} 5/55	C _{AS} 5/35
Skelettdichte kg/m ³	2079	2050	2060	2038	1797

Tab. 4.9: Mittels He-Pyknometrie bestimmte Skelettdichten.

Die an den sauer katalysierten C-Aerogelen ermittelte Skelettdichte von rund 2050 kg/m³ ist typisch für C-Aerogele, die bei rund 1000°C pyrolysiert wurden [Reichenauer '95]. In der gemessenen Probenreihe liegt einzig der Wert der Probe C_{AS} 5/35 mit etwa 1800 kg/m³ deutlich tiefer als der Durchschnitt. Da die Mikrokristallitgröße von C_{AS}5/35 gemäß Tabelle 4.8 nicht ungewöhnlich ist, ist zu vermuten, daß bei C_{AS} 5/35 ein geringerer Ordnungsgrad der Mikrokristallite vorliegt, oder daß vermehrt auch für He unzugängliche Mikroporen vorliegen. Letzteres kann einerseits durch den vermutlich erhöhten Anteil an Methylenbrücken im RF_{AS} 5/35-Aerogel und andererseits durch die µm-großen Primärpartikel mit einer sehr „tiefen“ Mikroporenstruktur begründet werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich bei der durch die Pyrolyse gebildeten Mikrostruktur kaum Unterschiede zwischen den verschiedenen hergestellten basisch und sauer katalysierten C-Aerogele finden lassen. Sowohl die TGA-, SAXS-, XRD- und He-Pyknometrie-Messungen ergeben ein weitgehend einheitliches Bild. Lediglich die Sprühtrocknung C_{ES}-5/45 und die Gelierzeitvariation C_{ES}-5/45 (2/0/0) zeigen leicht vergrößerte Mikrokristallite. Eine Begründung für die beim C_{AS}-5/35-Aerogel stark verringerte Skelettdichte kann im Augenblick nicht eindeutig gegeben werden.

Während sich jedoch bei den C-Aerogelen, die aus Na₂CO₃-katalysierten RF-Aerogelen gewonnen wurden ein einheitlicher Massenverlust von rund 51% ergab, zeigten die essigsauer katalysierten Aerogele je nach Katalysatormenge einen kleineren bzw. größeren Massenverlust als 51%, der mit einer erhöhten Anzahl an Methylen-Brücken bzw. dem Auftreten von Resorcinylmethylacetat erklärt werden mag (Kapitel 5.2.2).

Die durch Sorptionsmessungen ermittelte spezifische Mikroporenoberfläche liegt bei rund 300 – 400 m²/g und korreliert offenbar mit dem spezifischen Mikroporenvolumen, welches ein Maß für die Gaszugänglichkeit darstellt. Da mehrere verschiedene Proben in der gleichen Kammer pyrolysiert wurden, lassen sich die Unterschiede in der Gaszugänglichkeit, die durch das Auftreten von abbrandfördernden Gasen verursacht werden könnten, nicht feststellen

5 RF-Pulver und Thermoplastizität

5.1 Fällungen

Abbildung 5.1 zeigt USAXS-Aufnahmen von drei Na_2CO_3 -katalysierten Proben im Fällungsbereich (vgl. Abb. 4.2).

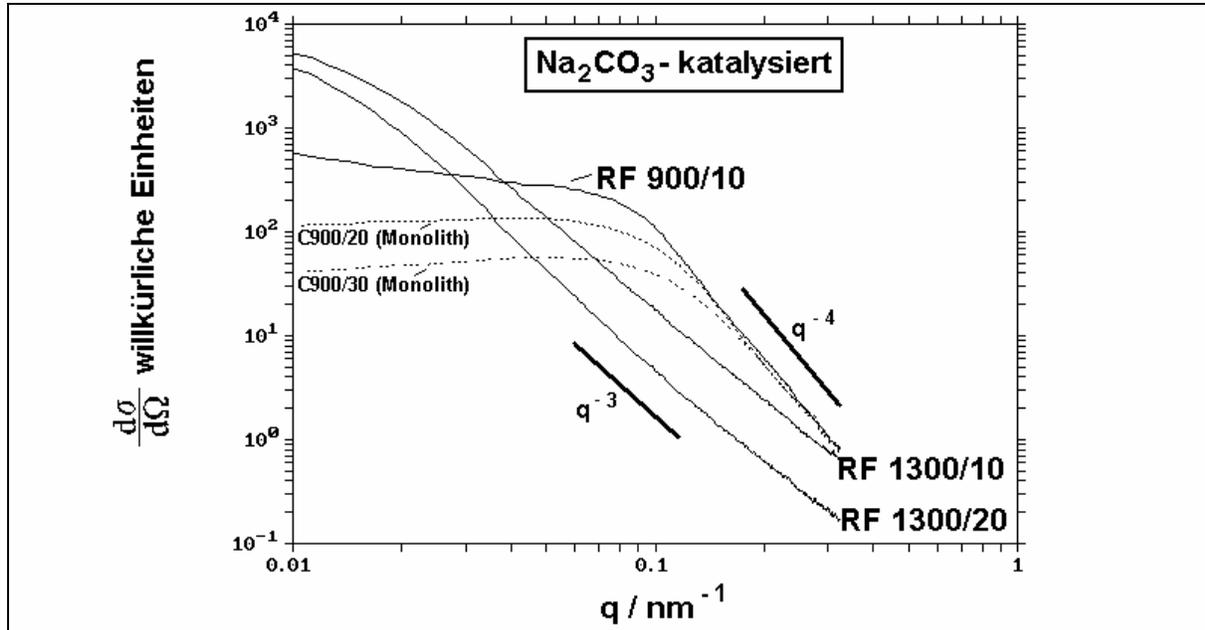


Abb. 5.1: Nicht-normierte USAXS-Streuintensitäten an getrockneten RF_{NC} -Fällungen (RF1300/10, RF1300/20 und RF900/10). Zum Vergleich sind die Streukurven von monolithischen C-Aerogelen mit $R/C_{\text{NC}} = 900$ aufgetragen (C900/20 und C900/30).

Bei den beiden Fällungen mit $R/C_{\text{NC}} = 1300$ deutet sich bei $0,01 \text{ nm}^{-1}$ ein Plateau an, das einer Partikelgröße von rund 100 nm entspricht, die auch bei der monolithischen Probe $\text{C}_{\text{NC}}1300/25$ ermittelt wurde. Außergewöhnlich ist bei den $\text{RF}_{\text{NC}}1300/x$ -Fällungen jedoch der q^{-3} -Abfall bis mindestens $q = 0,3 \text{ nm}^{-1}$, der eine sehr breite Verteilung der Partikel- und Porengrößen bis hinunter zu Strukturen von 3 nm , nahelegt.

Allgemein läßt sich aus den Messungen schließen, daß sich die Gesetzmäßigkeiten des strukturellen Einflusses von Massen- und R/C -Verhältnis der Monolithe in den Fällungsbereich fortsetzen lassen, denn auch im Fällungsbereich werden bei kleineren R/C_{NC} -Verhältnisse kleinere Strukturen gebildet, was in Abbildung 5.1 durch den ausgeprägten und zu größeren Streuvektoren verschobenen Guinier-Bereich der $\text{RF}_{\text{NC}} 900/10$ im Vergleich zu den $\text{RF}_{\text{NC}}1300/x$ -Proben ersichtlich ist.

Der Guinier-Fit liefert für die Fällung $\text{RF}_{\text{NC}} 900/10$ einen sphärisch korrigierten Gyrationdurchmesser von 52 nm . Berücksichtigt man die Schrumpfung durch Pyrolyse von etwa 20% , so fällt der sphärisch korrigierte Gyrationdurchmesser der bei steigenden Massenverhältnis entstehenden C-Aerogel-Monolithe $\text{C}_{\text{NC}}900/20$ und $\text{C}_{\text{NC}}900/30$ mit 41 bzw. 34 nm etwa gleich groß aus. Der Vergleich mit den Primärpartikeldurchmessern ähnlich hergestellter Proben, wie z.B. $\text{C}_{\text{NC}}700/20$ und $\text{C}_{\text{NC}}1300/25$, läßt den Schluß zu, daß es sich bei den für die Proben mit $R/C_{\text{NC}} = 900$ ermittelten sphärisch korrigierten Gyrationdurchmessern um den Primärpartikeldurchmesser handelt.

Beim Trocknen verkleben die Teilchen der RF-Fällungen und bilden eine Art „Kuchen“, der sich zu Pulver zerreiben läßt. Da Pulver eine große technische Bedeutung haben und der Prozeß des Ausgelierens und Zermahlens einen erheblichen zeitlichen und technischen Aufwand darstellt, soll im folgenden Kapitel die Methode des Sprühtrocknens zur direkten Herstellung von Pulvern aus dem RF-Sol vorgestellt werden.

5.2 Sprühtrocknung von RF-Solen

Zur vereinfachten Herstellung von RF-Aerogel-Pulvern ohne die Notwendigkeit eines Mahlprozesses, wurden einige essigsauer und basisch katalysierte RF-Sol-Ansätze vor der Gelierung sprühgetrocknet.

5.2.1 Funktionsweise des Sprühtrockners „Büchi 190“

Abbildung 5.2 zeigt schematisch den Aufbau des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Sprühtrockners „Spray Dryer 190“ der Firma Büchi. Er funktioniert nach dem Gleichstromprinzip, d.h. die Düsenversprühung und der Trocknungsluftstrom verlaufen in die gleiche Richtung.

Zur Einleitung des Trocknungsprozesses wird das Sol von einer Rollenpumpe in Richtung Sprühdüse befördert. Die Verwendung eines flexiblen Schlauchs mit variablem Volumen gestattet einen Rückstau des zu trocknenden Sols vor der Sprühdüse (vgl. Abb. 5.2). Sobald der sich auf- und abbewegende Stempel der Sprühdüse seine oberste Position erreicht hat, gelangt das Sol in die gekühlte Kammer der Sprühdüse und wird durch die Abwärtsbewegung des Stempels durch die dünne Öffnung an der Unterseite der Sprühdüse gedrückt. Durch die hohe Geschwindigkeit beim Austritt aus der Düse wird das Sol beim Eintritt in die Trockenkammer zerstäubt. Die Nadel an der Unterseite des Stempels sorgt dafür, daß fest gewordene Bestandteile des Sols in der Düsenöffnung entfernt werden.

Nach dem Eintritt in Trockenkammer wird die „Sprühwolke“ von einem heißen Luftstrom der Temperatur $T_1 \approx 200^\circ\text{C}$ mitgerissen. Einige Partikeln kondensieren zu größeren und schwereren Partikeln. Sie können dem Luftstrom in den Querströmungsteil der Trockenkammer nicht folgen und fallen in einen Auffangbehälter (Fraktion 1). Die leichteren Teilchen gelangen durch die Querströmungseinrichtung, in der ein Temperaturfühler die Temperatur $T_2 \approx 100^\circ\text{C}$ mißt.

Da im darauffolgenden Zyklon durch eine obig installierte Absaugvorrichtung ein Sog nach oben erzeugt wird, werden die seitlich hereinströmenden Partikel aufgrund ihres Impulses und ihres Gewichts in eine fallende Spiralbahn gezwungen. Hierdurch soll die endgültige Trennung von Gas und Partikeln erfolgen. Letztere fallen in einen Auffangbehälter unterhalb des Zyklons (Fraktion 2).

Die Temperaturdifferenz zwischen T_1 am Lufteinlaß und T_2 im Querströmungsteil ist der wichtigste Parameter für den Erfolg der Sprühtrocknung. Direkt vorgegeben werden kann jedoch nur T_1 . Der Wert von T_2 ergibt sich aus T_1 und der am Aspirator eingestellten Luftströmung.

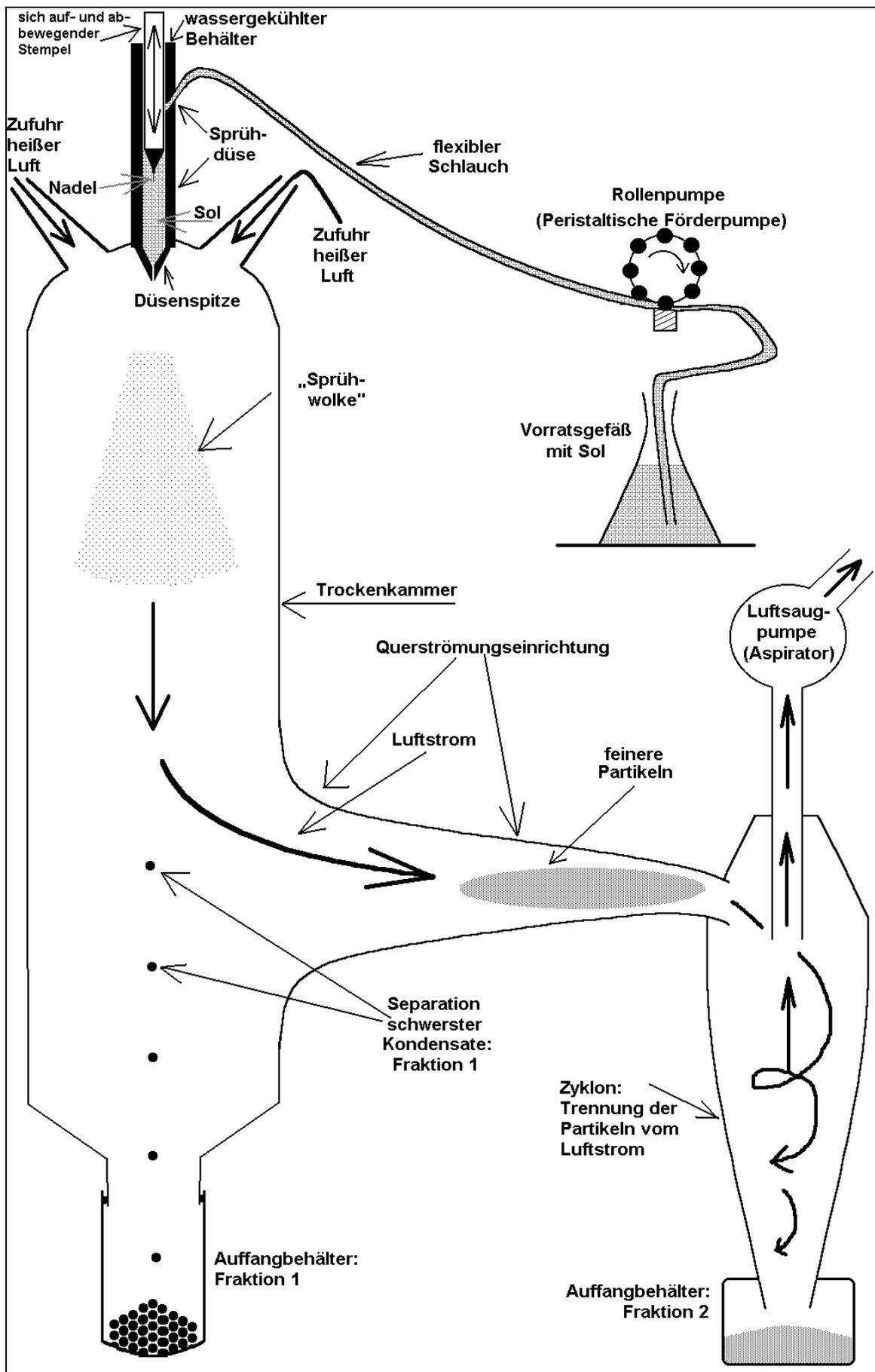


Abb. 5.2: Funktionsweise des Sprühtrockners „Büchi 190“ des ISC Würzburg.

5.2.2 Charakterisierung der sprühgetrockneten RF-Sole

Zur Sprühtrocknung wurden zwei Na_2CO_3 - und ein CH_3COOH -katalysierter RF-Ansatz hergestellt. Die Sprühtrocknung erfolgte nach einer Alterung von 1 bis 3 Tagen bei Zimmertemperatur, einige Stunden bevor erfahrungsgemäß die Gelierung einsetzt. Zum Zeitpunkt der Trocknung hatte sich aus den Lösungen bereits ein milchig-weißes Sol gebildet, was auf das Vorhandensein von kolloidalen Partikeln schließen läßt.

Die genauen Herstellungs- und Trocknungsbedingungen erfolgreich sprühgetrockneter Proben finden sich in Tab. 5.1.

Probe	$RF_{ES} 5/45$	$RF_{NC} 50/45$	$RF_{NC} 500/45$
Alterung vor der Trocknung	25 h	18 h	72 h
Lufttemperatur T_1	240 – 250 °C	170 – 190 °C	205 °C
Lufttemperatur T_2	rund 130 °C	rund 100 °C	rund 130 °C
Luftstrom/Aspiratoreinstellung	Stufe 6	Stufe 6	Stufe 1
Beschaffenheit Fraktion 1	Klumpchen/harzig	Klumpchen/harzig	flüssig
Beschaffenheit Fraktion 2	weißes Pulver	weißes Pulver	weißes Pulver

Tab. 5.1: Solalterungszeit und Herstellungsbedingungen erfolgreich getrockneter RF-Sole.

Alle drei in Tabelle 5.1 angeführten RF-Sole ergaben mit den entsprechenden Trocknungsparametern weiße und lockere Pulver, die sich in der Folgezeit mehr und mehr verdunkelten und sich in der typischen RF-Aerogelfarbe rot-orange verfärbten.

Das Sol $RF_{NC}500/45$ hat aufgrund seines geringen Katalysatorgehalts die längste Gelierzeit bei Zimmertemperatur und benötigte die höchste Trocknungstemperatur sowie die längste Verweilzeit im Trocknungsluftstrom, um zu einem Pulver getrocknet zu werden.

Trotz der unterschiedlichen Herstellungs- und Sprühparameter sind in den REM-Aufnahmen kaum Unterschiede zwischen den beiden basisch katalysierten Sprühtrocknungen zu erkennen. Beide Proben bestehen aus einigen μm -großen Kugeln, die zu Clustern von rund $100\mu\text{m}$ Ausdehnung agglomeriert sind (Abb. 5.3).

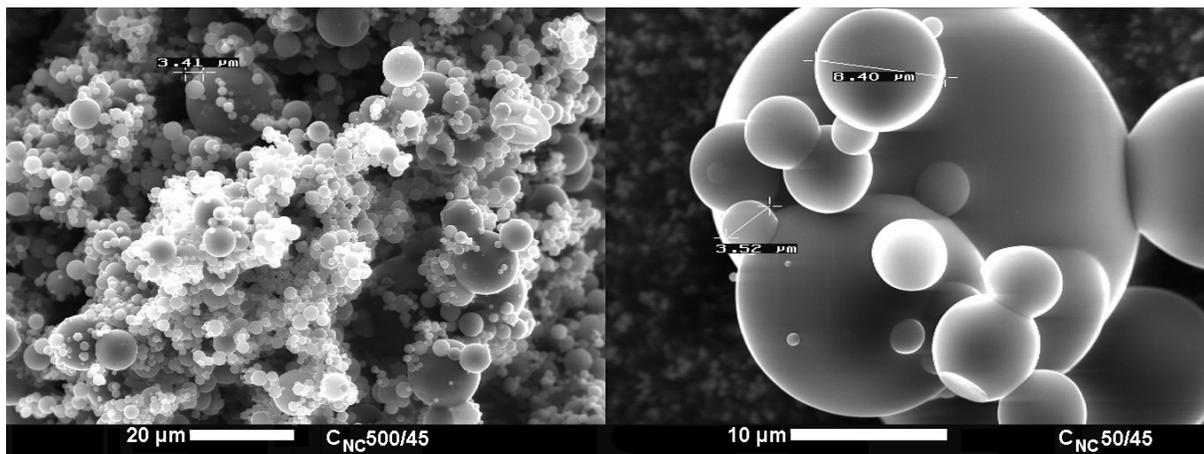


Abb. 5.3: REM-Aufnahmen der Na_3CO_3 -katalysierten und pyrolysierten Sprühtrocknungen (Fraktion 2) $C_{NC} 500/45$ (links) und $C_{NC} 50/45$ (rechts).

Die REM-Aufnahmen der essigsauer katalysierten Sprühtrocknung $RF_{ES}5/45$ haben ein etwas aufgelockerteres Erscheinungsbild. Viele der μm -großen Teilchen der $RF_{ES}5/45$ sind bei der Trocknung geplatzt. Dabei zeigt sich, daß die Kugeln hohl sind und eine Wandstärke von etwa 500 nm haben (Abb. 5.4).

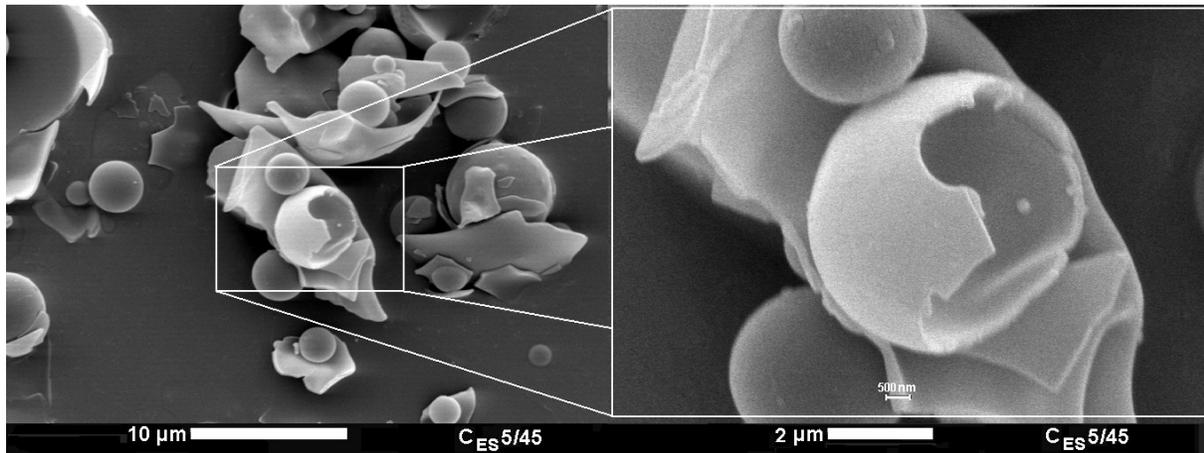


Abb. 5.4: REM-Aufnahmen der $RF_{ES}5/45$ -Sprühtrocknung.

Offenbar werden die Solteilchen oder versprühte Agglomerate beim Trocknen durch das verdampfende Lösungsmittel aufgebläht, wodurch sich auch der Größenunterschied zwischen Partikeln der Sprühtrocknung und den Primärpartikeln in den entsprechenden Aerogelen erklärt. Lichtoptische Mikroskopbeobachtungen zeigen weiterhin glasartiges und verharztes Erscheinungsbild der Agglomerate und Hohlkugeln und legen die Vermutung nahe, daß sich die kleineren Bläschen eines Agglomerates aus noch weichen Stellen einer noch unvollständig getrockneten großen Blase „herausgestülpt“ haben.

Zur genaueren Analyse der Teilchen und Clustergröße wurde an der $RF_{ES}5/45$ -Sprühtrocknung eine Partikelgrößenanalyse mit einem Partikelgrößenanalysator (Horiba LA-300) in der Abteilung für Experimentelle Zahnmedizin (Uni Würzburg), durchgeführt. Der Partikelgrößenanalysator LA-300 mißt die räumliche Intensitätsverteilung des an der dispergierten Probe elastisch gestreuten Laserlichts und errechnet die Partikelgrößenverteilung nach der Mie-Theorie [Horiba `00, Mie `08]. Abb. 5.5 stellt in dem Balkendiagramm die volumetrisch gewichtete Partikelgrößenverteilung der $RF_{ES}5/45$ -Sprühtrocknung dar.

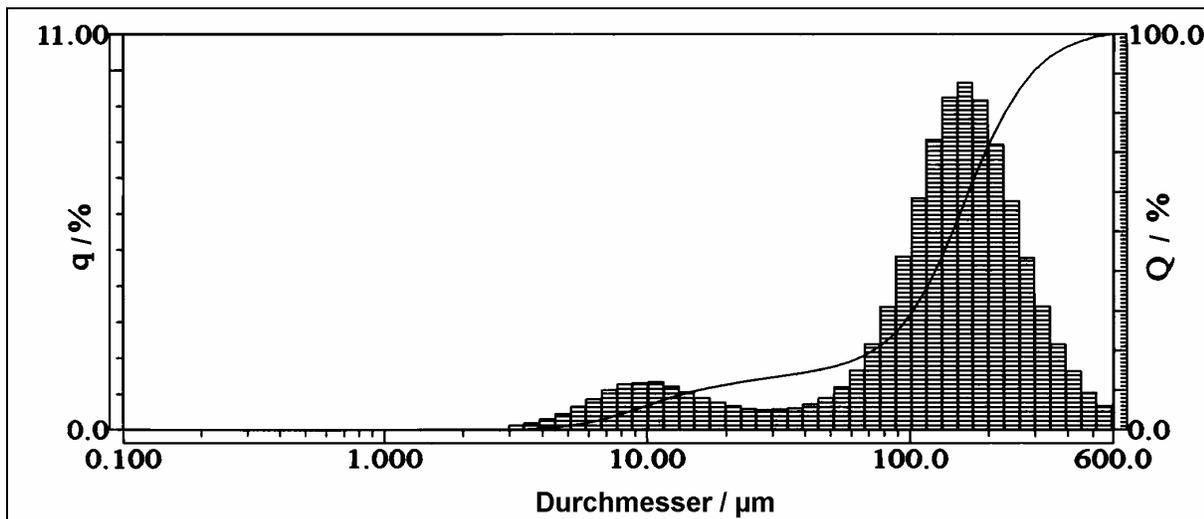


Abb. 5.5: Volumetrisch gewichtete Partikelgrößenverteilung der $RF_{ES}5/45$ -Sprühtrocknung. Die durchgezogene Linie gibt die integrale Verteilung wieder.

Deutlich erkennt man, daß neben der in den REM-Bildern gezeigten Hohlkugelgröße von rund $10\mu\text{m}$ auch Agglomerate mit einem Durchmesser von rund $150\mu\text{m}$ existieren. Aufgrund der volumetrischen Wichtung gehen größere Partikel verstärkt in die Verteilung ein, d.h. die in Abb. 5.5 angegebene Verteilung entspricht nicht der Partikelanzahl [Hofmann `03]. Man erkennt in Abb. 5.5 jedoch deutlich eine bimodale Verteilung, deren Peaks dem Hohlkugel- bzw. dem Clusterdurchmesser zugeordnet werden können.

Beim Zerstäuben sind einzelne Schwebeteilchen mit bloßem Auge zu erkennen. Wie die optischen Auflichtmikroskopaufnahmen in Abb. 5.6 zeigen, kann die Clustergröße der Sprühtrocknungen von $150\mu\text{m}$ (REM bzw. Mie-Streuung) mit der Korngröße der entsprechenden Pulver identifiziert werden.

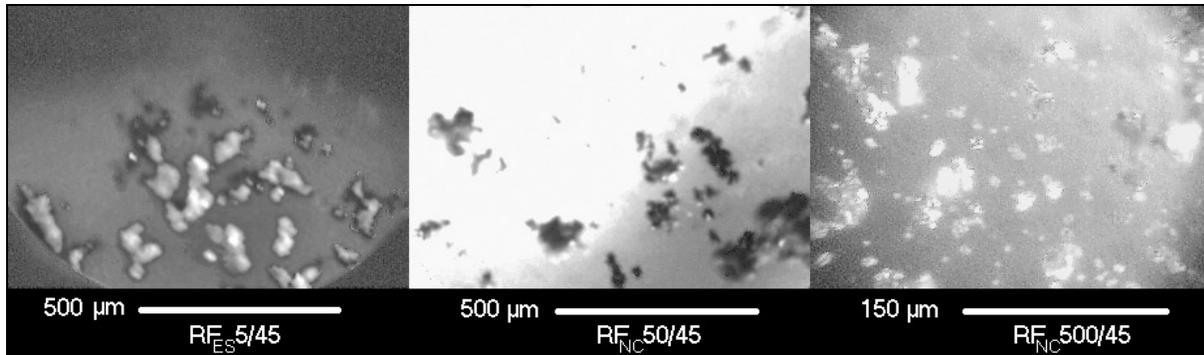


Abb. 5.6: Die lichtoptische Mikroskopaufnahmen von flächig verteilten Körnchen der RF-Sprühtrocknungen präsentieren Agglomerate mit Abmessungen von rund $100\mu\text{m}$. Teilweise sind auch lose Kugeln nahe der Auflösungsgrenze von einigen μm zu erkennen.

Zur Untersuchung von Strukturen $< 100\text{nm}$ wurden N_2 -Sorptions- und (U)SAXS-Messungen durchgeführt. Abbildung 5.7 stellt die USAXS/SAXS-Streuintensitäten für die Sprühtrocknungen RF/ C_{NC} 500/45 und RF/ C_{ES} 5/45 dar.

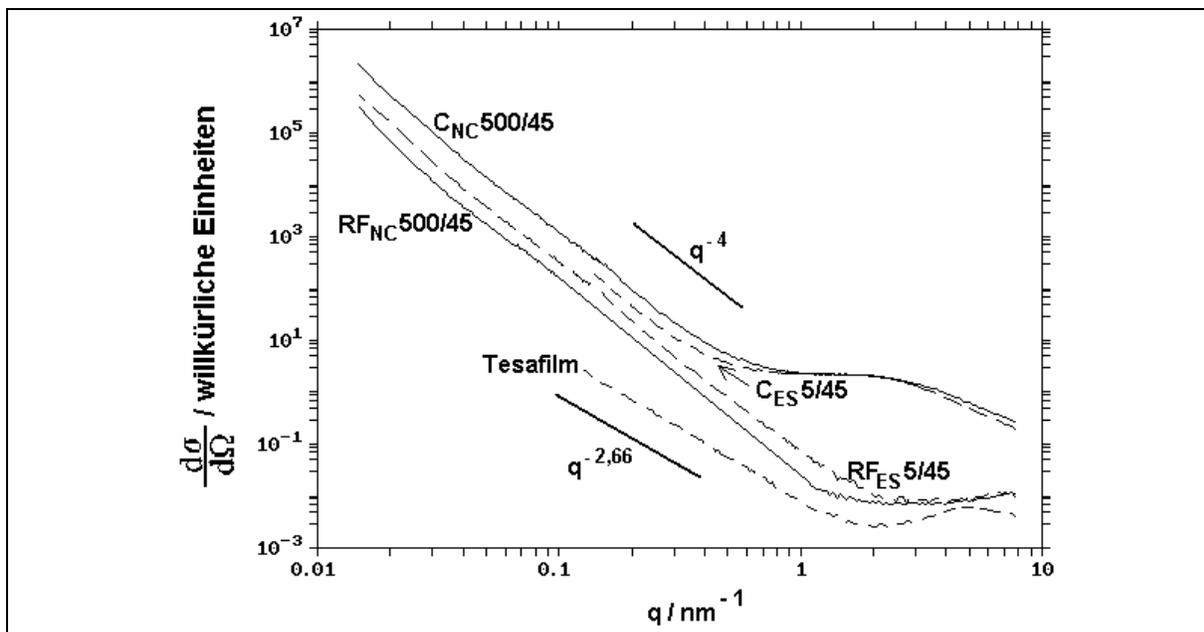


Abb. 5.7: USAXS/SAXS-Streuintensitäten einiger Sprühtrocknungen und des Tesafilm-Trägers als Funktion des Streuvektors.

Zur Aufnahme der (U)SAXS-Streuintensitäten wurden die Pulver vorder- und rückseitig von zwei Tesafilmstreifen eingehüllt. Die Messung zweier zusammengeklebter „leerer“ Tesastreifen zeigt für $0,01\text{nm}^{-1} < q < 2\text{nm}^{-1}$ einen Intensitätsabfall mit $q^{-2,66}$. Die Intensität ist in diesem Bereich jedoch sehr viel kleiner als die Streuintensität mit Probe, so daß der Streueffekt des Tesafilms hier vernachlässigt werden kann. Für $q > 2\text{nm}^{-1}$ macht sich die Polymerstruktur des Tesafilms durch steigende Streuung bemerkbar und bewirkt bei den in diesem Bereich schwach streuenden RF-Sprühtrocknungsmessungen ebenfalls einen Anstieg der Streuintensität. Bei den pyrolysierten Sprühtrocknungen ist für $q > 1\text{nm}^{-1}$ eine starke mikroporenbedingte Streuung zu finden.

Alle Sprühtrocknungen haben bei $0,01\text{nm}^{-1} < q < 0,5\text{nm}^{-1}$ einen q^{-4} -Intensitätsabfall, der von glatten Oberflächen und Strukturen $> 100\text{nm}$ verursacht wird. Mit SAXS und USAXS ist somit im Bereich von $2 - 100\text{nm}$ keine aerogelartige Unterstruktur der im REM beobachteten Sphären nachweisbar.

Die an den Na_2CO_3 -katalysierten RF- und C-Sprühtrocknungen durchgeführten N_2 -Sorptionmessungen bei 77K ließen keine Auswertung via BET und t-Plot zu. Nach einer kurzen Adsorptionsphase bei geringsten Drucken, gab es bei steigendem relativen Druck eine Abnahme des gemessenen adsorbierten Volumens, d.h. sie desorbierten mit steigendem Druck. Ein sicherer Grund für dieses Verhalten kann derzeit nicht gegeben werden. Es ist jedoch möglich, daß die Hohlkugeln geschlossen sind und bei Meßbeginn hineindiffundiertes Gas bei steigendem Druck wieder aus den Kugeln gedrückt wird und somit eine scheinbar negative Adsorption bewirkt.

Die Hohlkugeln der essigsauer katalysierten Sprühtrocknung sind dagegen, möglicherweise aufgrund der hohen Trocknungstemperaturen häufig zu Schalen und Bruchstücken zerborsten und die N_2 -Sorptionkurve bei 77K ist eine typische Typ II-Isotherme eines makroporösen Materials mit einer starken Wechselwirkung zwischen Gasteilchen und Materialoberfläche (Abb. 5.8).

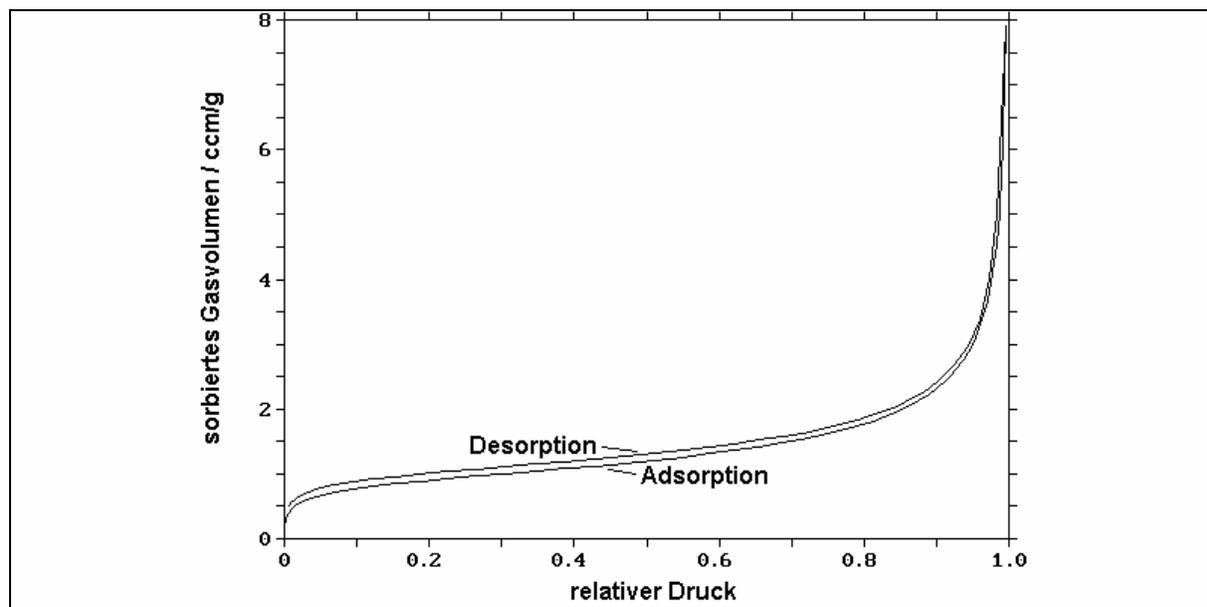


Abb. 5.8: N_2 -Adsorption und -Desorption der $\text{RF}_{\text{ES}5/45}$ -Sprühtrocknung bei 77K .

Die Auswertung der Adsorptionskurve mit BET und t-Plot ergibt eine spezifische Mikroporenoberfläche von $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine spezifische Meso- und Makroporenoberfläche von $2,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die spezifische Gesamtoberfläche (Innen und Außen) $S/m_{\text{Sphäre}}$ von glatten Hohlkugeln mit einem Außenradius R_a und einem Innenradius R_i sowie einer Dichte ρ des Wandmaterials ergibt sich zu:

$$S/m_{\text{Sphäre}} = \frac{3 (R_a^2 + R_i^2)}{\rho (R_a^3 - R_i^3)} \quad (5.1)$$

Eine Auftragung der so errechneten spezifischen Gesamtoberfläche als Funktion des Außenradius und für verschiedene Wanddicken präsentiert Abbildung 5.9.

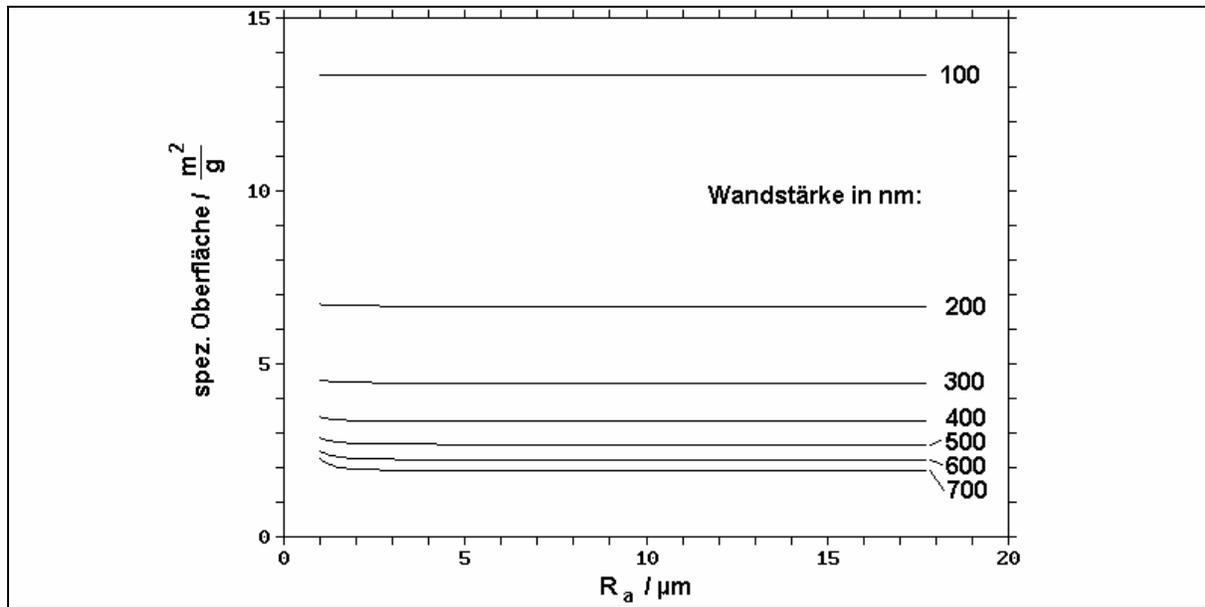


Abb. 5.9: Spezifische Oberfläche als Funktion von R_a für verschiedene Wandstärken und für $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$ gemäß Formel 5.1. Für Wandstärken die etwa 50% kleiner als R_a sind, ist die spezifische Oberfläche praktisch nur eine Funktion der Wandstärke.

Ausgehend von einer gewöhnlichen RF-Skelettdichte von etwa 1500 kg/m^3 , erhält man gemäß Abb. 5.9 die mittels N_2 -Sorptions festgestellte spezifische Oberfläche von $2,2 \text{ m}^2/\text{g}$ für eine Wandstärke von etwa 700 nm. Dies entspricht etwa den im REM beobachteten Wandstärken bei der Sprühtrocknung RF_{ES} 5/45 (Abb. 5.4). Somit zeigt auch die Sorptionsmessung, daß die Sphären glatt sind und keine aerogelartige Unterstruktur aufweisen.

Die RF-Sprühtrocknungen wurden gemäß dem in Abb. 4.1 dargestellten Temperaturprofil im Argonstrom von 0,2 l/min pyrolysiert. Während die Morphologie der basisch katalysierten Proben durch die Pyrolyse nicht verändert wurde, zeigten die essigsauer katalysierten Sphären deutliche Deformationen und gezogene Fäden, d.h. Erscheinungen die auf ein teilweises Schmelzen zurückgeführt werden können (Abb. 5.10).

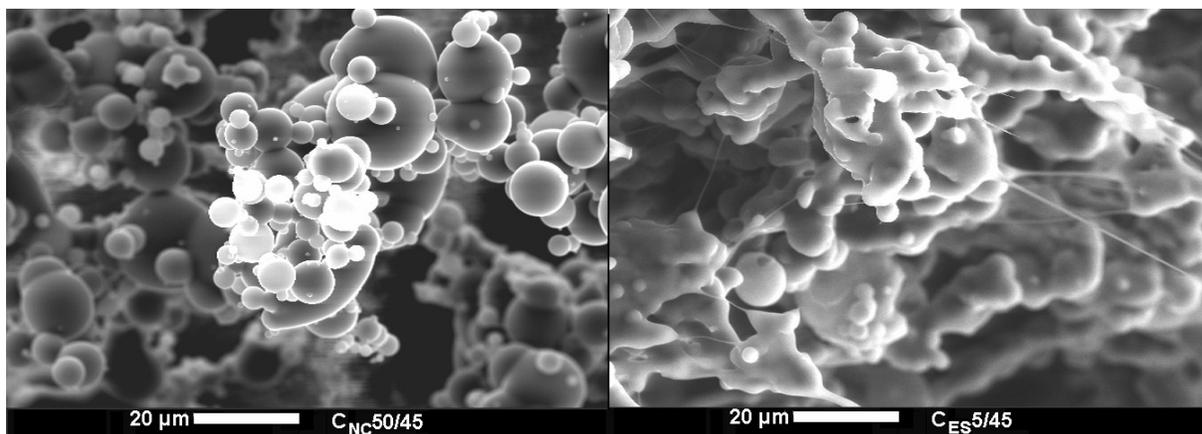


Abb. 5.10: *Pyrolysierte basisch (links) und essigsauer katalysierte (rechts) Sprühtrocknung. Im rechten Bild sind deutliche Schmelzspuren zu erkennen.*

Zur ungefähren Bestimmung der Schmelztemperatur wurden einige RF_{ES}-Sprühtrocknungen jeweils für eine halbe Stunde auf 150°C, 300°C und 370°C erhitzt und anschließend im REM untersucht. Nur bei den Sprühtrocknungen die 300°C und mehr ausgesetzt waren, konnten deutliche Deformationen durch Schmelzen nachgewiesen werden (Abb. 5.11)

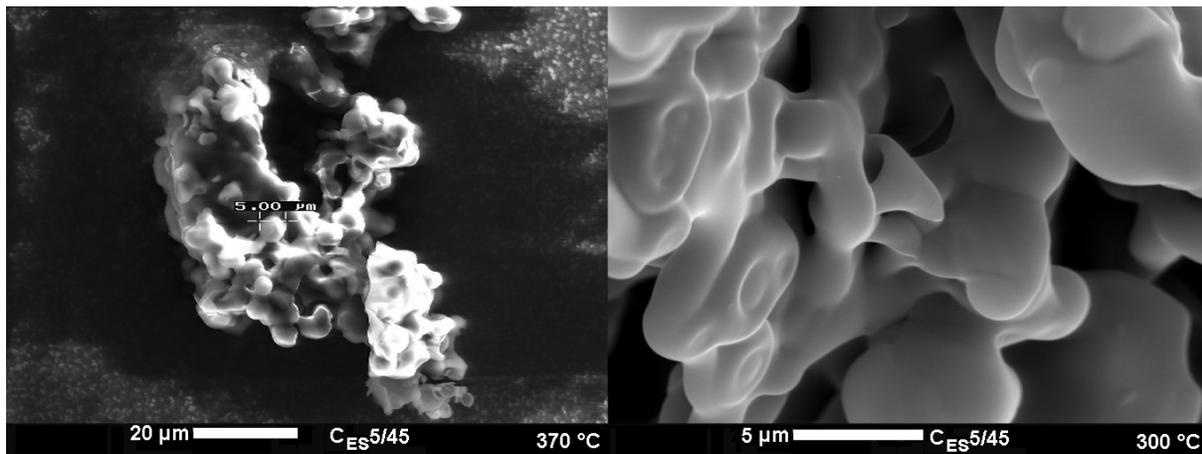


Abb. 5.11: *Insbesondere die rechte REM-Aufnahme zeigt einen fortgeschrittenen Schmelzzustand, in dem Kugelsegmente in den restlichen Teil der Sphären versunken sind.*

Wie der Vergleich von Abb. 5.11 (rechts) und 5.10 (rechts) zeigt, sind die Schmelzerscheinungen bei einer halben Stunde bei 300°C ausgeprägter als bei der Pyrolyse mit dem Standardpyrolyseprofil nach Abb. 4.1. Es ist deshalb zu vermuten, daß der Schmelzprozess relativ langsam abläuft und der Pyrolysetemperaturhub von 250°C auf 1050°C innerhalb von 2h zu steil ist, d.h. die Sphären schmelzen nur leicht und werden dann im Zuge der weiteren Temperaturerhöhung in unschmelzbaren Kohlenstoff umgewandelt. Da im Pyrolyseprogramm ein einstündiger Halteschritt bei 250°C durchgeführt wird, kann weiterhin geschlußfolgert werden, daß das Schmelzen zwischen 250°C und 300°C einsetzt.

Da ausschließlich die essigsauer katalysierten Sprühtrocknungen ein Schmelzverhalten zeigen, ist anzunehmen, daß es Unterschiede im molekularen Aufbau zwischen Na₂CO₃-katalysierten und essigsauer katalysierten RF-Aerogelen gibt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht wurden.

Abbildung 5.12 zeigt das Transmissions-IR-Spektrum einer ca. 50 μm dicken RF-Folie, die sich an der Oberseite eines RF_{ES}5/45-Ansatzes gebildet hatte. Da die Folie durchsichtig ist und im optischen keine Streuung zeigt, kann eine Verfälschung des Spektrums durch IR-Streuung ausgeschlossen werden.

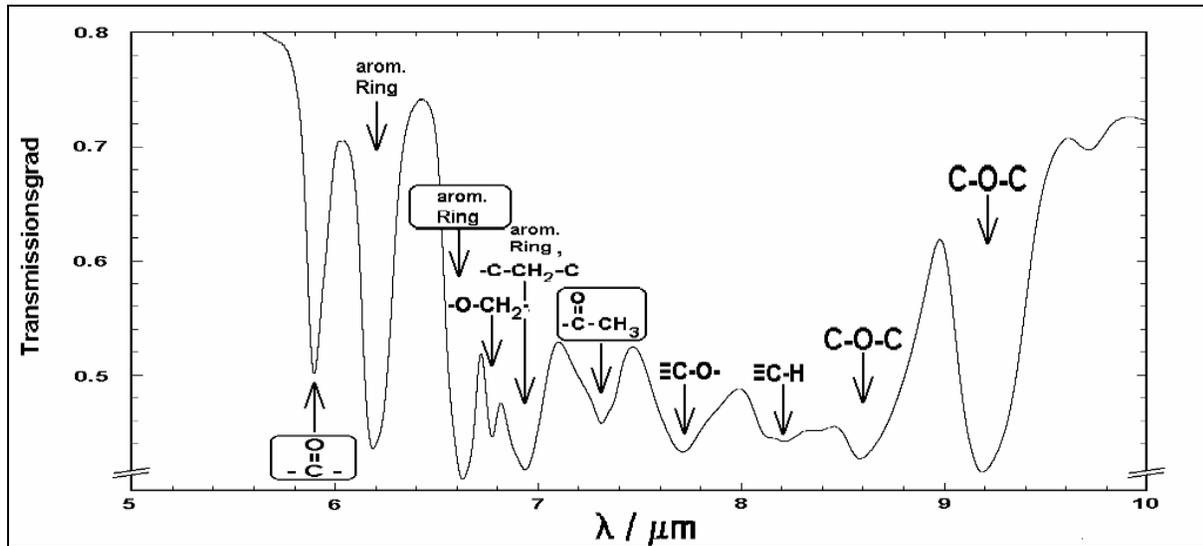


Abb. 5.12: Transmissions-IR-Spektrum einer RF_{ES}5/45-Folie. Eingekreist sind die Molekülgruppen, die bei RF- und Kresol-Formaldehyd-Aerogelen gewöhnlich nicht auftreten.

Neben den Absorptionspeaks der Molekülgruppen $\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}_2-$, C-O-C und des aromatischen Rings, die bereits bei basisch katalysierten RF- und Kresol-Formaldehyd Aerogelen identifiziert wurden [Kuhn '98, Li '01], sind in Abb. 5.12 auch Peaks bei 5,89 μm und 7,31 μm zu finden. Wie weitere IR-Spektren zeigen, die u.a. direkt an KBr-Preßlingen von pulverisierten RF-Aerogelen vorgenommen wurden, treten diese Peaks insbesondere bei essigsauer katalysierten RF-Aerogelen auf, und werden von einer CO-Doppelbindung bzw. einer an einen Ester gebundenen Methylgruppe erzeugt.

Der C=O-Peak könnte prinzipiell von der Essigsäure selbst stammen, jedoch können Essigsäurerückstände innerhalb der Aerogele weitgehend ausgeschlossen werden, da die Gele einem dreifachen Flüssigkeitsaustausch mit Aceton ausgesetzt waren und während der Infrarotmessung evakuiert wurden. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß Essigsäureeinschlüsse innerhalb der Primärpartikel existieren.

Da die wäßrige Lösung des Ansatzes nur Resorcin, Formaldehyd und Essigsäure enthält, ist aber auch zu vermuten, daß die Essigsäure an der Polymerisation teilnimmt. Eine direkte Reaktion der Essigsäure mit Resorcin oder Formaldehyd ist zwar nicht denkbar, jedoch ist die Veresterung mit dem Zwischenprodukt Hydroxymethylresorcin zu Resorcinylmethylacetat chemisch möglich (Abb. 5.13). Ein direkter chemischer Nachweis von Estergruppen in RF_{ES}-Aerogelen, z.B. durch Verreiben mit KHSO_4 und dadurch entstehenden Essiggeruch, konnte allerdings nicht klar gegeben werden [Jander '90].

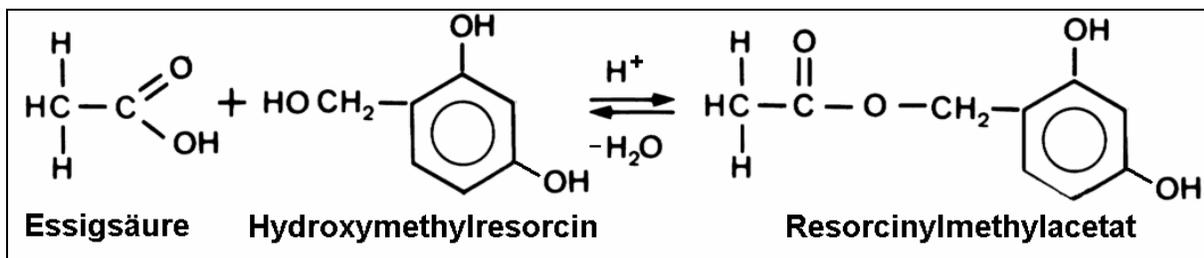


Abb. 5.13: Chemisch mögliche Veresterung der Essigsäure mit Hydroxymethylresorcinol zu Resorcinylmethylacetat.

Durch die Bildung von Resorcinylmethylacetat würden die polykondensationfähigen Hydroxymethylgruppen an der 2-, 4- und 6-Position des aromatischen Rings teilweise abgesättigt werden und es würden vermehrt 2- und 1-dimensionale Polymernetzwerke, anstatt der 3-dimensionalen in basisch katalysierten RF-Gelen entstehen. 2- und 1-dimensionale Polymere zeigen aufgrund ihrer Fähigkeit Molekülstränge bzw. Oligomere gegeneinander zu verschieben, die bei der RF_{ES}5/45-Sprühtrocknung beobachteten thermoplastischen Eigenschaften [Morrison `92].

Die bei den essigsauer katalysierten Sprühtrocknungen gefundene Schmelzbarkeit ist bei den entsprechenden monolithischen RF-Aerogelen im allgemeinen nicht nachweisbar, obwohl der molekulare Aufbau ähnlich sein sollte. Grund dafür ist möglicherweise nur eine Schmelzbarkeit von Teilen im Polymernetz. Eine solch teilweise Schmelzbarkeit macht sich bei den Hohlkugeln der Sprühtrocknungen stärker bemerkbar, da hier bereits die Instabilität eines Teils der Hohlkugel zu Deformationen führen kann, während in einem netzartigen Verbund und bei Vollkugeln eine höhere Stabilität gewährleistet ist. Weiterhin könnte der schnelle Temperaturhub im Pyrolyseprogramm ein ausgeprägtes Schmelzen verhindert haben, da bereits angeschmolzene Strukturen durch die Bildung von Kohlenstoff „einfrieren“.

Bei RF-Monolithen mit sehr geringer Porosität und sehr kleinen Poren, wie z.B. der RF_{ES}0,3/35 genügt wenig schmelzbares Material um eine Porenfüllung und damit ein Verschwinden der Mesostruktur zu bewirken. Tatsächlich läßt sich in den SAXS-Streukurven ein vollständiges Verschwinden des Mesoporenplateaus beim Übergang vom RF_{ES}0,3/35- zum C_{ES}0,3/35-Aerogel beobachten, was als Stütze der oben genannten Hypothese angesehen werden kann (Abb. 5.14).

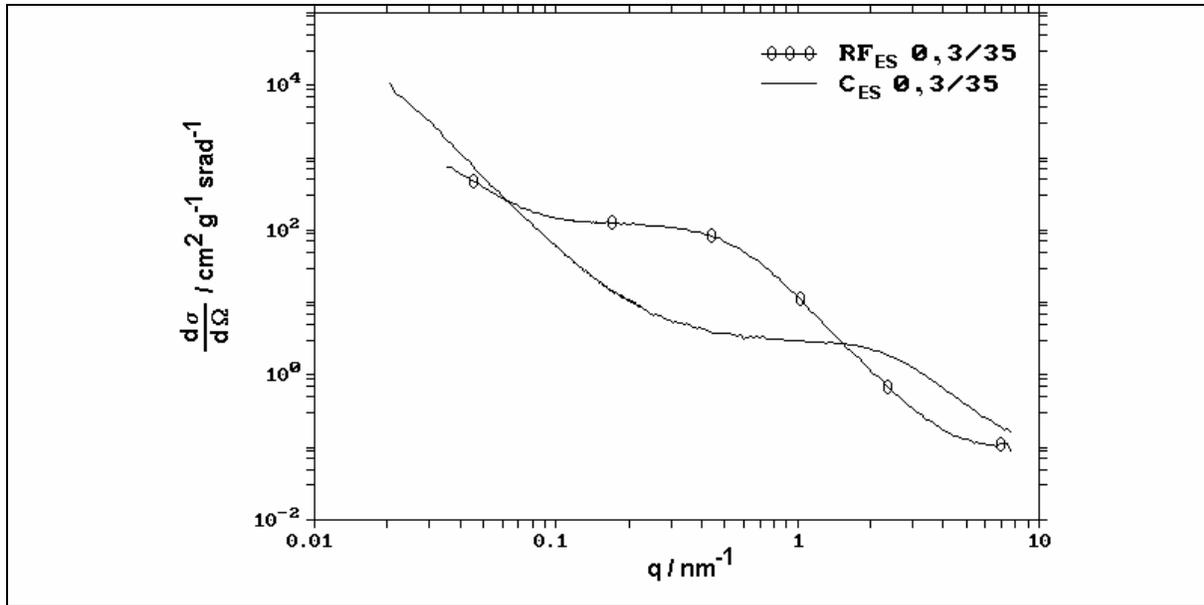


Abb. 5.14: Beim monolithischen Aerogel $\text{RF}_{\text{ES}} 0,3/35$ verschwindet die Mesoporenstruktur durch die Pyrolyse vollständig.

Wie die vorhergehenden Ergebnisse zeigen, stellt die Sprühtrocknung durchaus eine Methode zur vereinfachten Herstellung von Pulvern, bestehend aus RF-Partikeln mit Durchmessern im μm -Bereich, dar. Aus den REM, SAXS und Sorptionsmessungen geht jedoch hervor, daß die in vorliegenden Arbeit hergestellten sprühgetrockneten Partikel keine aerogelartige Mesoporenstruktur mit Poren und Partikeln im nm -Bereich aufweisen, obwohl die entsprechenden Sol-Ansätze bei der Gelierung nm -große Strukturen bilden würden.

Ungewöhnlich für RF-Aerogele ist die zuvor diskutierte Schmelzbarkeit des sprühgetrockneten $\text{C}_{\text{ES}} 5/45$ -Ansatzes, die auf einen veränderten molekularen Aufbau hindeutet. Ursache der Schmelzbarkeit könnte ein verringerter Vernetzungsgrad im Polymergerüst sein, der mit der geringen Alterung des $\text{C}_{\text{ES}} 5/45$ -Ansatzes zusammenhängt. Weiterhin kommt die Veresterung und damit Absättigung von reaktiven Gruppen in Frage.

6 Resümee und Ausblick

Die vorangegangenen Untersuchungen haben ergeben, dass nahezu die gesamte Bandbreite der Eigenschaften basisch katalysierter C-Aerogele auch durch essigsäure Katalyse erreicht werden kann, jedoch prinzipiell ohne metallische Verunreinigungen. Dies verbessert das Potential von C-Aerogelen als Elektrodenmaterial in der elektrochemischen Analyse und in PEM-Brennstoffzellen [Hollemann `95]. Weiterhin ist die erzielbare hohe Reinheit und die einstellbare Oberflächenrauigkeit der essigsauer katalysierten C-Aerogele Voraussetzung für die Gewinnung von Substraten und Gußformen beispielsweise für die Halbleitertechnik.

Den beiden Katalysatoren Essigsäure und Natriumkarbonat ist gemeinsam, dass sie einen relativ großen pK_S - bzw. pK_B -Wert aufweisen, d.h. dass mit steigender Katalysatorkonzentration die Konzentration der H_3O^+ - bzw. OH^- -Ionen weniger als proportional steigt. Dies scheint in Anbetracht der Tatsache, daß die Monomerkonzentration mit steigendem Massenverhältnis überproportional steigt (Abb. 4.24), wichtig zu sein, um einen linearen Anstieg der Katalysatorkonzentration (H_3O^+ oder OH^-) mit steigendem Massenverhältnis innerhalb gewöhnlich verwendeter Massenverhältnisse von etwa 25% bis 55%, zu erreichen (Abb. 4.22 und 4.23). Dagegen steigt bei starken Säuren und Basen (z.B. Salpetersäure oder Natriumhydroxid) die H_3O^+ - bzw. OH^- -Ionenkonzentration entsprechend der Katalysatorkonzentration. Ein Anstieg des Massenverhältnisses bei festem R/C sollte somit auch in dem Bereich, in dem polymere RF-Aerogele entstehen, zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche führen. Entsprechende systematische Untersuchungen mit stark dissoziierenden Säuren oder Basen als Katalysator sollten daher zukünftig durchgeführt werden.

Neben den Gemeinsamkeiten essigsaurer und Na_2CO_3 -basischer Katalyse gibt es aber auch Unterschiede, die in Tab. 6.1 dargestellt und teilweise typisch für basische bzw. saure Katalysatoren sind [Al-Muhtaseb `03].

Durch den Einsatz sehr hoher Katalysatorkonzentrationen mit $R/C_{ES} < 1$ und geringer Monomerkonzentrationen, können auch mit essigsaurer Katalyse unterkritisch getrocknete RF- und C-Aerogele mit geringen Dichten um 200 kg/m^3 und Poren- und Partikeldurchmessern mit weniger als $1 \mu\text{m}$ hergestellt werden. Die reine Mesoporesität mit Poren $< 50 \text{ nm}$ bleibt dabei jedoch im Vergleich zu Na_2CO_3 -katalysierten Aerogelen eher gering, wie der Vergleich des maximal adsorbierten Gasvolumens in den Abbildungen 4.11 (Mitte) und 4.12 zeigt. Durch weitere Herstellungsvariationen nahe der Geliergrenze mit sehr hohen Katalysatorkonzentrationen ($R/C_{ES} < 1$) sollte eine weitere Erhöhung der Mesoporesität bei essigsauer katalysierten RF- und C-Aerogelen möglich sein.

	Na_2CO_3 -katalysiert	CH_3COOH -katalysiert
Geliegrenze	Geliegrenze verschwindet für R/C - Verhältnisse < 900.	Geliegrenze existiert auch bei Essigsäurekonzentrationen, die einem $\text{R}/\text{C}_{\text{NC}}$ - Verhältnis von weniger als 900 entsprechen.
Makrostruktur	Bei geringer Monomer- und Katalysatorkonzentration entstehen μm -große Primärpartikeln mit clusterartigem Erscheinungsbild.	Bei geringer Monomerkonzentration und $\text{R}/\text{C}_{\text{ES}} > 1$ entstehen kugelförmige Primärpartikeln .
Mesostruktur	Die Poren- und Partikelgrößenverteilung ist relativ schmal. Sehr hohe Mesoporositäten möglich (Abb. 4.11 Mitte).	Die Poren- und Partikelverteilung ist relativ breit. Bisher eher geringe Mesoporositäten (Abb. 4.12).
Mikrostruktur	Pyrolytischer Massenverlust rund 51%.	Pyrolytischer Massenverlust bei gewöhnlichen Katalysatorkonzentrationen rund 48%, bei sehr hohen Katalysatorkonzentrationen dagegen bis ca. 55%.

Tab. 6.1: Zusammenfassung der Unterschiede zwischen Na_2CO_3 - und CH_3COOH -Katalyse.

Beim Einsatz sehr hoher Essigsäurekonzentrationen zur Herstellung feiner Aerogelstrukturen muss die Angabe des Massenverhältnisses nach oben korrigiert werden, da die Essigsäure nicht oder nur zum Teil als Gelflüssigkeit für das entstehende Gel fungiert (Kapitel 4.1.6, Abb. 4.26). Um Probleme, die sich aus zu kleinen R/C-Verhältnissen ergeben zu vermeiden und um hochreine C-Aerogele herzustellen, sollte zukünftig mit stärkeren Carbonsäuren als Essig- oder auch Ameisensäure gearbeitet werden. Wie zuvor schon erwähnt, sollte der Katalysator dennoch vorzugsweise Puffereigenschaften haben.

Bei einigen essigsauer katalysierten RF-Aerogelen deutet sich ein thermoplastisches Verhalten an, daß zuvor noch nicht beobachtet wurde. Ein deutliches Schmelzen ließ sich bei der essigsauer katalysierten Sprühtrocknung $\text{C}_{\text{ES}}5/45$ nachweisen. Da diese Probe nicht nur ungewöhnlich getrocknet wurde, sondern auch eine kurze Gelierzeit von nur rund einem Tag bei Zimmertemperatur aufweist, kann nicht eindeutig gesagt werden, was die Ursache der Schmelzfähigkeit ist. Unvollständig gelierte Oligomere mit geringem Vernetzungsgrad sind als Ursache ebenso denkbar wie die Blockade reaktiver Gruppen durch die Veresterung mit Essigsäure. Da eine Formgebung der RF-Aerogele nach der Herstellung neue technische Optimierungsmöglichkeiten schaffen würde, sollte genauer nachgeforscht werden, wie eine ausgeprägte Schmelzfähigkeit von RF-Aerogelen erreicht werden kann. Beispielsweise könnten Elektroden mit einer definierten Gradientenstruktur hergestellt und damit die

Ladungsspeicherfähigkeit von Primärzellen erhöht werden. Ein weiterer potentieller Anwendungsbereich ist der Herstellung von RF- und C-Aerogelfasern mit einer maßgeschneiderten Oberflächenrauigkeit, z.B. zur Optimierung von Reinigungsvliesen zur Entfernung bestimmter Verschmutzungen.

Bei der Herstellung und Analyse von RF- und C-Aerogelen werden immer wieder geringfügige Schwankungen der Aerogelegenschaften beobachtet, die einem entsprechend höheren oder geringeren Massen- oder R/C-Verhältnis als dem eigentlich gewollten zugeordnet werden müssen. Eine Erklärung für R/C-Verschiebungen ist sicher die Lösung von Kohlendioxid aus der Luft im verwendeten doppelt destillierten Wasser und in der Natriumkarbonatlösung. Sie führt zur Bildung von Kohlensäure und vermindert bzw. erhöht damit die Wirksamkeit von basischen bzw. sauren Katalysatoren.

Verschiebungen im Massenverhältnis können auf ein Nachlassen des Methanolstabilisators in der Formaldehydlösung zurückgeführt werden. Dies führt bei lang stehenden Formaldehydlösungen zur Bildung von Polyoxymethylenglycol-Ketten, die sich in bodennähe sammeln und für eine verringerte Formaldehydkonzentration im oberen Gefäßbereich sorgen (Kapitel 2.2.2.1). Um die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung von RF-Aerogelen zu erhöhen, sollte zukünftig ausschließlich mit vorgefertigten Standardlösungen gearbeitet werden, die absolut dicht in Glasampullen eingeschlossen sind.

Literatur

- Al-Muhtaseb `03 S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, Adv. Mater. 15 (2003) 101
- Ashley `01 Proc. 6th Int. Symp. on Aerogels (ISA 6), C.S. Ashley, C.J. Brinker, D.M. Smith, J. of Non-Crystalline Solids, 285 (2001).
- Atkins `88 Atkins, Peter; „Physikalische Chemie“;1. Aufl.; Weinheim; 1988.
- Baekeland `07 L.H. Baekeland, US-PS 949671, 1907.
- Barbieri `01 O. Barbieri, F. Ehrburger-Dolle, T.P. Rieker, G. M. Pajonk, N. Pinto, A.V. Rao, Small-angle scattering of a new series of organic aerogels, J. Non-Cryst.Solids 285, 109-115 (2001).
- Barrett `51 E. P. Barrett, L. G. Joyner und P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 373.
- Bayer `72 A. Bayer, Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 25 (1872): 5, 1095 (1872).
- Beyer `98 Beyer, Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 23. Auflage, Stuttgart (1998).
- Bock `98a V. Bock, A. Emmerling, J. Fricke, J. of Non-Crystalline Solids, Influence of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure, 225, 69-73, 1998.
- Bock `98b V. Bock, Resorcin-Formaldehyd-Aerogele und ihre Pyrolyseprodukte, Dissertation, Report E21 – 0898 – 2, Universität Würzburg, 1998.
- Bonsal `88 R.C. Bonsal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli, Active Carbon (Marcel Dekker, New York, 1988).
- Brandt `98 R. Brandt; Diplomarbeit am Phys. Inst. d. Universität Würzburg, Report E21-0198-3 (1998).
- Brunauer `38 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
- Cadenberg `75 D.A. Cadenberg, J.F. Danielli, M.D. Rosenberg, Progress in Surface and Membrane Science Vol. 9, Academic Press, London, 1975.
- Christen `77 H.R. Christen, Chemie, 11. Auflage, Aarau (1977).
- de Boer `65 B. C. Lippens und J. H. de Boer, J. Catalysis 4 (1965) 319.
- Debye `24 P. Debye, E. Hückel; Physik Z. 25, 97ff (1924)
- Debye `57 P. Debye, H. R. Anderson, H. Brumberger, J.Appl.Phys. 28, (1957) 679.
- Degner `95 R. Degner, S. Leibl; pH messen; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1995).
- Dickerson `88 R. E. Dickerson, H. B. Gray, M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg; Prinzipien der Chemie; 2. Auflage, de Gruyter- Verlag, Berlin 1988.
- Dörfler `94 H.-D. Dörfler; Grenzflächen- und Kolloidchemie; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994).

- Droege `99 Michael W. Droege, Low Density Open Cell Organic Foams, Low Density Open Cell Carbon Foams, And Methods For Preparing Same, US Patent Nr. 5945084.
- Dubinin `47 M. M. Dubinin und L. V. Radushkevich, Proc. Acad. Sci. USSR, 55 (1947) 331.
- Dubinin `80 M. M. Dubinin, H. F. Stöckli, J. Colloid Interface Sci., 75 (1980) 34.
- Emmerling `89 A. Emmerling, Strukturuntersuchungen an hochporösen Sol-Gel-Proben, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1989).
- Fischer `97 U. Fischer, R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, J. Fricke, J. Porous Materials, 4 (1997) 281.
- Fricke `02 J. Fricke and R. Petricevic, Carbon Aerogels, Handbook of Porous Solids, Vol. 3, 4.10.2, 2017 - 2062, ed. F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Wiley-VCH, 2002.
- Fricke `86 Proc. 1st Int. Symp. on Aerogels (ISA 1), "Aerogels", ed. J. Fricke, Springer Proc. in Physics 6, Heidelberg, New York (1986).
- Fricke `92 Proc. 3rd Int. Symp. on Aerogels (ISA 3), ed. J. Fricke, J. of Non-Crystalline Solids, 145 (1992).
- Fung `93 A.W.P. Fung, Z.H. Wang, K. Lu, M.S. Dresselhaus, R. W. Pekala, Characterization of Carbon Aerogels by Transport Measurements, J. Mater.Res., 8 (8) 1875 (1993).
- Gardziella `00 A. Gardziella, L.A. Pilato, A. Knop, Phenolic Resins, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2000).
- Geguzin `76 Ja. E. Geguzin, „Wie werden aus Pulvern kompakte Werkstoffe?“, Übersetzung aus dem Russischen von W. Schatt und B. Kieback, 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981.
- Glatter `82 O. Glatter, O. Kratky, Small Angle X-ray scattering, Academic Press Inc. Ltd. London (1982).
- Gregg `82 S. J. Gregg und K. S. W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press Inc. (1982).
- Grenier-Loustalot `94 M-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, J.P. Leca, P. Grenier, D. Bedel, Polymer 35 (14) 3046 (1994).
- Grenier-Loustalot `96 M-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, D. Grande, P. Grenier, D. Bedel, Polymer 37 (8) 1363 (1996).
- Groß `92 J. Groß; Die Schallgeschwindigkeit von Aerogelen und ihre Variation mit Dichte, Gasdruck und elastischer Vorspannung, Dissertation am Physikalischen Institut der Universität Würzburg, 1992.
- Harkins `44 H. W. Harkins and G. Jura, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1362.
- Higuchi `98 M. Higuchi, S. Nohno, S. Tohmura, J. Wood Sci., 44, 198 (1998).
- Hofmann `01 M. Hofmann, Inst. f. exp. Zahnmedizin/Uni Würzburg, persönliche Mitteilung.

- Hofmann `03 M. Hofmann, Physikalische Charakterisierung von Calciumphosphat-Pulvern zur Einstellung von Prozessparametern für die Herstellung von Knochenzement, Dissertation Universität Würzburg, 2003.
- Holleman `95 Holleman, Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie (Berlin, 1995).
- Horiba `00 Horiba Ltd; Instruction Manual Laser Scattering Particle Sizer Distribution Analyzer LA-300; Kyoto, 2000.
- IUPAC `85 IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid system, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- Jander `90 E. Jander, G. Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum (13. Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart, 1990).
- Kistler `31 S.S. Kistler, Nature 127, 741 (1931).
- Klose `00 W. Klose, A.-P. Schinkel, Charakterisierung von Porengrößenverteilungen aktivierter Pyrolysate aus Biomassen, Vortrag X. Workshop über die Charakterisierung von feinteiligen u. porösen Festkörpern, Bad Soden 2000.
- Knop `79 A. Knop, W. Scheib, Chemistry and application of phenolic resins (Springer Verlag, 1979).
- Kornblum `55 N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood, D. C. Iffland: J. Amer. Chem. Soc. 77, 7269 (1955).
- Kuchling `85 H. Kuchling, Physik, VEB Fachbuchverlag, 19. Auflage, Leipzig, 1985.
- Kuhn `98 J. Kuhn, R. Brandt, H. Mehling, R. Petricevic, J. Fricke, J. Non-Cryst. Solids 225, 58-63 (1998).
- Laszlo-Hedwig `96 Z. Laszlo-Hedwig, M. Szesztay, F. Tüdös, Angewandte Makrochemie, 241, 57 (1996).
- Li `01 W. Li, A. Lu, S. Guo, Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol-formaldehyde, Carbon 39 13 (2001) 1989-1994.
- Lu `93 X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, R.W. Pekala, J. Appl. Phys. 73 (1993) 583.
- Lu `95 X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C.T. Alviso, R.W. Pekala, J. Non-Cryst. Solids 188, 226 (1995)
- Martin `56 R. W. Martin, The Chemistry of Phenolic Resins, J. Wiley, New York (1956)
- Mayer `95 Steven T. Mayer, James L. Kaschmitter, Richard W. Pekala, Method of Low Pressure and/or Evaporative Drying of Aerogel, US Patent Nr. 5420168, 1995.
- McCreery `91 R. L. McCreery, Electroanal. Chem., 17 (1991) 221.
- Megson `58, N. J. L. Megson, Phenolic Resin Chemistry, London Butterworth (1958)

- Merzbacher `01 C.I. Merzbacher, S.R. Meier, J.R. Pierce, M.L. Korwin, Carbon aerogels as broadband non-reflective materials, *J. Non-Cryst. Solids* 285, 210-215 (2001).
- Mie `08 G. Mie; *Annalen der Physik* 25, 1908, pp. 429 ff.
- Morrison `92 R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Organic Chemistry* (6th ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1992), p.726, 735 and 1093.
- Pekala `00 R. W. Pekala, J. Fricke, *Encyclopedia of Materials: Organic-Inorganic Hybrid Materials*, J. E. Mark (Ed.), Elsevier, Amsterdam (2000)
- Pekala `89 R.W. Pekala, F.M. Kong, *Revue de Physique Appliquée, Colloque C4, Supplément au n°4, Tome 24, Avril 1989.*
- Pekala `90 R. W. Pekala, C. T. Alviso, and J. D. LeMay, *J. Non-Cryst. Solids* 125, 67 (1990).
- Pekala `92a R.W. Pekala, C.T. Alviso, F.M. Kong, S.S. Hulsey; Aerogels derived from multifunctional organic monomers, *J. of Non-Crystalline Solids*, 145, 90-98, 1992.
- Pekala `92b R. W. Pekala, C. T. Alviso, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 270 (1992) 3
- Pekala `95 *Proc. 4th Int. Symp. on Aerogels (ISA 4)*, eds. R.W. Pekala, L.W. Hrubesh, *J. of Non-Crystalline Solids*, 186 (1995).
- Petricevic `00 R. Petricevic, *Entwicklung funktioneller Gasdiffusionselektroden aus Kohlenstoffaerogelen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen*, Dissertation Universität Würzburg (2000).
- Petricevic `01 R. Petricevic, M. Glora, A. Möglinger, J. Fricke, Skin formation on RF aerogel sheets, *J. Non-Cryst. Solids* 285, 272-276 (2001).
- Petricevic `98 R. Petricevic, G. Reichenauer, V. Bock, A. Emmerling, J. Fricke, Structure of carbon aerogels near the gelation limit of the resorcinol-formaldehyde precursor, *J. of Non-Crystalline Solids*, 225, 41-45, 1998.
- Phalippou `98 *Proc. 5th Int. Symp. on Aerogels (ISA 5)*, J. Phalippou, R. Vacher *J. of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998).
- Porod `51 G. Porod, *Kolloid Zeitung* 124 (1951) 83.
- Pröbstle `01 H. Pröbstle, *Kohlenstoffaerogele für den Einsatz in Superkondensatoren*, Dissertation am Physikalischen Institut der Universität Würzburg, Report E21-1001-1 (2001).
- Reichenauer `95 G. Reichenauer, C. Stumpf, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* 186, 334 (1995).
- Reichenauer `00 G. Reichenauer, G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 277 (2000) 162.
- Reynolds `95 G.A.M. Reynolds, A.W.P. Fung, Z.H. Wang, M.S. Dresselhaus, R.W. Pekala; The effects of external conditions on the internal structure of carbon aerogels; *J. Non-Cryst Solids*, 188 (1995) 27
- Roberts `97 Anthony P. Roberts, *Physical Review E*, 55, 2 (1997)

- Rolison `04 Proc. 7th Int. Symp. on Aerogels (ISA 7), ed. D. Rolison, J. of Non-Crystalline Solids, 350 (2004).
- Römpp `85 Neumüller, Römpps Chemie Lexikon, 1985.
- Rouquerol `99 F. Rouquerol, J. Rouquerol und K. S. W. Sing, Adsorption by powders and porous solids, Academic Press Inc., (1999).
- Saliger `97 R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, T. Tillotson, S. Geis, J. Fricke, Carbon Aerogels from Dilute Catalysis of Resorcinol with Formaldehyde, J. Non-Cryst. Solids 221: 144-150, 1997.
- Saliger `98 R. Saliger, U. Fischer, C. Herta, J. Fricke; High surface area carbon aerogels for supercapacitors; J.Non-Cryst. Solids, 81, 225 (1998)
- Schaefer `95 D. W. Schaefer, R. Pekala, G. Beaucage, Origin of porosity in resorcinol-formaldehyde aerogels, J. of Non-Crystalline Solids, 186, 159-167, 1995
- Scherer `98 G. W. Scherer, J. Non-Cryst. Solids, 225 (1998) 192.
- Schröter `85 W. Schröter, K-H. Lautenschläger, H. Bibrack; Chemie – Fakten und Gesetze; VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1985.
- Sebenik `81 A. Sebenik, U. Osredkar, I. Vizovisek; Polymer 22, 804 (1981).
- Shull `48 C. G. Shull, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948) 1405.
- Vacher `89 Proc. 2nd Int. Symp. on Aerogels (ISA 2), R.Vacher, J.Philippou, J.Pelous, T.Woignier, Colloque de Physique, C4 (1989).
- Wang `01 J. Wang, M. Glora, R. Petricevic, R. Saliger, H. Pröbstle and J. Fricke, J. Porous Materials 8 (2001) 159.
- Werstler `86 D. D. Werstler; Polymer 27, 757 (1986).

Danksagung

Zum Vorankommen der vorliegenden Doktorarbeit trugen zahlreiche Personen bei. Im besonderen danke ich:

- Herrn Prof. Dr. J. Fricke für die Möglichkeit diese interessante Arbeit im Rahmen eines DFG-Projektes durchzuführen;
- Herrn Dr. R. Saliger für die verständnisvolle Einführung in die Welt der C-Aerogele;
- Herrn Dr. R. Petricevic für die Unterstützung in vielerlei Hinsicht, z.B. die Vollendung des DFG-Antrags, die Hilfe bei der Sprühtrocknung und die zahlreichen Anregungen;
- Frau Dr. G. Reichenauer für die Tips und Anregungen, insbesondere im Bereich der Sorptionsmessung und -auswertung;
- Herrn Dipl. Phys. T. Schliermann für die konstruktive Beratung in Sachen Sorption, SAXS und XRD;
- Frau Dipl. Ing. S. Cunis, Herrn Dr. G. von Krosigk und Herrn Dr. G. Goerigk für die Betreuung bei der Durchführung der USAXS- und SAXS-Messungen am Hasylab/DESY;
- Herrn Dr. M. Hofmann für die Beratung und Messungen im Bereich AFM und Partikelgrößenanalyse;
- meinem Projektpraktikanten Herrn Tino Pfau für die Herstellung und Charakterisierung der ameisensäure katalysierten RF- und C-Aerogele, sowie die interessanten und anregenden Gespräche über die Resorcin- und Formaldehyd-Chemie;
- Herrn Dr. H. Pröbstle für die Leitfähigkeitsmeßapparatur und die Phenolharzchemieliteratur;
- Herrn Dr. J. Manara, Herrn Dipl. Phys. F. Hemberger und Herrn Dipl. Ing. R. Mader für die Unterstützung bei den IR- und TGA-Messungen;
- Herrn Dr. S. Geis für die Hilfe bei den Ultraschallmessungen;
- Herrn Dr. M. Glora für die PC-Betreuung und insbesondere für die Linux-Unterstützung;
- den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern vom Mineralogischen Institut, ISC-Würzburg und Biozentrum für die Unterstützung bei den XRD-Messungen, der Sprühtrocknung, den He-Pyknometrie-Messungen und den REM-Aufnahmen;
- allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am ZAE und der EPII für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima;
- meinen Eltern für den Rückhalt während der Promotion;
- der DFG für die finanzielle Unterstützung.

Lebenslauf

Rainer Brandt
Am Buchweg 32
97464 Oberwerrn

geboren am 15.05.1970
in Bad Neustadt an der Saale
Staatsangehörigkeit deutsch
Familienstand ledig

Ausbildung

Schulbildung	1976 - 1980 1980 - 1981 1981 - 1990	Volksschule Niederwerrn-Oberwerrn (Grundschule) Volksschule Niederwerrn (Hauptschule) Walther-Rathenau-Gymnasium Schweinfurt Abschluß: Abitur Auszeichnung der Facharbeit „Mögliche Ursachen des Treibhauseffekts und notwendige Maßnahmen unter besonderer Berücksichtigung des Raumes Schweinfurt“ von der GSF/Neuherberg
Wehrdienst	1990 - 1991	ABC-Abwehrsoldat bei der Panzerpionierkompanie 350, Hammelburg
Praktikum	Juli/Aug. 1991	Fachpraktikum bei der Fa. Pabst GmbH (Schweinfurt), spanabhebende und spanlose Formung, Qualitätssicherung
Studium	WS 1991/92 - WS 1997/98	Studium der Physik an der Universität Würzburg Abschluß: Diplom Thema der Diplomarbeit: „Physikalische, chemische und apparative Effekte bei der infrarot-optischen Charakterisierung von Kohlenstoff-Aerogelen und anderen Materialien bei hohen Temperaturen
	WS 1998/99 - SS 2000	Fern- und Aufbaustudium „Medizinische Physik und Technik“ an der Universität Kaiserslautern Abschluß: Zertifikat
Promotion	seit Sep.2000	Universität Würzburg, Experimentelle Physik II, Prof. Dr. J. Fricke Thema: „Sauer katalysierte, unterkritisch getrocknete Resorcin-Formaldehyd-Aerogele und daraus abgeleitete Kohlenstoff-Aerogele“

Berufliche Tätigkeit

01.03.1998 – 31.03.2001	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.(ZAE), Würzburg
01.04.2001 – 31.08.2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen Institut der Universität Würzburg
Sep.2004 – Feb.2005	Referendariat am Franz-Ludwig-Gymnasium, Bamberg
Seit 15.03.2005	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.(ZAE), Würzburg

Würzburg, 08. 11. 05

Eigene Veröffentlichungen

Originalarbeiten

- 1) R. Brandt, R. Petricevic, H. Pröbstle, J. Fricke, Acetic acid catalyzed carbon aerogels, *J. Porous Mater.* **10**, 3 (2003).
- 2) R. Brandt and J. Fricke, Acetic-acid catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with low density and a nm-sized structure, *J.Non-Cryst. Solids*, im Druck.
- 3) J. Kuhn, R. Brandt, H. Mehling, R. Petricevic, J. Fricke, In situ observation of the pyrolysis process of carbon aerogel, *J.Non-Cryst. Solids*, 225 , 58 (1998).
- 4) J. Manara, R. Brandt, J. Kuhn, J. Fricke, T. Krell, U. Schulz, M. Peters, W.A. Kaysser, Emittance of Y_2O_3 Stabilized ZrO_2 Thermal Barrier Coatings Prepared by Electron Beam Physical Vapor Depositon, *High Temperatures – High Pressures*, 32, 361-368 (2000).
- 5) H. Mehling, J. Kuhn, J. Manara, R. Brandt, J. Fricke, Different Methods to Determine the Refractive Index, Studied on SiO_2 -Glass in the 1.4 to 50 μm Range, *High Temperatures – High Pressures* 33, 35 – 42 (2001).

Veröffentlichte Reporte

- 1) R. Brandt, M. Glora, T. Schliermann, J. Fricke, USAXS Investigation Of Coarse Carbon Aerogel Structures, HASYLAB Annual Report, 2001.
- 2) R. Brandt, T. Schliermann, G. Reichenauer, J. Fricke, In situ USAXS investigation of an aqueous gelation of resorcinol and formaldehyde, HASYLAB Annual Report, 2002.

Konferenzbeiträge/Poster

- 1) R. Brandt, M. Wiener, J. Fricke, Acetic-acid catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with low density and a nm-sized structure, ISA 7, Washington 2003.
- 2) G. Reichenauer, T. Schliermann, R. Brandt, Nitrogen Sorption in Highly Porous Materials: Effects of Equilibration and Concentration of the Sample and the Shape of the Isotherm, X. Workshop über die Charakterisierung von feinteiligen und porösen Festkörpern, Bad Soden, November 2000.
- 3) T. Schliermann, G. Reichenauer, R. Brandt, W. Braue, J. Fricke, Influence of Catalyst Synthesis and Treatment on the Structure and Morphology of Carbon Nanofibers Prepared via Catalytic Chemical Vapour Deposition, Carbon, Lexington July 2001.
- 4) J. Fricke, H. Pröbstle, R. Brandt, G. Reichenauer, Sol-Gel Derived Porous Carbons (SGPC) – Synthesis, Properties, Applications, Carbon, Peking , September 2002.
- 5) Y. Z. Guo, H. Pröbstle, R. Brandt, M. Glora, G. Reichenauer, J. Fricke, Resorcinol-Formaldehyde Derived Carbon Aerogels for Lithium-ion Cells, Carbon, Peking, September 2002.

Patentanmeldung

R. Brandt, R. Petricevic, J. Fricke, Verfahren zur Herstellung hochreiner und hoch- poröser Schäume aus Kohlenstoff, Deutsche Patentanmeldung 101 63 674.

Versicherung an Eides statt

Gemäß §5 Abs. 2 Ziff. 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 die Hilfe eines Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwandt habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt. Am 4. März 1998 wurde mir von der Universität Würzburg der akademische Grad „Diplom-Physiker (Univ.)“ verliehen. Weiterhin wurde mir am 03. September 2000 von der Universität Kaiserslautern ein Abschlusszertifikat „Medizinische Physik und Technik“ verliehen. Weitere akademische Grade habe ich bisher weder erworben, noch versucht zu erwerben.

Rainer Brandt