Hochschule
Bonn-Rhein-Sieg
University of Applied Sciences

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt
German Aerospace Center

Entwicklung von Aerogelen zur Anwendung in Kreislaufwärmerohren

Zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Science
in
Materials Science and Sustainability Methods

Hochschule Bonn-Rhein-Sieg
Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften

vorgelegt von:	Anna Mária Éles
Matrikel-Nr.:	9020838
Adresse:	Im Wiesengrund 8
	53347 Alfter
	anna@eles.de

eingereicht bei:	Prof. Dr. Christina Oligschleger
Zweitgutachter:	Dr. René Tannert

Alfter, 22. September 2020

Erklärung

Ich versichere, die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst zu haben. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Arbeiten anderer oder der Verfasserin/des Verfassers selbst entnommen sind, habe ich als entnommen kenntlich gemacht. Sämtliche Quellen und Hilfsmittel, die ich für die Arbeit benutzt habe, sind angegeben. Die Arbeit hat mit gleichem Inhalt bzw. in wesentlichen Teilen noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum

Rechtsverbindliche Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen Personen bedanken, die mir bei der Forschungsarbeit im Labor geholfen haben und mich bei der Erstellung meiner Masterarbeit unterstützt haben.

Bei Frau Dr. Barbara Milow möchte ich mich besonders bedanken, dass ich die Möglichkeit hatte in ihrer Abteilung „Aerogele und Aerogelverbundwerkstoffe“ meine Masterarbeit durchzuführen.

Dr. René Tannert danke ich vielmals für das interessante Thema, viele erhellende und informative Besprechungen und viel Geduld.

Bei Frau Prof. Dr. Oligschleger möchte ich mich gerne für die Übernahme der Erstkorrektur meiner Arbeit, ihrer Betreuung seitens der Hochschule und ebenfalls für viel Geduld bedanken.

Darüber hinaus gilt mein großer Dank Rebekka Probst für die vielen Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop.

Bei meiner Schwester Kata möchte ich mich herzlich bedanken für verständnisvolle und unterstützende Gespräche und für die Korrektur meiner Arbeit.

Abschließend möchte ich meinen Eltern und Tim danken, die mich unterstützt und motiviert haben, meine Masterarbeit zu beenden.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Resorcinol-Formaldehyd-Aerogele zur Anwendung in Kreislaufwärmerohren (LHP) als Dochtmaterial entwickelt. Aerogele als Dochtmaterial bilden aufgrund der hohen Porosität und der effektiven Kapillarwirkung eine gute Grundvoraussetzung für Stoff- und Wärmetransport. Diese Eigenschaften können zu einer Verbesserung der Kühlleistung einer Wärmepumpe beitragen. Dazu wurden Aerogele in Dochtform synthetisiert und anschließend erfolgte die Bestimmung der skelettalen Dichte, umhüllenden Dichte, Porosität und Gaspermeabilität. Zusätzlich wurde ein Test zum Schwellverhalten entwickelt. Außerdem wurden die Proben zur Fa. Allatherm gesendet, um die Anforderungen an die entwickelten RF-Aerogele in Dochtform zu prüfen. Die mechanische Bearbeitbarkeit der Aerogele konnte verbessert werden. Die Porosität und die Gaspermeabilität der untersuchten Aerogele lagen in einem optimalen Bereich. Nur die Durchgangsporengröße der Aerogele, die mittels Gasblasendruck-Analyse bestimmt wurde, benötigt weitere Rezeptentwicklungen und Messungen, um die größte Durchgangspore in Richtung 1 µm einzugrenzen.

Stichworte: Resorcinol-Formaldehyd-Aerogele, Kreislaufwärmerohre, Dochtmaterial

Abstract

In the context of this master thesis resorcinol-formaldehyde aerogels were developed as wick structure in loop heat pipes. Due to their high porosity and effective capillary action, aerogels as wick material are promising in loop heat pipes. The high porosity and the effective capillary action form the basis for mass and heat transfer. These properties can help to improve the cooling performance of a heat pump. For this purpose, aerogels were synthezised in wick form and then the skelettal density, envelope density, porosity and gas permeability were determined. In addition, a test for swelling behaviour was developed. Furthermore, the samples were sent to the external company Allatherm to test the requirements for the developed RF aerogels in wick shaped structure. The machinability of the aerogels could be improved. The porosity and the gas permeability of the aerogels could be investigated and were in a optimal range. Only the maximum limiting pore size, which was determined by the bubble point test, requires further recipe development and measurements to get closer to the maximum limiting pore size of 1µm.

Keywords: resorcinol-formaldehyde aerogels, loop heat pipes, wicks

Inhaltsverzeichnis

Erklärung I

Danksagung II

Kurzzusammenfassung III

Abstract IV

Tabellenverzeichnis VII

Abbildungsverzeichnis VIII

Einleitung 1

1 Theorie 2

1.1 Aerogele 2

1.2 Resorcinol-Formaldehyd-Aerogele 3

1.2.1 Reaktionsmechanismus 4

1.3 Sol-Gel-Prozess 7

1.4 Einfluss von Syntheseparametern auf Struktur und Eigenschaften . . 8

1.4.1 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Dichte 9

1.5 Resorcinol-Melamin-Formaldehyd-Aerogele 10

1.5.1 Reaktionsmechanismus 10

1.6 Trocknungsmethoden 11

1.7 Kreislaufwärmerohre 13

1.7.1 Funktionsweise 13

1.7.2 Dochtmaterialien 14

2 Experimenteller Teil 17

2.1 Materialien 17

2.2 Formgebung 17

2.3 Herstellung RF-Aerogele 18

2.3.1 RF01 18

2.3.2 RF02 19

2.3.3 RF03 19

2.4 Herstellung RMF-Aerogele 20
2.5 Charakterisierungsmethoden 20
2.5.1 Gaspyknometrie 20
2.5.2 Sandpyknometrie 21
2.5.3 Berechnung der Porosität 22
2.5.4 Rasterelektronenmikroskopie 22
2.5.5 Bestimmung der Gaspermeabilität 23
2.5.6 Bestimmung des Schwellverhaltens in Isopropanol 23
2.6 externe Methoden 24
2.6.1 mechanische Bearbeitung 24
2.6.2 Bestimmung der größten Durchgangspore 24
2.6.3 Bestimmung der Porosität 24
2.6.4 Bestimmung des Schwellverhaltens in Isopropanol 25

3 Ergebnisse und Diskussion 26
3.1 Dichten und Porosität 26
3.2 Rasterelektronenmikroskopie 27
3.3 Gaspermeabilität 33
3.4 Schwellverhalten 34
3.5 externe Methoden 35

4 Fazit und Ausblick 42

Anhang 48

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Trocknungsmethoden 3
Tab. 2: Anforderungen an Dochtstrukturen 15
Tab. 3: Dochtmaterialien und charakteristsche Kennwerte 16
Tab. 4: Verwendete Chemikalien in den Synthesen 17
Tab. 5: RF01-Proben 18
Tab. 6: RF02-Proben 19
Tab. 7: RF03-Proben 19
Tab. 8: RMF-Proben 20
Tab. 9: Dichten und Porositäten 27
Tab. 10: Berechnete Gaspermeabilitäten 34
Tab. 11: Schwelltest in Isopropanol 35
Tab. 12: Extern gelieferte Proben 36
Tab. 13: Vergleich Schwellungen 39
Tab. 14: Beschreibung der Testmethoden bei Allatherm 48
Tab. 15: Auflistung der hergestellten Proben 49

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: RF-Aerogel 4
Abb. 2: Deprotonierung von Resorcinol; mesomere Grenzstrukturen des Resorcinat-Ions 5
Abb. 3: Additionsreaktion 6
Abb. 4: Resolstruktur 6
Abb. 5: Methylenglykol 7
Abb. 6: o-Chinonmethid 7
Abb. 7: Sol-Gel-Prozess 8
Abb. 8: Allgemeine Reaktionsgleichung von RMF 10
Abb. 9: RMF-Struktur 11
Abb. 10: Bildung eines Meniskus in Poren 12
Abb. 11: Kreislaufwärmerohr (schematisch) 14
Abb. 12: Formgebung der Aerogeldochte 18
Abb. 13: Heliumpyknometer 21
Abb. 14: Sandpyknometer 22
Abb. 15: Gaspermeabilität (schematisch) 23
Abb. 16: Vergleich Synthesebedingungen der Probe RF01-LHP02 28
Abb. 17: Vergleich der Probenreihe RF01 29
Abb. 18: REM-Aufnahmen Probenreihe RF02 30
Abb. 19: REM-Aufnahmen Probenreihe RF03 31
Abb. 20: REM-Aufnahmen Probenreihe RMF 32
Abb. 21: Durch mechanische Bearbeitung gebrochene Probe 36
Abb. 22: Externe mechanische Bearbeitung 38
Abb. 23: Neue Einspannung der Proben 38
Abb. 24: Aufbau Bubble Point Test 39
Abb. 25: Bubble Point Test - gleichmäßige Bläschenbildung 40
Abb. 26: Deformation der Probe LHP08 41

Einleitung

Energieeffizienz und Nachhaltigkeit sind globale Herausforderungen der Bevölkerung. Die Agenda 2030, die von den Vereinten Nationen entwickelt wurde, zeigt 17 globale Ziele zur nachhaltigen Entwicklung in den Bereichen Soziales, Umwelt und Wirtschaft auf[1]. Die deutsche Nachhaltigkeitsstrategie ist der Beitrag Deutschlands zu diesen globalen Zielen. Das Ziel 7 der *Sustainable Development Goals (SDG)* befasst sich mit erneuerbaren Energien und Energieeffizienz. Aerogele bieten hier eine hervorragende Materialklasse, mit der zum Beispiel durch effektivere Wärmedämmung die Einsparung von Energie erreicht werden kann. Beispiele hierfür sind Aeroclay[2], Aerogeldämmvliese[3] und Aerogeldämmputz[4]. Auch Aerogele aus erneuerbaren Rohstoffen werden immer gefragter in medizinischen Anwendungen, beispielsweise bei Zahnimplantaten[5, 6], bei der Gewebezüchtung (*tissue engineering*) und bei der Arzneiwirkstoffabgabe (*drug delivery*)[7, 8], aber auch in Bereichen wie Filtration, Gasadsorption und Schadstofftrennung gibt es vielversprechende Aerogele auf Basis von erneuerbaren Materialien[8]. Allerdings haben Aerogele auch eine nanoporöse Struktur und können durch ihre offenporige Struktur Gase oder Flüssigkeiten leiten.

Kreislaufwärmerohre sind passive Systeme, die zur Wärmeübertragung genutzt werden. Ihre einzigartige Funktion in jeder räumlichen Lage zu funktionieren und die vielseitige Anwendung durch verschiedene Arbeitsmittel und Dochtstrukturen machen sie attraktiv für vielfältige Anwendungsbereiche. Durch ihren verlässlichen Betrieb und ihre starke Pumpfähigkeit haben sie besonders in der Luft- und Raumfahrt Anwendung gefunden[9]. Die Anwendung als Dochtstruktur in Kreislaufwärmerohren zur Wärmeableitung bzw. Zurückgewinnung könnte hier einen großen Beitrag zur Nachhaltigkeit leisten. Herkömmliche Dochtstrukturen aus Metallen beispielweise haben eine viel geringere Porosität im Vergleich zu Aerogelen, die Porositäten von über 90% haben können. Auch durch ihre hervorragenden Kapillarkräfte kann die Effizienz der Kreislaufwärmerohre gesteigert werden.

1 Theorie

1.1 Aerogele

Aerogele sind einzigartige Materialien, die aus Gelmaterialien entstehen und, wie das Präfix *aero* schon andeutet, zum Großteil aus Luft bestehen. Kennzeichnend für die Struktur ist ein geringer Feststoffanteil und ein filigranes, festes Netzwerk. Äußerst niedrige Dichten, offene Poren und eine hohe innere Oberfläche sind besondere Eigenschaften von Aerogelen[10]. Aufgrund dieser Eigenschaften haben sie im Allgemeinen ein sehr hohes spezifisches Volumen, verfügen über eine erstklassige Wärmedämmung und haben eine hervorragende Schalldämmung[10, 11].

Kistler berichtete erstmals 1932 über die Herstellung von Aerogelen durch Sol-Gel-Verfahren und Austausch von Lösemittel durch Luft, sodass die Gelstruktur erhalten bleibt. Er erwähnte auch verschiedenste Stoffe, aus denen er erfolgreich Aerogele hergestellt hat[12]. *Kistler* entwickelte eine Methode zur Entfernung des Lösemittels mit der das Gelnetzwerk nicht kollabiert, die Trocknung mit einem überkritischen Fluid. Bei dieser überkritischen Trocknung wird verhindert, dass sich ein Meniskus in den Gelporen bildet, wodurch ein Druck auf die Porenwände ausgebübt wird, sodass die Zellwände kollabieren[11]. Zunächst wurden alle Gele, die überkritisch getrocknet wurden als Aerogele bezeichnet, unabhängig von der entstehenden Struktur. Allerdings können heutzutage auch konventionelle Trocknungsmethoden zu offenporösen Nanostrukturen führen, sodass diese auf den Herstellungsprozess bezogene Definition nicht ausreicht[10, 13]. Die Definition der Aerogele über die Trocknungsmethode ist in Tabelle 1 dargestellt. *Hüsing* gibt in ihrem Artikel *Aerogele*[10] einen guten Überblick über diese Problematik der "richtigen„ Definition. Aerogele können auch als Feststoffe definiert werden, bei denen die flüssige Komponente des Gelkörpers gegen Luft ausgetauscht wird, sodass charakteristische Poren- bzw. Netzwerkstrukturen erhalten bleiben[10]. Beide Definitionen sind noch üblich, in dieser Arbeit werden die hergestellten Xerogele ebenfalls als Aerogele bezeichnet, da diese sehr wenig Schrumpfung und hohe Porositäten aufweisen.

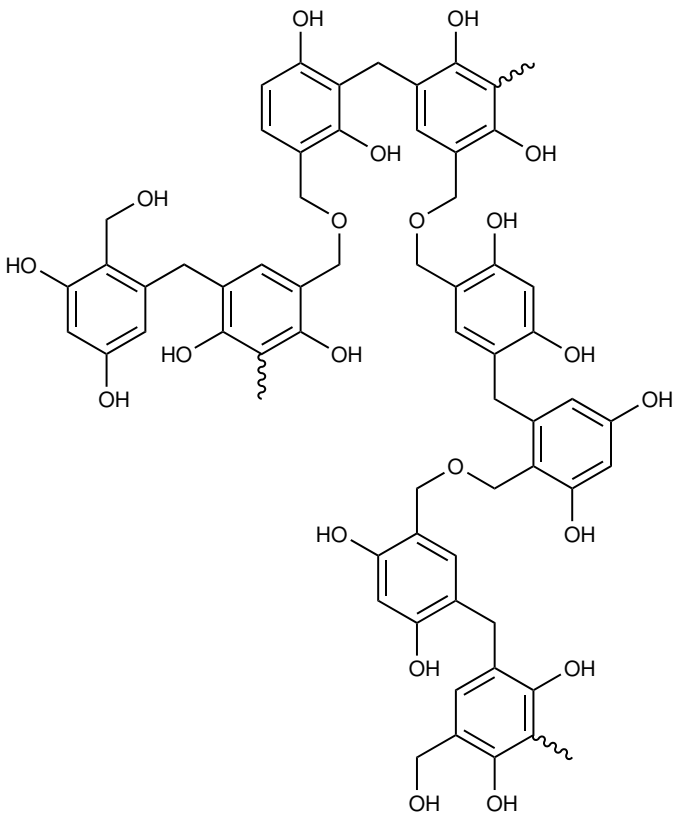
Tabelle 1: Bezeichnungen für trockene Gele resultierend aus deren Trocknungsmethoden

Cryogel	→	Sublimation des Lösungsmittels unter den Tripelpunkt (Gefriertrocknung)
Xerogel	→	Verdampfung des Lösungsmittels (Trocknung bei Umgebungsdruck)
Aerogel	→	Erhöhung von Druck und Temperatur zur Erreichung des kritischen Punktes des Lösungsmittels (überkritische Trocknung)

1.2 Resorcinol-Formaldehyd-Aerogele

Über die ersten Resorcinol-Formaldehyd (RF)-Aerogele wurde 1989 von *Pekala* berichtet. RF-Aerogele (und Resorcinol-Melamin-Formaldehyd(RMF-)-Aerogele) gehören zu den organischen Aerogelen[11]. Weitere Beispiele für organische Aerogele sind Chitosan und Cellulose[8] auf Basis von Polysacchariden oder Polyurethan-Aerogele[14] auf Basis von Polyolen und Diisocyanaten. Bei der RF-Synthese reagieren Resorcin und Formaldehyd mit Wasser und Natriumcarbonat unter Bildung von Methylen- bzw. Methylenetherbrücken zu einem stark verknüpften dreidimensionalen Gelnetzwerk. Beim Übergang von Sol zu Gel entstehen vorläufig viele kleine Polymerpartikel (Cluster)[15], die dann ein Netzwerk bilden und sich schließlich zu einem Gel zusammenfügen. Auf Abbildung 1 ist links die allgemeine Molekülstruktur von RF-Aerogelen und rechts das Beispielbild eines unterkritisch getrockneten RF-Aerogels dargestellt. Das Foto rechts zeigt die typische rotbraune Farbe von RF-Aerogelen. Besondere Eigenschaften von RF-Aerogelen sind hohe Porositäten (80-99%), hohe spezifische Oberflächen (500-2000 m^2/g), niedrige Wärmeleitfähigkeiten (0,01-0,05 $W/(K*m)$) und eine niedrige skelettale Dichte (0,01-0,3 g/cm^3). Im Vergleich zu Silica-Aerogelen haben RF-Aerogele eine hohe Druckfestigkeit, aber RF-Aerogele sind, wie Silica-Aerogele, normalerweise spröde/brüchig. Allerdings wurden auch superflexbile RF-Aerogele entwickelt, wodurch sich wieder neue Anwendungsbereiche öffnen[16]. Anwendung finden RF-Aerogele in der thermischen und akustischen Dämmung. Karbonisierte RF-Aerogele finden als Kohlenstoffaerogele Anwendung in der Gießereitechnik[17] oder in der Batterietechnik[18].

Produkte von Polykondensationsreaktionen von Resorcinol (1,3-Dihydroxybenzol) und Formaldehyd gehören zur Klasse der Phenol-Harze. Im Jahr 1910 waren Phenol-



(a) Molekülstruktur

(b) unterkritisch getrocknetes RF

Abbildung 1: RF-Aerogel

Harze die ersten industriell hergestellten synthetischen Polymere unter dem Namen Bakelit, nach dem Erfinder L.H. Baekeland. Die Reaktion der Phenol-Harze ist, aufgrund der industriellen Bedeutung, sehr detailliert untersucht worden[13].

1.2.1 Reaktionsmechanismus

Bei der basischen Katalyse wird zunächst mit Na_2CO_3 die Additionsreaktion von Resorcinol an Formaldehyd begonnen. Das Na_2CO_3 löst sich in Wasser (1) und es entstehen Na^+-Ionen und ${CO_3}^{2-}$-Ionen. Anschließend reagiert das Carbonation mit Wasser zu OH^- und Hydrogencarbonat (${HCO_3}^-$)(2), sodass ein Hydroxidüberschuss entsteht.

$$Na_2CO_{3\ (s)} + H2O_{(aq)} \longrightarrow 2\,\mathrm{Na}^+_{(aq)} + {\mathrm{CO}_3}_{\ (aq)}{}^{2-} \tag{1}$$

$$\mathrm{CO_3}^{2-} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{HCO_3}^- + \mathrm{OH}^- \tag{2}$$

$$HCO_3^- \overset{+\Delta H}{\rightleftharpoons} OH^- + CO_2\uparrow \tag{3}$$

Die Hydroxidionen deprotonieren dann im nächsten Schritt das Resorcinol, sodass sich ein neues Gleichgewicht in Gleichung 2 einstellt und neue Hydroxidionen nachgebildet werden. Das übrige Hydrogenkarbonat reagiert später im Ofen zu CO_2 und OH^--Ionen. Durch die Deprotonierung des Resorcinols entstehen mesomere Grenzstrukturen (Abb. 2). Die elektrophile Addition von Resorcinol an Formaldehyd ist für die Positionen 2, 4 und 6 begünstigt, durch die hohe Elektronendichte an den OH^--Gruppen des Resorcinols, die einen +M-Effekt auf den Benzolring ausüben. Die sterische Hinderung an Position 2 führt dazu, dass die elektrophile Substitution überwiegend an den Positionen 4 und 6 stattfindet.

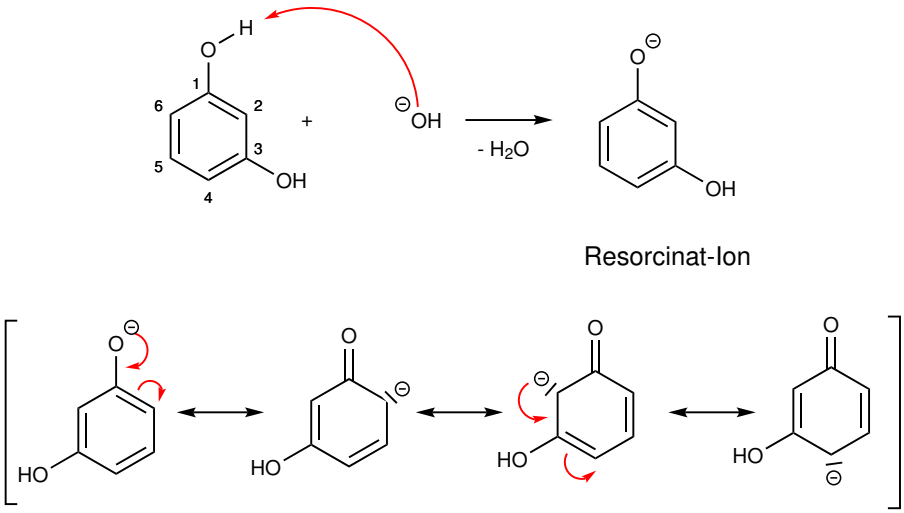


Abbildung 2: Deprotonierung von Resorcinol; mesomere Grenzstrukturen des Resorcinat-Ions

Durch die Mesomerie des Resorcinat-Ions kann das Carbanion einen nucleophilen Angriff an das elektronenarme C-Atom des Formaldehyds starten, da das Sauerstoffatom einen -M-Effekt auf das Kohlenstoffatom ausübt. Das entstandene Hydroxymethylresorcin reagiert in Anwesenheit von Formaldehyd weiter und es entsteht Dihydroxymethylresorcin (Abb. 3). Im nächsten Schritt entstehen durch eine Kondensationsreaktion Oligomere, sogenannte Resole. Abbildung 4 zeigt die Reaktion eines Resorcinat-Ions mit einem Dihydroxymethylresorcinat-Ion zu einer Resol-Struktur. Es entstehen die typischen Methylenetherbrücken ($-CH_2-O-CH_2-$).

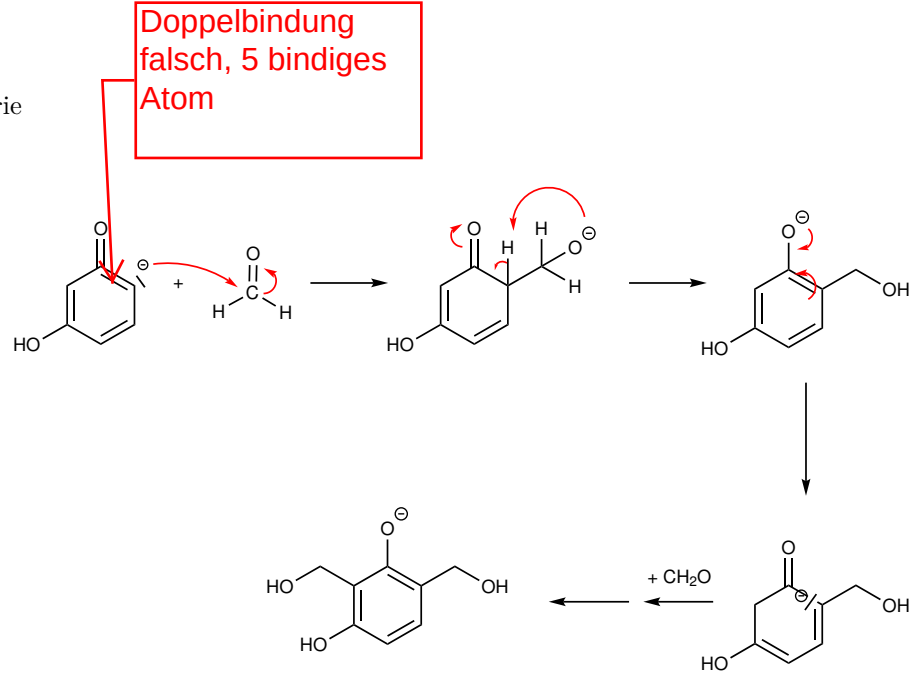


Abbildung 3: Additionsreaktion

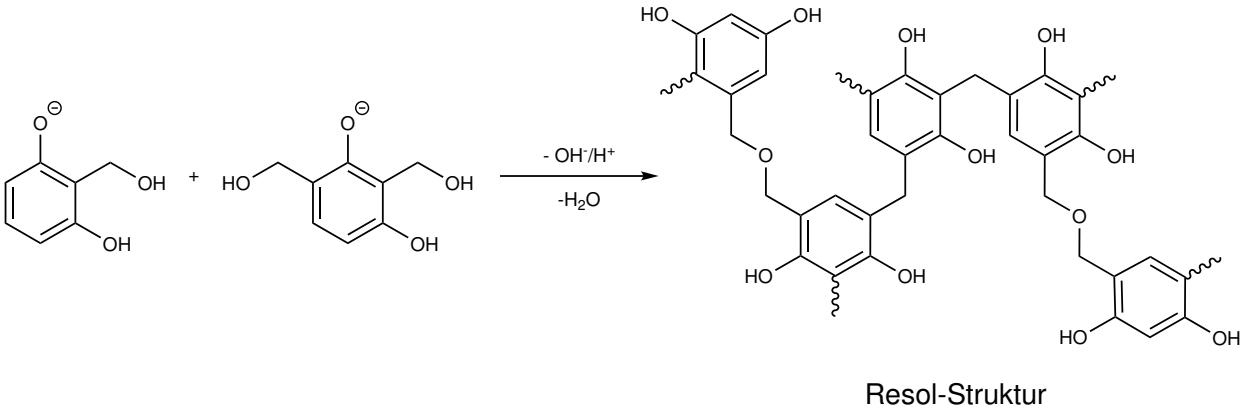


Abbildung 4: Resole

Unter sauren Bedingungen wird Formaldehyd, das hauptsächlich als Methylenglykol in Wasser vorliegt, protoniert (Abb. 5). Durch die Aktivierung des Methylenglykols ist eine schnelle Reaktion unter Abspaltung von Wasser begünstigt. Nach der Entstehung des Hydroxymethylresorcins und dessen Deprotonierung, kommt es zur Bildung eines *o*-Chinonmethids, welches unter Wasserabspaltung mit Resorcin weiterreagiert. Hierbei wird die Bildung von Methylenbrücken ($-CH_2-$) bevorzugt, im Gegensatz zur basischen Katalyse (Abb. 6). Das *o*-Chinonmethid wird unter sauren Bedingungen schnell gebildet und reagiert schnell weiter, da der mesomeriestabiliserte Benzolring bevorzugt wird. In der basischen Synthese kann es auch zur Bildung von *o*-Chinonmethid kommen, allerdings sehr langsam. Die novolakartigen Strukturen, die eher unter sauren Bedingungen entstehen, und restlichen Oligomere und Monomere verknüpfen sich schließlich zu einem dreidimensional verzweigten RF-Aerogel[16, 17, 19].

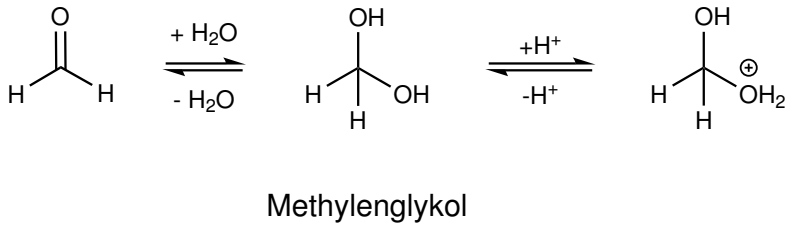


Abbildung 5: Methylenglykol

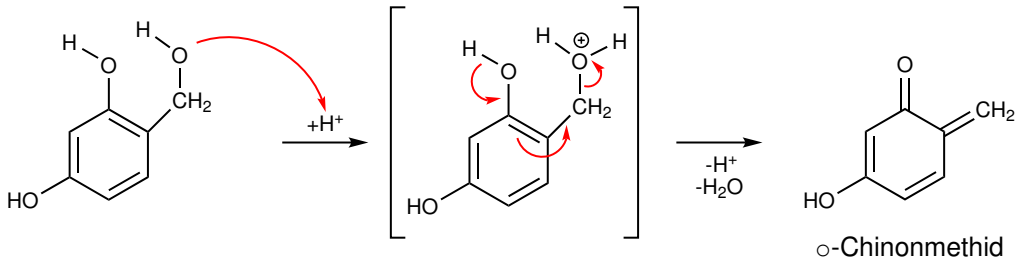


Abbildung 6: *o*-Chinonmethid

1.3 Sol-Gel-Prozess

Die RF-Synthese folgt dem Sol-Gel-Prozess ähnlich wie anorganische Gele. Bei der Kondensationsreaktion entstehen zuerst Cluster in Nanometerbereich, und anschließend verknüpfen sich diese zu einem Gel. Temperatur, pH-Wert und Konzentration der Edukte sind typische Sol-Gel-Parameter und beeinflussen die Bildung der Cluster. Abbildung 7 zeigt schematisch den Sol-Gel-Prozess. Zunächst werden alle Chemikalien gemischt und dann entsteht durch Kolloidbildung ein Sol, welches nach und nach durch Agglomeration der Kolloide zu einem dreidimensionalen Netzwerk wird. Dieses Netzwerk wird als Hydrogel bezeichnet[13]. Beim Altern soll das vorhandene Netzwerk stabilisiert werden, indem übrige Monomere abreagieren und lose Enden verknüpft werden[13]. Im letzten Schritt wird das Aerogel getrocknet.

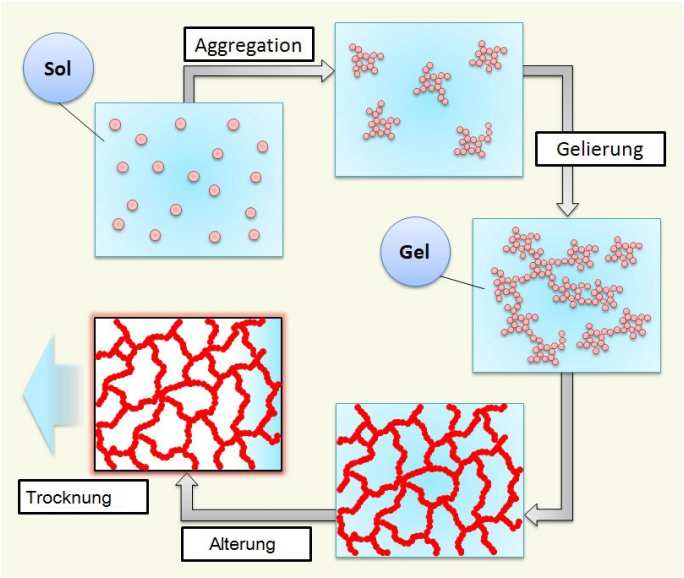


Abbildung 7: schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses von RF-Aerogelen (nach[20])

1.4 Einfluss von Syntheseparametern auf Struktur und Eigenschaften

Die Verhältnisse von **Resorcin zu Wasser (R/W)**, **Resorcinol zu Na_2CO_3 (R/C)** und **Resorcinol zu Formaldehyd (R/F)** führen zu verschiedenen Morphologien[11]. Ebenfalls können die Eigenschaften und Struktur durch den **pH-Wert**, **Alterungszeit** und **-temperatur** variiert werden[17].

Hohe Katalysatorkonzentrationen (z.B. R/C=50) führen zu mesoporösen Strukturen, welche vergleichbar sind mit basisch-katalysierten Silica Aerogelen[21]. Die Größe und die Anzahl der gebildeten Cluster zu Beginn der Reaktion sind vorallem vom R/C-Verhältnis abhängig. Ein niedriges R/C-Verhältnis führt zu vielen kleinen Clustern, sodass kaum freie Monomere bleiben. Die Struktur ist dann sehr fein.

Das Verhältnis von R/W wirkt auf die Porengrößenverteilung und die innere Oberfläche. Ein erhöhtes R/W-Verhältnis führt zu einem höheren Feststoffgehalt, der verknüpft ist mit der umhüllenden Dichte und der Wärmeleitfähigkeit. Das bedeutet je höher der Feststoffgehalt ist, desto höher ist die resultierende Dichte[22]. *Pekala*[23] zeigt in seiner Veröffentlichung, dass es eine optimale Dichte gibt ($157 kg/m^3$), bei der die Wärmeleitfähigkeit bei $0,012 W/(m * K)$ liegt, was sogar unter derjenigen von Silica-Aerogelen liegt.

Das R/F-Verhältnis ist verantwortlich für die Verknüpfungen. Bei einem Verhältnis von 1:1 entstehen eher langkettige Moleküle, die mehr an Kunststoffe erinnern

(RF-Harze, z.B. Bakelit), da sie nicht porös sind. Daher muss bei der Aerogelsynthese das Formaldehyd im Überschuss vorliegen, damit das Resorcinol möglichst viele Verknüpfungen bilden kann[21].

Mit der Änderung des pH-Wertes können zwei Mechanismen beeinflusst werden. Das ist zum einen die Hydroxymethylierung, die bevorzugt im basischen Milieu abläuft, und zum anderen die Polykondensation von Formaldehyd, die bevorzugt im sauren Milieu abläuft. Im Sauren entstehen größere Partikel und auch die Poren werden größer. Im Basischen bilden sich viele kleinere Partikel und kleinere Poren (nm-Bereich) aus, ferner ist die Vernetzung geringer, da die Kondensationsreaktion von Formaldehyd eingeschränkt ist[24].

Die Alterungstemperatur und -dauer haben einen Einfluss auf die Struktur. Bei höheren Temperaturen wird die Gelationsdauer verkürzt, sodass weniger Wachstum stattfindet und die Struktur feiner wird. Bei Erhöhung der Alterungszeit können weitere Verknüpfungen und Cluster gebildet werden, ebenso können noch vorhandene Monomere abreagieren[25, 26].

1.4.1 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Dichte

Die elastischen Eigenschaften von Aerogelen können über ein sogenanntes *Power Scaling Law* (exponentielles Skalierungsgesetz) bestimmt werden. *Gibson* und *Ashby*[27] zeigen in ihrem Buch, dass für offenporige Zellen gilt, dass das E-Modul proportional zu der umhüllenden Dichte ist. Für den E-Modul von Aerogelen gilt dann vereinfacht Gleichung 4, wobei m ein Exponent und ρ_e die umhüllende Dichte ist[28]. Der Exponent liegt bei Celluloseaerogelen aus Salzhydratschmelzen bei 3-4[28] und bei Silikaaerogelen liegt er zwischen 2,9 und 3,4[29]. Für RF-Aerogele, die unterkritisch getrocknet wurden, liegt der bei 2,7[29].

Aus dem *Power Scaling Law* geht hervor, dass durch eine geringe Erhöhung der Dichte, die mechanischen Eigenschaften (E-Modul) deutlich gesteigert werden können, bei RF-Aerogelen um die Potenz 2,7.

$$E \propto {\rho_e}^m \tag{4}$$

1.5 Resorcinol-Melamin-Formaldehyd-Aerogele

Resorcinol-Melamin-Formaldehyd-(RMF-)Aerogele sind ähnlich aufgebaut wie RF-Aerogele, besitzen allerdings einen hohen Stickstoff(N)-Gehalt wegen des zusätzlichen Melamins[30]. Daher sind RMF-Aerogele (wie auch Melamin-Formaldehyd-(MF-)-Aerogele) attraktive Ausgangsmaterialien für Kohlenstoffaerogele, die für Batterieanwendungen [31] oder in Superkondensatoren[30] verwendet werden können.

Im Vergleich zu den unterkritisch getrockneten RF-Aerogelen sind RMF-Aerogele mechanisch deutlich stabiler, haben allerdings auch eine geringere Porosität. Durch ihre einfache und schnelle Herstellung und die unterkritische Trocknung sind RMF-Aerogele zeiteffizient und günstig im Vergleich zu herkömmlichen Synthesen und überkritisch getrockneten Aerogelen[32].

1.5.1 Reaktionsmechanismus

Es finden zwei ähnliche Schritte, wie in der RF-Synthese, in der RMF-Synthese statt. Zunächst ist die Additionsreaktion von Resorcinol und Formaldehyd gleich der RF-Synthese. Ebenso können zwischen den gebildeten Resolen Methylen- bzw. Methyletherbrücken entstehen. Aber durch das Melamin gibt es einen weiteren Reaktionspartner, der ebenfalls mit Formaldehyd eine Additionsreaktion eingehen kann. Abbildung 8 zeigt die allgemeine Reaktionsgleichung mit den Edukten zum Produkt.

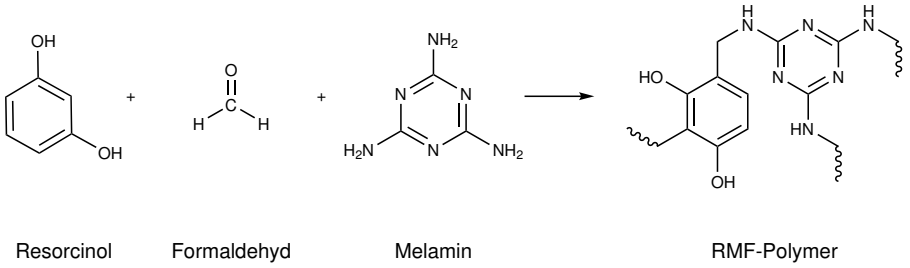


Abbildung 8: allgemeine Reaktionsgleichung von Resorcinol, Melamin und Formaldehyd zum RMF-Polymer

Am Ende entsteht ein gemischtes Netzwerk aus Resorcinol und Melamin, verknüpft über $-CH_2-O-CH_2-$oder $-CH_2-$Brücken (siehe Abb. 9)[31–33]. In Abbildung 9 ist zu sehen, dass Verknüpfungen zwischen zwei Resorcinol Molekülen (1), Resorcinol und Melamin (2) oder zwei Melamin-Molekülen (3) entstehen können.

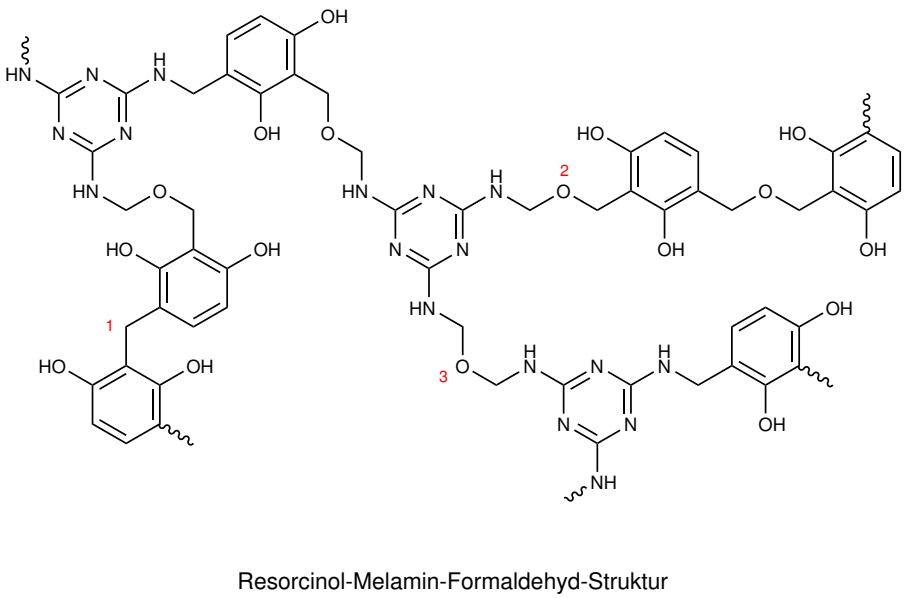


Abbildung 9: RMF-Struktur (nach[31])

1.6 Trocknungsmethoden

Gele können prinzipiell über drei Wege getrocknet werden (siehe Tabelle 1). Eingegangen wird hier näher auf die Trocknung bei Umgebungsdruck und die überkritische Trocknung. Es gilt prinzipiell, dass Gele weniger schrumpfen beim Trocknen, wenn der Dampfdruck des Lösungsmittels gering ist und es eine geringe Oberflächenspannung besitzt[10].

unterkritische Trocknung Die einfachste Methode um die Porenflüssigkeit zu entfernen, ist die Trocknung bei Umgebungsdruck (*unterkritische Trocknung*), wobei die Flüssigkeit bei Raumdruck verdampft wird. Es entstehen drei Phasen während der Trocknung, die feste Phase des Netzwerks, die flüssig-gasförmige Region und die Gasphase, bis die flüssige Porenflüssigkeit komplett in die Gasphase übergeht[13]. Die unterkritische Trocknung kann genutzt werden, wenn die Porenwände stark genug sind um der Oberflächenspannung und den Kapillarkräften entgegenzuwirken. Im Gegensatz zur überkritischen Trocknung ist die unterkritische Trocknung kostengünstig und zeiteffizient, da kein Autoklav mit hohen Drücken und kein überkritisches Fluid benötigt wird. Um Aerogele industriell anzuwenden, ist diese Trocknungsmethode von hoher Bedeutung[10]. Wenn das R/C- und das R/W-Verhältnis erhöht werden, dann entstehen Partikel und Poren im Mikrometerbereich, sodass die Strukturen stabil genug sind und nur eine geringe Schrumpfung entsteht. Die Gelstruktur bleibt intakt[16]. Wenn eine Trocknung bei Umgebungsdruck nicht möglich

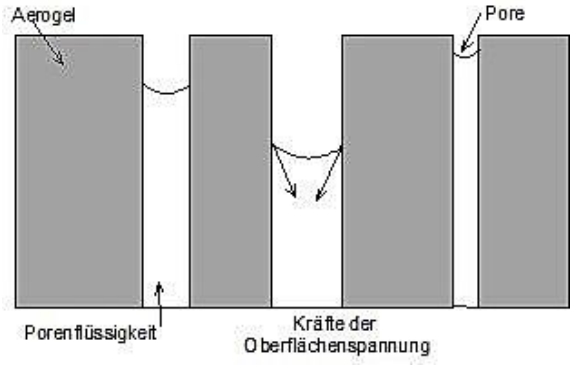


Abbildung 10: Menisken in Poren haben die gleiche Krümmung bei gleichem Druck; große Poren werden zuerst geleert (nach[10])

ist, weil das Netzwerk zerstört wird, dann ist die beste Möglichkeit, um die Struktur zu erhalten, die überkritische Trocknung.

überkritische Trocknung Um überkritisch Trocknen zu können muss das Wasser, welches in der Synthese verwendet wurde, mit einem Lösungsmittel ausgetauscht werden. Als Lösungsmittel werden meistens Alkohole (Methanol, Ethanol, Isopropanol und Aceton) verwendet, die sich vollständig in CO_2 lösen. Beim überkritischen Trocknen wird das überkritische Fluid in gasförmigem Zustand entfernt, sodass weder Oberflächenspannung noch Kapillarkräfte wirken können. Da viele Sole empfindliche Gelnetzwerke bilden, ist die überkritische Trocknung die klassische Trocknungsmethode[13], welche *Kistler* als erster vorschlug. Bei einem Druck von ca. 80 bar und einer Temperatur von 31°C erreicht CO_2 den überkritischen Zustand. Die Porenflüssigkeit (Aceton, Ethanol oder Isopropanol) löst sich im CO_2, welches im überkritischen Zustand ist. Sobald das Lösungsmittel aus den Poren entfernt ist, kann der Druck im Autoklaven reduziert werden, sodass das CO_2 in die Gasphase übergeht und ohne Schädigung des Netzwerks entweichen kann[16].

Poren mit verschiedenen Porengrößen werden zu unterschiedlichen Zeiten geleert, sodass ein Spannungsunterschied zwischen den Porenwänden entsteht und diese brechen[10]. So entstehen Risse oder die Porenwände haften aneinander. Abbildung 10 stellt die unterschiedliche Leerung der Poren dar, wenn die Flüssigkeit verdampft. Der Meniskus, der sich ausbildet, belastet die Porenwände durch Zugkräfte, sodass die Struktur zerstört wird[10].

Diese Trocknungsart, die ursprünglich für elektronenmikroskopische Untersuchungen entwickelt wurde, wird auch als *kalte* Trocknung bezeichnet[10].

1.7 Kreislaufwärmerohre

Kreislaufwärmerohre sind passive Systeme, die eine minimale Anzahl an beweglichen Teilen haben. Besondere Vorteile sind ihre Widerstandskraft gegen Gravitationsbelastungen (9g fähig), Vibrationen und klimatische Veränderungen, z.B. Frost (Einfrieren) und Tau (Kondensation). Das erste Kreislaufwärmerohr (loop heat pipe - LHP) wurde 1972 von russischen Forschern, *Maydanik* und *Gerasimov*, in Betrieb genommen und getestet[34]. LHPs sind zweiphasige Wärmepumpen, in denen ein Fluid kondensieren und evaporieren kann und im Kreis geführt wird[9, 35]. Ein weites Spektrum an Fluiden ist nutzbar und dadurch ein großer Temperaturbereich abdeckbar, von cryogenen bis Hoch-Temperatur-Anwendungen[36]. LHPs wirken als thermische Diode, da die Wärme nur in eine Richtung abgeführt werden kann[35].

1.7.1 Funktionsweise

Abbildung 11 zeigt den Aufbau eines Kreislaufwärmerohres. An der oberen Seite wird die Wärme aufgenommen, sodass das Laufmittel verdampfen kann und durch die Kapillarkräfte durch den Docht (wick) geleitet wird (2). Die Kapillarstruktur des Dochts trennt die Flüssigkeit von dem Dampf. Am Rand des Dochtes gibt es oft eine oder mehrere Rillen, welche das entstandene Gas schneller vom Docht wegleiten sollen. Dann fließt das Gas (3) durch den Leitungskanal zum Kondensator, wo es unter Wärmeabgabe kondensiert(4). Das Laufmittel fließt zurück Richtung Verdampfer, um sich dann im Reservoir zu sammeln bzw. um erneut Wärme aufzunehmen (1)[34, 35].

Durch den lokalen Überdruck bei der Wärmeaufnahme und die Kapillarkräfte ist die loop heat pipe unabhängig von Schwerkraft und der Ausrichtung. Wichtige Kriterien zur Auswahl des richtigen Fluids sind dessen Schmelz- und Siedepunkt, Wärmeleitfähigkeit des Fluids und des Dochts, chemische Beständigkeit des Dochtes und der Leitungen in der LHP und das Benetzungsverhalten der Kapillarstruktur[35].

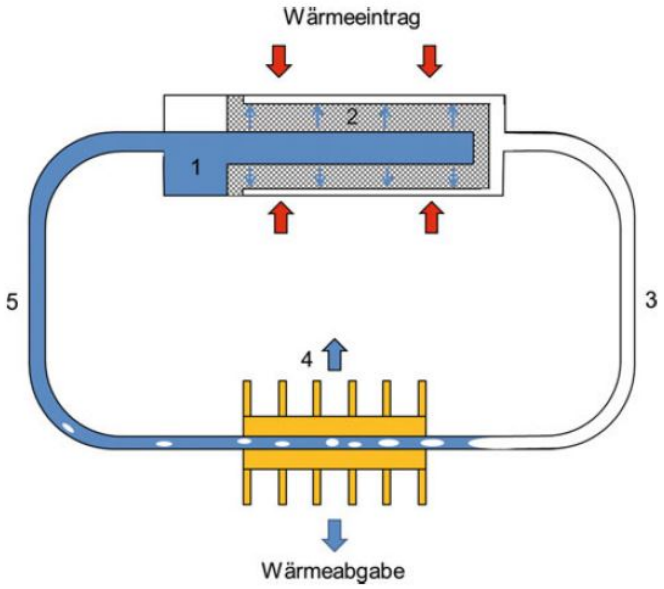


Abbildung 11: schematische Darstellung eines Kreislaufwärmerohres[35]

1.7.2 Dochtmaterialien

Kapillarstrukturen in Kreislaufwärmerohren können aus porösem Material sein, aber auch aus einem Drahtgeflecht oder nur aus einer gerillten Oberfläche bestehen[35]. Am meisten verbreitet für poröse Strukturen sind Metalldochte aus gesinterten Metallpulvern, da relativ kleine Poren und Porengrößenverteilungen während des Sinterprozesses entstehen. Weitere Vorteile sind mechanische Stabilität und chemische Stabilität gegen viele Fluide. Einige Forschungsgruppen beschäftigen sich auch mit porösen Kunststoffwicks, z.B. aus PTFE[37] und PP[38]. Weitere Publikationen beschäftigen sich mit gedruckten Dochtstrukturen[39], welche ein interessantes neues Feld eröffnen. Die poröse Struktur beim 3D-Druck kann nahezu jedes Design haben, wobei sogar die mechanische Bearbeitung für die Rillen in Zukunft entfallen kann. Allerdings haben diese Dochte noch erheblichen Forschungsbedarf, da die effektive Porengröße und auch die Permeabilität zu hoch sind[39]. Einige charakteristische Anforderungen sind zum Beispiel Porosität, effektiver Porenradius, Permeabilität und thermische Leitfähigkeit[34]. Durch verschiedene Messmethoden und Forschungsgruppen sind die Angaben der effektiven Porengröße in den Publikationen nicht einheitlich, wobei effektiver Porenradius, größter Porenradius und Porengröße vermutlich das Gleiche bedeuten. Tabelle 3 zeigt einige Dochtmaterialien mit dazugehörigen Kennwerten.

Tabelle 2 zeigt relevante Kriterien für Metalldochte, die von der Fa. Allatherm

Tabelle 2: Anforderungen an Dochtstrukturen

Parameter	benötigter Wert	zutreffender Test
Porengröße	kleiner als 1µm	Bubble Point Test
Gaspermeabilitätkoeffizient	höher als $1 \cdot 10^{-}13m^2$	Permeabilitätstest
Porosität	höher als 70%	Porositätstest
Druckabfall	-	Bubble Point Test
Kapillardruck	-	Bubble Point Test

ausgearbeitet wurden. Die größte Pore kann über die Gleichung 5 bestimmt werden[40].

r bezeichnet den Radius der größten Pore (limitierender Radius), σ steht für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, Θ ist der Benetzungswinkel und Δp bezeichnet den Bubble-Point-Differenzdruck.

Der größte Porenradius wurde von der Fa. Allatherm mit der vereinfachten und angepassten Gleichung 6 bestimmt. σ beschreibt die Oberflächenspannung des verwendeten Fluids, P beschreibt den gemessenen Druck während des Bubble Point Tests und r bezeichnet den berechneten Radius der größten Pore. Der $cos\Theta$ aus Gleichung 5 kann als 1 angenommen werden, da davon ausgegangen wird, dass das Fluid die Aerogele vollständig benetzen soll. Δp kann vereinfacht nur als P angenommen werden, da die Aerogele direkt unter der Oberfläche liegen, sodass der hydrostatische Druck vernachlässigt werden kann.

$$r = \frac{2\sigma \cdot cos\Theta}{\Delta p} \tag{5}$$

$$r = \frac{2\sigma}{P} \tag{6}$$

Tabelle 3: Dochtmaterialien und charakteristische Kennwerte

Material	Porosität (%)	Effektiver Porenradius (μm)	Permeabilität ($*10^{-13}$, m^2)	Thermische Leitfähigkeit ($W/(mK)$)	Porengröße (μm)	größter Porenradius (μm)
Nickel[34]	60-75	0,7-10	0,2-20	5-10		
Titan[34]	55-70	3-10	4-18	0,6-1,5		
Kupfer[34]	55-75	3-15	0,2-20	5-10		
PP[38]	40-50			0,2	0,5-25	
UHMW PE[41]	50				4,0	
PTFE(A)[41]	27		0,0063			0,8
PTFE(B)[41]	34		0,0334			1,2
PTFE(C)[41]	50		0,648			2,2
Edelstahl (gedruckt)[39]	46	125	1305			2,2

2 Experimenteller Teil

Im Anhang sind in Tabelle 15 alle Probenbezeichnungen und wichtigen Syntheseparameter dargestellt. Es wurden drei verschiedene RF-Aerogele und eine Sorte RMF-Aerogele hergestellt (RF01, RF02, RF03, RMF), von denen ein Teil an den Projektpartner Allatherm nach Lettland verschickt wurden. Im folgenden werden alle Synthesen beschrieben.

2.1 Materialien

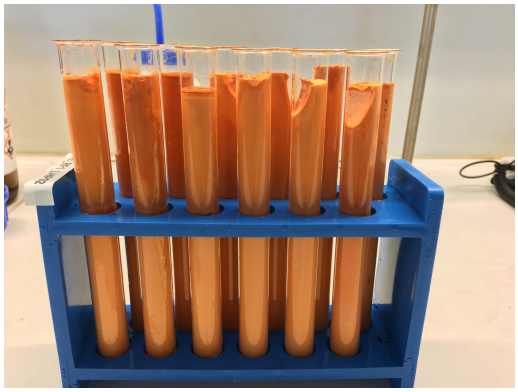
Tabelle 4 zeigt alle Chemikalien, die in den Synthesen verwendet wurden.

Tabelle 4: Verwendete Chemikalien in den Synthesen

Chemikalien	Formel	Molare Masse $[g/mol]$	Gehalt	Hersteller	Cas-Nr.
Resorcin	$C_6H_6O_2$	110,11	$\geq$ 98%	Sigma-Aldrich	108-46-3
Melamin	$C_3H_6N_6$	126,12	99%	Alfa Aesar	108-78-1
Formaldehydlösung (wässrig)	CH_2O	30,03	24%	VWR	50-00-0
Aceton	C_3H_6O	58,08			67-64-1
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	105,99	99,6%	Arcos Organics	5968-11-6
Salpetersäure (wässrig)	HNO_3	63,01	32%	Bernd Kraft	7697-37-2
Salzsäure	HCl	36,46	37%		7647-01-0
Natriumhydroxid	NaOH	40,00			1310-73-2
deionisiertes Wasser	H_2O	18,01	-	-	-

2.2 Formgebung

Als erstes mussten Probengefäße gefunden werden, in denen runde (∅ ca. 1,5 cm) und lange (ca. 16 cm) Proben gefertigt werden konnten. Als geeignet haben sich Reagenzgläser mit einem Korkstopfen erwiesen, die zur Fixierung mit Klebeband zugeklebt wurden. Viele Kulturröhrchen und Reagenzgläser mit Schraubverschluss verfügen nicht über die optimale Länge oder Breite. Einige hatten beim Schraubverschluss auch eine Verjüngung, sodass das Probengefäß zerstört werden musste, um an die Probe zu kommen, wodurch auch die Proben zum Teil zerstört wurden. Abbildung 12 zeigt beispielweise, wie derartige Proben aussehen. Ebenfalls wurde bei den ersten Testproben überprüft, ob die Aerogele auch im Reagenzglasständer



(a) RF-Aerogel im Reagenzglas

(b) RF-Aerogel in Dochtform

Abbildung 12: Formgebung der Aerogeldochte

gelieren und ob diese durch die Erdanziehungskraft starke Verdichtungen im unteren Reagenzglasbereich haben. Die Testproben in horizontaler Position zeigen keine optischen Unterschiede zu den vertikal positionierten Proben, auch die REM-Bilder waren sehr ähnlich.

2.3 Herstellung RF-Aerogele

2.3.1 RF01

Die Rezeptur RF01 repräsentiert ein Aerogel, welches standardmäßig im DLR gefertigt wird. Diese Rezeptur ist auf Grundlage der doppeltkatalysierten Synthese nach *Lin* und *Ritter*[19] sowie *Fricke*[42] entstanden. Der pH-Wert wird mit einer Säure erniedrigt[19] und mit einem höheren R/C-Verhältnis gestartet[42]. Tabelle 5 zeigt alle RF01-Aerogele, die während der Arbeit gefertigt wurden.

Tabelle 5: synthetisierte RF01-Proben

Probenname	pH-Wert	R/W	R/C	R/F
RF01-LHP01	nicht angesäuert	0,044	1500	0,74
RF01-LHP02	5,57	0,044	1500	0,74
RF01-LHP03	5,51	0,044	1500	0,74
RF01-LHP05	5,49	0,044	1500	0,74
RF01-LHP06	5,53	0,055	1500	0,74
RF01-LHP07	5,5	0,05	1500	0,74
RF01-LHP08	5,51	0,06	1500	0,74
RF01-LHP09	5,51	0,065	1500	0,74
RF01-LHP10	5,51	0,07	1500	0,74

Zunächst wurde Resorcinol in Wasser gelöst, anschließend wurden Formaldehyd und Natriumcarbonat in Abständen von 5 min hinzugegeben. Nachdem das Na_2CO_3

sich vollständig gelöst hatte, wurde der pH-Wert mit 2 molarer Salpetersäure (pH=5,4-5,6) eingestellt. Abschließend rührte die Lösung ca. 30 min und konnte dann in die Probengefäße gefüllt werden. Die Proben gelierten bei 80°C im Ofen in den geschlossen Gefäßen. Nach 1-2 Tagen konnten die Proben zum Trocknen geöffnet werden.

2.3.2 RF02

Die Rezeptur RF02 ist eine Weiterentwicklung aus dem DLR. Es entstehen dichtere, stabilere Aerogele, die unterkritisch getrocknet wurden.

Tabelle 6: synthetisierte RF02-Proben

Probenname		pH-Wert	R/W	R/C	R/F
RF02-LHP01		6,41	0,0259	200	0,585
RF02-LHP02	a	6,5	0,0259	200	0,585
RF02-LHP02	b	6,38	0,0259	200	0,585
RF02-LHP02	c	5,80	0,0259	200	0,585
RF02-LHP03-pH6,4		6,4	0,0259	200	0,585
RF02-LHP03-pH6,5		6,5	0,0259	200	0,585

Zunächst wurde Resorcinol in Wasser gelöst, anschließend wurden Formaldehyd und Natriumcarbonat in Abständen von 5 min hinzugegeben. Nachdem das Na_2CO_3 sich vollständig gelöst hatte, wurde der pH-Wert mit 2 molarer Salpetersäure (pH=6,4/6,5) eingestellt. Abschließend rührte die Lösung ca. 30 min und konnte dann in die Probengefäße gefüllt werden. Die Proben gelierten bei 80°C im Ofen in den geschlossen Gefäßen. Nach 1-2 Tagen konnten die Proben zum Trocknen geöffnet werden.

2.3.3 RF03

Diese RF-Aerogele sind etwas gummiartig und leicht flexibel. Die Bruchstelle ist allerdings auch spröde. Diese Weiterentwicklung basiert auf den Arbeiten von *Schwan*[16, 43].

Tabelle 7: synthetisierte RF03-Proben

Probenname	pH-Wert	R/W	R/C	R/F
RF03-LHP01	5	0,019	200	0,5
RF03-LHP02	6,5	0,06	200	0,5
RF03-LHP03	6,51	0,05	200	0,5
RF03-LHP04	6,51	0,019	200	0,5

Zunächst wurde Resorcinol in Wasser gelöst, anschließend wurden Formaldehyd und Natriumcarbonat in Abständen von 5 min hinzugegeben. Nachdem das Na_2CO_3

sich vollständig gelöst hatte, wurde der pH-Wert mit 2 molarer Salpetersäure (pH=6,5) eingestellt. Abschließend rührte die Lösung ca. 30 min und konnte dann in die Probengefäße gefüllt werden. Die Proben gelierten bei 60°C im Ofen in den geschlossen Gefäßen. Nach einer Woche konnten die Proben aus dem Ofen genommen und mit Aceton gewaschen werden. Um die Proben im Autoklaven mit überkritischem CO_2 trocknen zu können, musste der Wassergehalt im Aceton unter 3% liegen.

2.4 Herstellung RMF-Aerogele

Tabelle 8: synthetisierte RMF-Proben

Probenname	R/W	R/C	R/F
RMF-LHP01	0,0572	1000	0,12715
RMF-LHP02	0,0636	1000	0,12715
RMF-LHP03	0,0715	1000	0,12715
RMF-LHP04	0,0817	1000	0,12715

Die RMF-Synthese läuft nach dem Vorbild von *Muehlemann* und *Huber*[32] ab. Zunächst wurden Wasser, Formaldehyd und Melamin erhitzt, bis die Lösung 40°C erreicht hatte. Dann wurde NaOH hinzugegeben und die Lösung auf 47°C erhitzt. Danach wurde die Salzsäure dazugegeben. Das Erhitzen konnte dann ausgesetzt werden, da die konzentrierte Salzsäure für Wärmeentwicklung sorgte und die Temperatur dadurch anstieg, die Temperatur sollte 52°C erreicht haben. Abschließend wurde das Resorcinol in die Lösung gegeben. Nachdem sich das Resorcinol gelöst und die Lösung 55°C erreicht hatte, musste die Lösung möglichst schnell in die Probengefäße umgefüllt werden. Beim Beginn der Gelation wurde die Lösung (>5 min) erst viskoser und dann weißlich trüb. Die Proben gelierten und alterten bei 55°C zwei Tage im Ofen. Danach wurden die Proben zum Trocknen geöffnet, mussten mit deionisiertem Wasser pH-neutral gewaschen werden und abschließend im Abzug getrocknet werden.

2.5 Charakterisierungsmethoden

2.5.1 Gaspyknometrie

Zur Analyse der skelettalen Dichte ρ_0 wurde das Gaspyknometer Accupyc II® 1340 von Micromeritics eingesetzt. Zur Bestimmung der Masse wurde die Analysenwaage

AUW220 Shimadzu (Messgenauigkeit ± 0,1 mg) verwendet. Die skelettale Dichte wird auch als wahre Dichte bezeichnet. Durch Gasverdrängung wird das Volumen bestimmt, woraus die wahre Dichte berechnet wird. Abbildung 13 zeigt den schematischen Ablauf einer Messung. Zunächst wird das Messgas (hier He) in die erste Kammer geleitet, wo das Gasvolumen bestimmt wird, wenn ein Gleichgewicht erreicht wurde. Dann fließt das Gas in die zweite Probenkammer, wo wieder das (verbleibende) Volumen bestimmt wird, wenn sich ein Gleichgewicht gebildet hat. Aus dem Volumen der Probe und der vorher bestimmten Masse der Probe kann dann die wahre Dichte berechnet werden[44]. Das verdrängte Volumen wurde zehnfach bestimmt und anschließend das arithmetische Mittel gebildet.

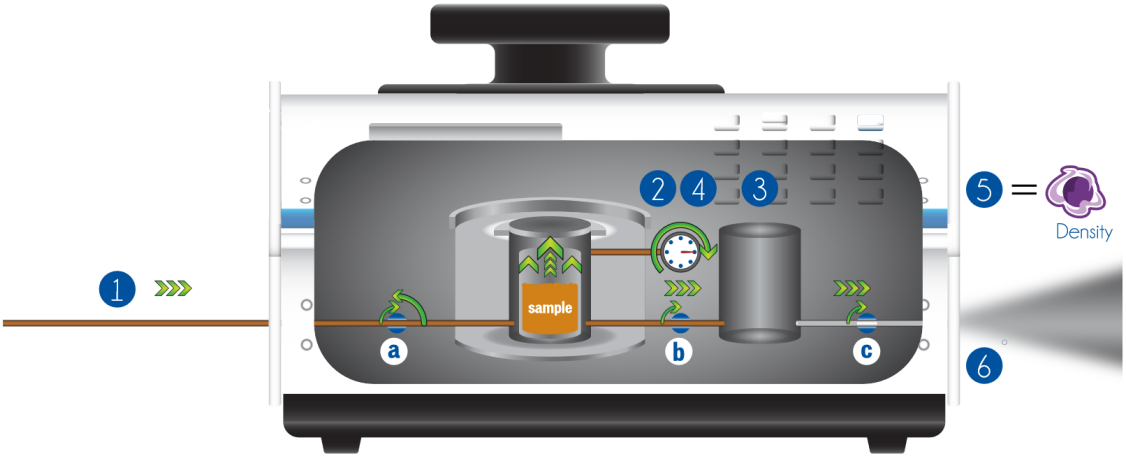


Abbildung 13: schematische Darstellung der Funktionsweise des Heliumpyknometers Accupyc II® 1340[44]

2.5.2 Sandpyknometrie

Zur Analyse der Rohdichte wurde das Sandpyknometer Geopyc 1360® von Micromeritics eingesetzt. Zur Bestimmung der Masse wurde die gleiche Waage, wie bei der Accupyc verwendet. Die Rohdichte wird auch als umhüllende Dichte ρ bezeichnet. Abbildung 14 zeigt die Funktionsweise des Sandpyknometers. Zuerst wurde der feine Sand (DryFlo™) ohne Probe vermessen um das Nullvolumen zu bestimmen, danach wurde die Probe zu dem DryFlo™ dazugegeben. Aus dem Volumen und der vorher bestimmten Masse der Probe wurde dann die umhüllende Dichte berechnet. Der Prüfdruck lag bei 51 N, das Volumen einer Probe wurde zehnfach bestimmt und sollte zum Sand etwa 20% betragen[45, 46].

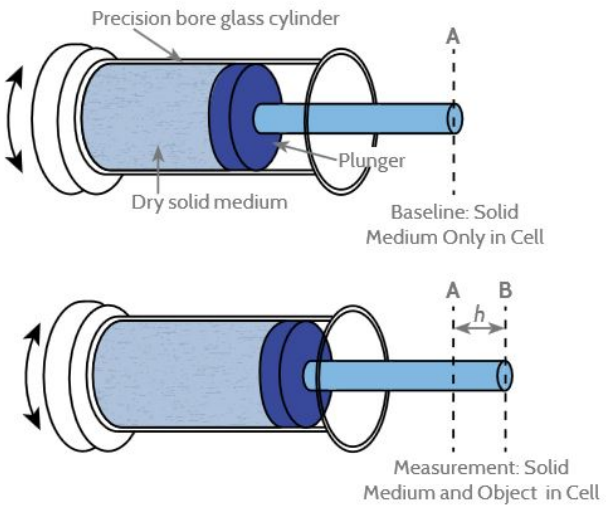


Abbildung 14: schematische Darstellung der Funktionsweise des Sandpyknometers Geopyc 1360®[45, 46]

Die skelettale und umhüllende Dichte können über Gleichung 7 bestimmt werden.

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{7}$$

2.5.3 Berechnung der Porosität

Zur Bestimmung der wahren Dichte ρ_0 und der umhüllenden Dichte ρ wurden alle Messungen dreifach durchgeführt. Die Porosität Φ wird mit der wahren Dichte ρ_0 und der umhüllenden Dichte ρ mit der Gleichung 8 bestimmt[27].

$$\Phi = (1 - \frac{\rho}{\rho_0}) \cdot 100\% \tag{8}$$

2.5.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die Mikrostruktur der Aerogele wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop Merlin der Firma Zeiss untersucht. Die Proben müssen vor Betrachten mit Platin gesputtert werden, da diese nicht leitfähig sind. Die Proben wurden dazu mit dem Sputter Coater SCD 500 der Firma BAL-TEC sehr dünn beschichtet. Zusätzlich wurde noch Leitsilber auf den Probenhalter aufgetragen.

2.5.5 Bestimmung der Gaspermeabilität

Zur Bestimmung der Gaspermeabilität wurde ein Eigenbau des DLR verwendet. Abbildung 15 zeigt den theoretischen Aufbau. Zunächst musste die Höhe h und der Querschnitt A bestimmt werden. Dann wurde die Probe in die Probenhalterung mit einem passenden Silikonkleber eingeklebt, sodass das Fließgas (hier Luft) nur durch den Querschnitt fließen konnte. Anschließend wurde die Probe eingespannt und es wurde ein bestimmter Druckunterschied (100, 300, 500 mbar) angelegt, nachdem das Ventil 2 geöffnet wurde. Ventil 2 wurde geschlossen. Als sich der Druck p_c stabilisiert hatte, wurde das Messprogramm gestartet und Ventil 1 geöffnet. Wenn der Umgebungsdruck p_0 wieder erreicht wurde, konnte das Messprogramm beendet werden. V_c beschreibt hier das Volumen der Kammer (chamber), bei der die Druckänderung bestimmt wurde. Mithilfe der Gleichung 9[47] wurde dann die Gaspermeabilität κ isoliert und bestimmt.

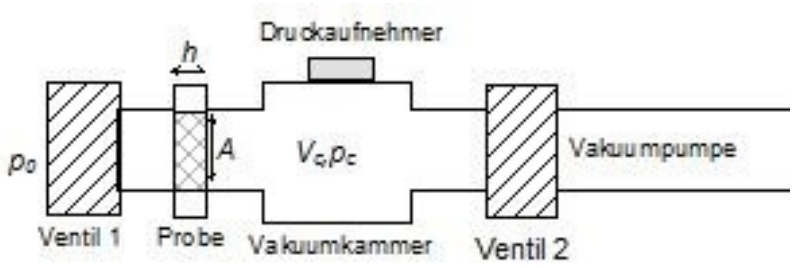


Abbildung 15: schematische Darstellung der Funktion der Gaspermeabilitätsmessung (nach [47])

$$p_c(t) = p_0 \cdot tanh\left(\frac{A\kappa p_0}{2\mu V_c}t + A\cot tanh\left(\frac{p_c(0)}{p_0}\right)\right) \tag{9}$$

2.5.6 Bestimmung des Schwellverhaltens in Isopropanol

Um das Verhalten der Aerogel-Dochte im Arbeitsfluid Isopropanol zu bestimmen, wurde ein Schwelltest gemacht. Die Proben sollten mit dem Arbeitsmittel nicht reagieren, nicht schwellen und keine Risse bekommen, weder beim Tränken noch beim Trocknen.

Die Proben wurden zuerst trocken mit einem Messschieber vermessen. Danach

wurden die Proben alle 2 Stunden vermessen, bis keine Veränderung mehr zu erkennen war. Im Anschluss wurden die Proben im Ofen bei 60°C wieder getrocknet und erneut vermessen, um die Schrumpfung und die Schwellung zu bestimmen. Diese Abfolge wurde 2-3 mal wiederholt, um zu sehen, wie und ob sich die Proben verändern.

2.6 externe Methoden

Teilweise wurden Proben für weitere Tests zur Firma Allatherm (Lettland) geschickt. Tabelle 2 zeigt bestimmte Eigenschaften, die eine Dochtstruktur erfüllen sollte, damit das Kreislaufwärmerohr in Betrieb genommen werden kann. Im Anhang ist eine genauere Beschreibung der externen Testmethoden, Tabelle 14, einsehbar.

2.6.1 mechanische Bearbeitung

Zur mechanischen Bearbeitung wurden die Proben plan-geschnitten, gedreht und gebohrt, um möglichst genaue Maße zu erhalten. Die meisten Testproben hatten eine Länge von 150 mm und einen Durchmesser von 15 mm.

2.6.2 Bestimmung der größten Durchgangspore

Mithilfe des sogenannten *Bubble Point Test* (Blasendruck-Test) wurde die größte durchgängige Pore der Dochstruktur bestimmt. Der Test wurde nach der amerikanischen Norm ASTM F316 durchgeführt. Die Poren der Probe wurden in ein benetzendes Lösungsmittel getaucht. Dann wurde ein Luftdruck angelegt und der Druck langsam erhöht. Der Druck, der benötigt wurde, bis erstmalig ein konstanter Strom an Luftblasen sichtbar war (Bubble Point), wurde gemessen und daraus gemäß Gleichung 6 (siehe Kap. 1.7.2) der Porenradius bestimmt.[48].

2.6.3 Bestimmung der Porosität

Zunächst wurde die Probe gewogen und ausgemessen. Dann wurde die Probe in eine Flüssigkeit gegeben, dessen Dichte bekannt ist, bis die Probe vollständig mit dem Mittel gefüllt war. Anschließend wurde die Probe wieder gewogen. Aus diesen Angaben konnte dann die Porosität bestimmt werden.

2.6.4 Bestimmung des Schwellverhaltens in Isopropanol

Die Proben wurden 24h in Isopropanol eingelegt, um Veränderungen zu dokumentieren. Die Proben wurden vorher und nachher vermessen. Danach wurden die Proben auf einer 100°C heißen Platte getrocknet für 1 Stunde. Um sicherzustellen, dass die Proben trocken sind, wurde diese Prozedur 2-3 mal wiederholt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Dichten und Porosität

Tabelle 9 zeigt die umhüllenden Dichten ρ, die skelettalen Dichten ρ_0 und die Porositäten Φ der untersuchten Proben.

Die skelettale Dichte der Reihen RF01, RF02 und RF03 liegen alle im gleichen Bereich und unterscheiden sich nur geringfügig in den Nachkommastellen. Die erwarteten Werte wurden bestätigt, da RF-Aerogele eine skelettale Dichte von 1,4-1,5 g/cm^3 besitzen[16]. Die geringen Unterschiede in den hinteren Nachkommastellen könnten durch Fremdatome oder geschlossenen Poren herrühren. Die Reihe RMF hat etwas höhere Werte, was durch das Melamin zu erklären ist, wobei auch hier Fremdatome oder geschlossene Poren für die Unterschiede verantwortlich sein können.

Die umhüllende Dichte der Probenreihe RF01 nimmt mit steigendem Resorcingehalt zu, da der Feststoffanteil erhöht wurde. Auch bei der Probenreihe RF03 steigt die umhüllende Dichte mit steigendem Resorcingehalt. Die umhüllende Dichte und die Porosität hängt auch stark mit der Trocknungsmethode zusammen. Überkritisch getrocknete Proben haben normalerweise geringere Dichten und eine höhere Porosität, da das filigrane dreidimensionale Netzwerk nur geringe Schrumpfung aufweist.

Die Porosität der Reihe RF01 nimmt mit steigendem Resorcinolgehalt ab. Da die Porosität in direktem Verhältnis zur umhüllenden Dichte steht, sind auch die abnehmenden Porositäten mit zunehmendem Resorcinolghalt zu erklären. Die Proben der Reihe RF02 haben die niedrigste Porosität im Vergleich zu den anderen RF-Proben, was mit der Trocknungsmethode zusammenhängt. Die RF02-Aerogele wurden unterkritisch getrocknet, um die Stabilität zu erhöhen, wodurch die Proben allerdings stark geschrumpft sind. Die Proben der Reihe RF03 weisen Porositäten im Bereich 73-89% auf, wobei diese Proben auch überkritisch getrocknet wurden. Die Proben der Reihe RMF weisen eher niedrige Porositäten auf, wobei hier die mechanische Bearbeitbarkeit im Vordergrund stand, da RMF-Aerogele generell stabiler sind als RF-Aerogele. Eine hohe Porosität ist für Anwendungen für LHPs obligatorisch, da ein Laufmittel in gasförmigen Zustand durch die Dochte transportiert werden muss.

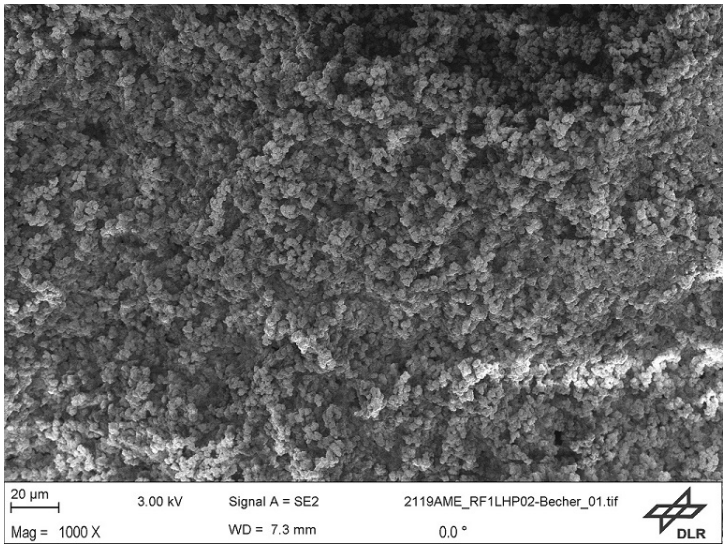
Tabelle 9: umhüllende Dichte ρ, skelettale Dichte ρ_0 und Porosität Φ

Probe	R/W	ρ_0 $[g/cm^3]$	ρ $[g/cm^3]$	Φ [%]
RF01-LHP02	0,044	1,4456	0,2881	80,1
RF01-LHP06	0,055	1,4441	0,3544	75,5
RF01-LHP07	0,05	1,4677	0,3195	78,2
RF01-LHP08	0,06	1,4382	0,3835	73,3
RF01-LHP09	0,065	1,4131	0,4291	69,6
RF01-LHP10	0,07	1,4231	0,4366	69,3
RF02-LHP03-pH6,4	0,0259	1,4623	0,5292	63,8
RF02-LHP03-pH6,5	0,0259	1,4754	0,5674	61,5
RF03-LHP02	0,06	1,4083	0,3699	73,7
RF03-LHP03	0,05	1,4209	0,3246	77,2
RF03-LHP04	0,019	1,4464	0,1561	89,2
RMF-LHP01	0,0572	1,4933	0,4314	71,1
RMF-LHP02	0,0636	1,4606	0,6330	56,7
RMF-LHP05	0,0817	1,4822	0,4597	69,0

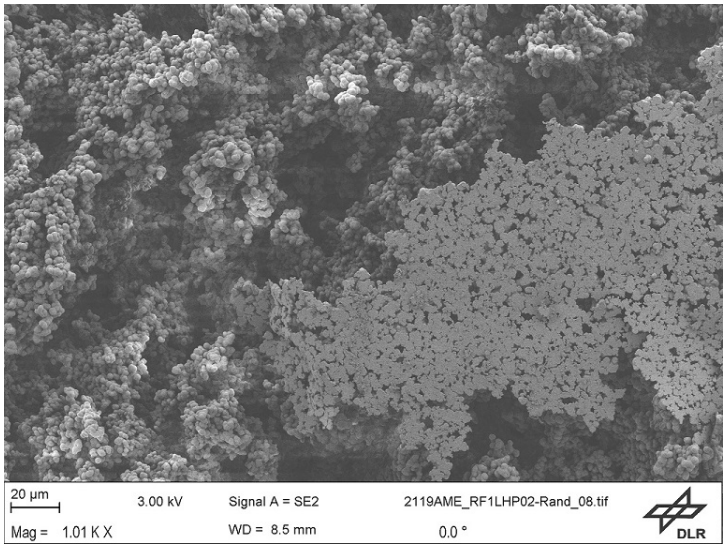
3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen die Mikrostrukturen der untersuchten Aerogele. Alle Aerogele haben typische Strukturen für poröse Aerogele.

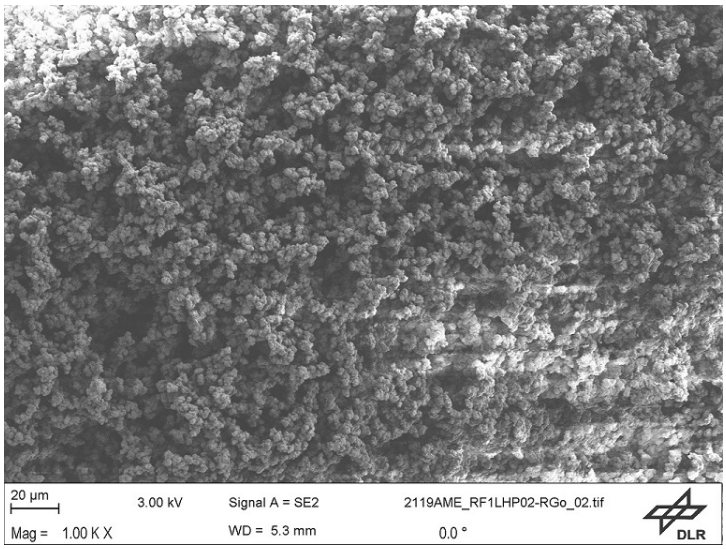
Abbildung 16 zeigt drei Bilder der Probe RF01-LHP02. Alle drei Bilder haben die gleiche Vergrößerung, um Unterschiede und Gemeinsamkeiten besser beobachten zu können. Abbildung 16a ist eine Aufnahme einer monolithischen Probe, die mit geschlossenem Deckel geliert ist. Abbildung 16b zeigt eine Aufnahme vom Reagenzglasrand der Probe. Abbildung 16c zeigt den inneren Teil der Probe im oberen Teil des Reagenzglases. Alle drei Proben der Reihe RF01 haben die gleiche Struktur, wobei viele Kügelchen erst Agglomerate und dann eine dreidimensionale Struktur ausbilden. Diese typische RF-Aerogelstruktur ist hier gut sichtbar. Bei der Alterung der Aerogele im Ofen werden die Verbindungen zwischen den Kügelchen größer, wobei die Kügelchen unförmiger werden. Am Rand des Reagenzglases bilden sich auch Agglomerate, wobei die Struktur am Rand fast flächendeckend ist. Vor Verwendung, als Dochtmaterial in LHPs, werden die Proben mechanisch gedreht, damit die Aerogele passgenau sind. Ohne mechanische Bearbeitung könnte die flächendeckende Struktur am Reagenzglasrand eine Behinderung der Fließeigenschaften des Fluids bedeuten. Die Proben haben alle die gleiche Vergrößerung, um diese besser



(a) Probe RF01-LHP02 Becher

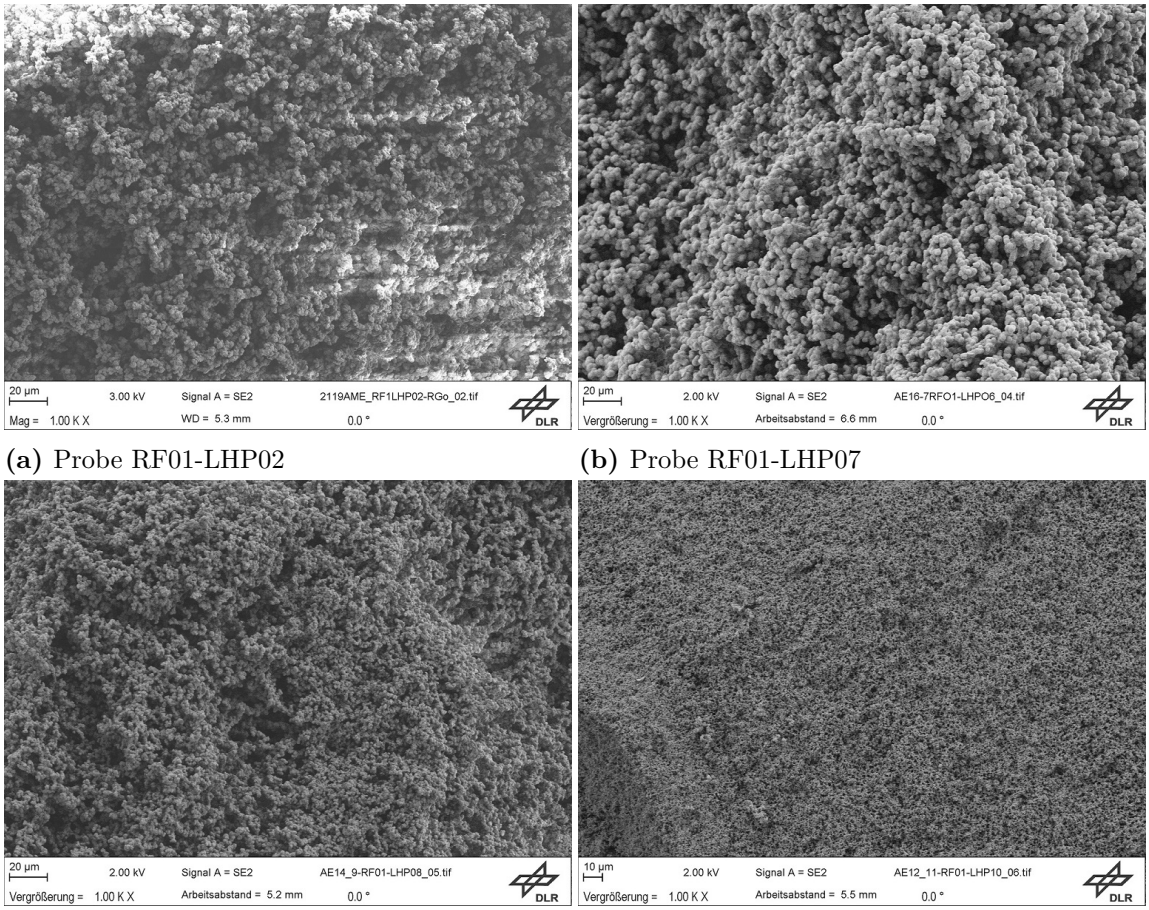


(b) Probe RF01-LHP02 Reagenzglasrand



(c) Probe RF01-LHP02 Reagenzglas oben

Abbildung 16: Vergleich der Synthesebedingungen der Probe RF01-LHP02



(a) Probe RF01-LHP02 **(b)** Probe RF01-LHP07

(c) Probe RF01-LHP08 **(d)** Probe RF01-LHP10

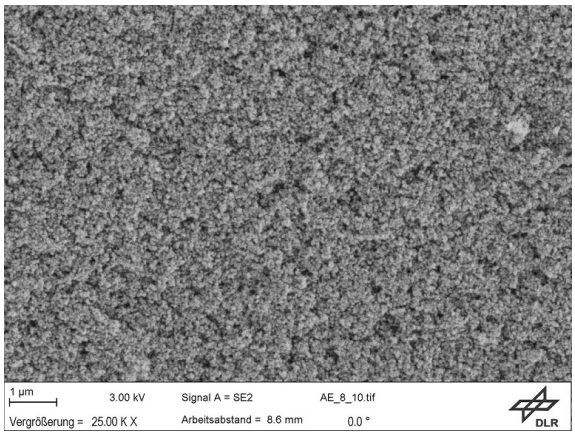
Abbildung 17: Vergleich der Probenreihe RF01 mit Steigerung des Resorcinolgehaltes

vergleichen zu können. Mit steigendem Resorcinolgehalt ist zu erkennen, dass auch die Aerogele dichter werden.

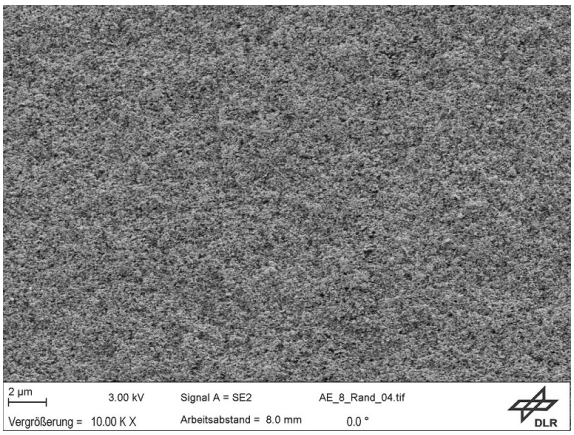
Abbildung 17 zeigt Proben der Reihe RF01 mit steigendem Resorcinolgehalt. Erkennbar ist, dass die Proben mit steigendem Resorcinolgehalt dichter werden. Die feine Struktur der Partikel, die durch das Altern zusammegeschmolzen sind, bleibt erhalten.

Abbildung 18 zeigt die Proben der Reihe RF02. Die Mikrostruktur der Proben ist feiner als die der Probenreihe RF01. Die Probenreihe RF02 wurde auch unterkritisch getrocknet, wobei die Proben danach stark geschrumpft sind.

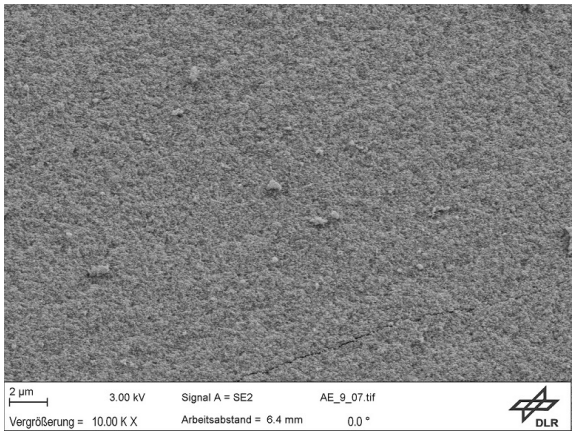
Abbildung 19 zeigt Aufnahmen der Probenreihe RF03. Die Proben RF03-LHP02 und RF03-LHP03 haben einen höheren Resorcingehalt als die Probe RF03-LHP04. Dieser Unterschied ist auch deutlich auf den Aufnahmen zu sehen. Die Probe RF03-LHP04 weist eine feinere Struktur auf als die Proben RF03-LHP02/03 und neigt zu geringerer Agglomeratbildung.



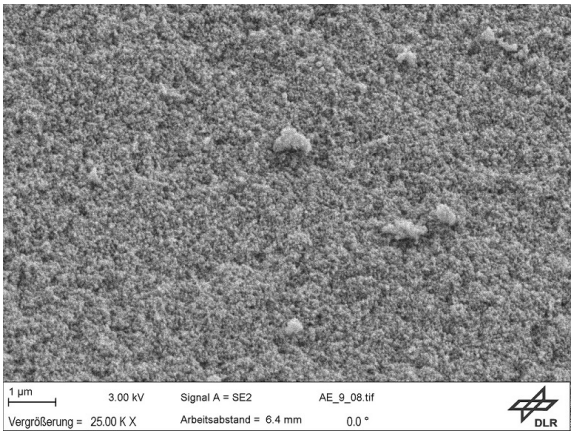
(a) RF02-LHP03-pH6,4



(b) RF02-LHP03-pH6,5

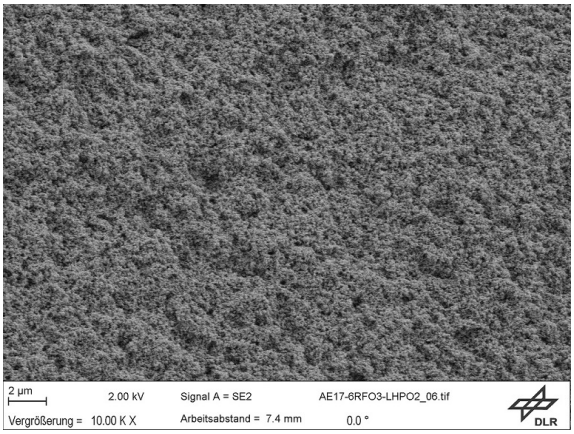


(c) RF02-LHP03-pH6,4

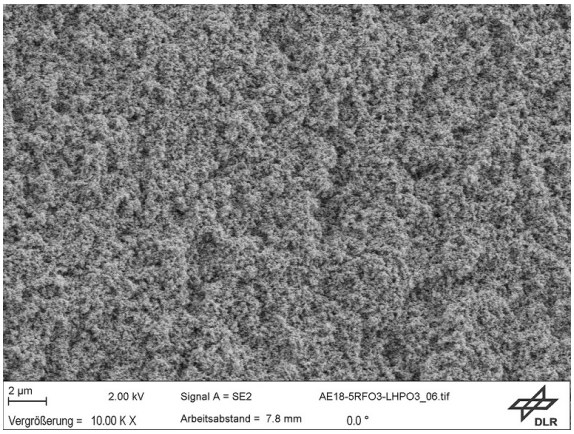


(d) RF02-LHP03-pH6,5

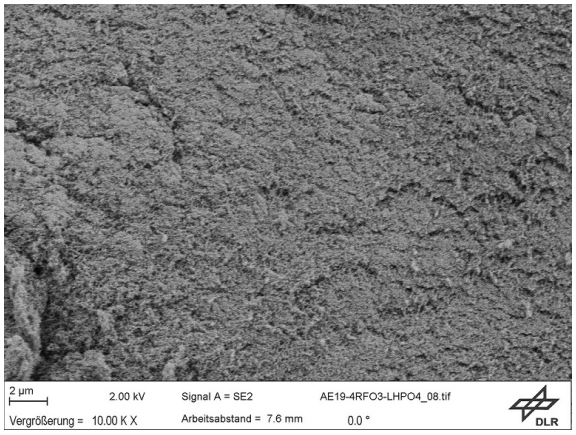
Abbildung 18: REM-Aufnahmen der Probenreihe RF02



(a) RF03-LHP02

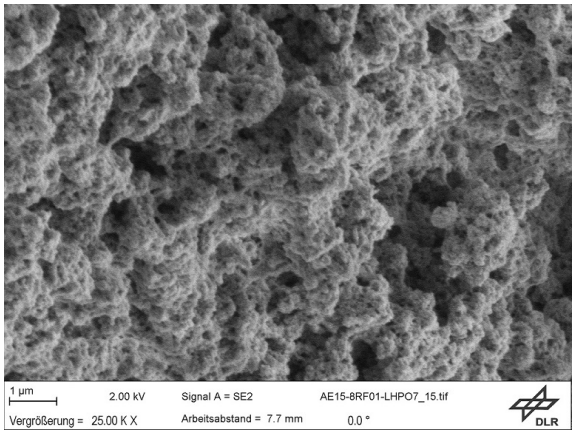


(b) RF03-LHP03

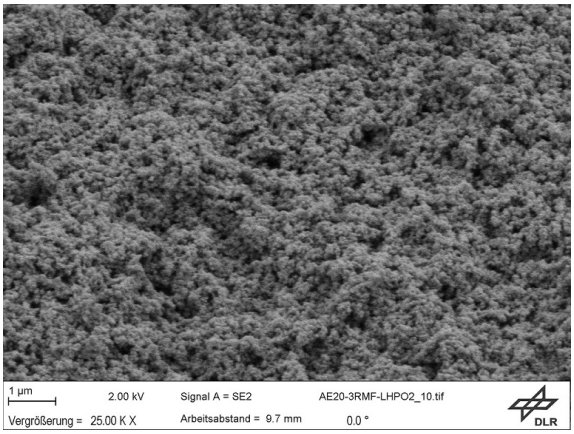


(c) RF03-LHP04

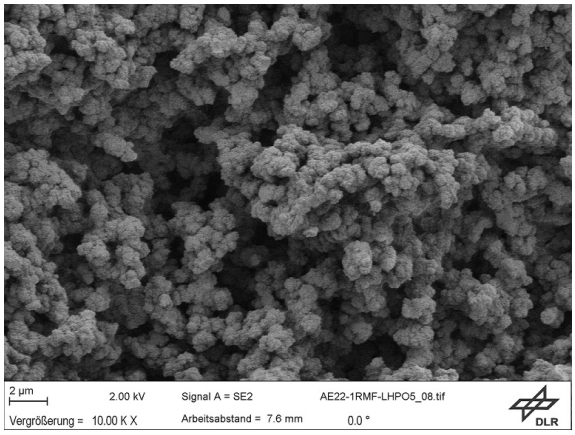
Abbildung 19: REM-Aufnahmen der Probenreihe RF03



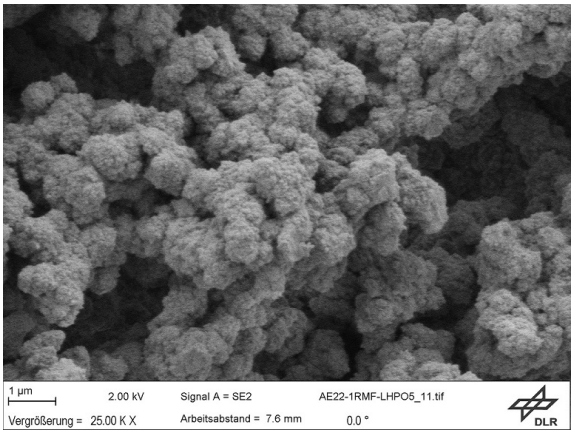
(a) RMF-LHP01



(b) RMF-LHP02



(c) RMF-LHP05



(d) RMF-LHP05

Abbildung 20: REM-Aufnahmen der Probenreihe RMF

Die Abbildung 20 zeigt Aufnahmen der Probenreihe RMF. Erkennbar sind deutlich gröbere Struktur und größere Agglomerate im Vergleich zu den anderen RF-Probenreihen. Mit steigendem Melamingehalt werden die Partikel größer[32].

Alle RF-Proben zeigen ähnliche REM-Bilder, welche zu erwarten waren. Geprüft werden musste, ob die Probenpräperation und Gelation in den Reagenzgläsern mit Korkstopfen einen sichtbaren Einfluss haben, auf die Aerogelstruktur. Keine der Proben zeigt eine signifikante Abweichung von Proben, die in Bechern mit Drehverschluss hergestellt wurden. Zwischen den Probenreihen RF01 und RF02/RF03 ist nur die Partikelgröße unterschiedlich, was an den unterschiedlichen Rezepten und deren unterschiedlichen R/C-Verhältnissen liegt (siehe Kap. 1.4). Die Probenreihe RF01 hatte eine geringere Menge an Na_2CO_3, was zu größeren Partikeln führt. Die Probenreihe RF03 wurde mit einer größeren Menge an Na_2CO_3 hergestellt, was zu kleineren Partikeln führt. Die Probenreihe RMF zeigt deutliche Unterschiede zu den anderen RF-Proben, welche durch das Melamin zustande kommen. Wie bereits erwähnt, führt das Melamin zur Bildung von größeren Partikeln. Die RMF-Aerogele weisen entsprechend größere Partikel auf als die RF01 Probenreihe.

3.3 Gaspermeabilität

Tabelle 10 zeigt alle berechneten Werte der Gaspermeabilität. Bei den Messungen wurde vor allem auf die in den externen Messungen als positiv bewerteten Proben fokussiert, da die Messungen je nach Probe einige Stunden oder sogar Tage dauern können. Je kleiner die Porengrößen, desto länger dauert die Messung und desto geringer ist die Permeabilität. Die Probe RF01-LHP03 hat eine Permeabilität, die für unterkritisch getrocknete RF-Aerogele typisch ist. Das Rezept dieser Reihe ergibt eine hohe Porosität und es werden große Partikel gebildet. Auch die Proben RF01-LHP06 und RF01-LHP07 haben plausible Werte. Die Proben RF03-LHP02 und RF03-LHP03 haben sehr niedrige Permeabilitäten, daher gibt es auch keine Messungen zu Druckunterschieden von 300 bzw. 500 mbar. Die Messungen hätten zu viel Zeit in Anspruch genommen und das Auswerteprogramm hätte die Größe der Datensätze nicht verarbeiten können. Zur Anwendung in Kreislaufwärmerohren sollte die Permeabilität mindestens 10^{-13} m^2 betragen. Die Proben der Reihe RF01 erfüllen diese Mindestanforderung. Die Proben der Reihe RF03 und RMF hingegen

haben zu geringe Permeabilitäten zur Anwendung als Dochtmaterial. Die Proben der Reihe RF03 haben sehr niedrige Permeabilitäten, was an der Synthese und der Trocknungsmethode liegt. Bei der Synthese der Probenreihe RF03 wurden nur größere Mengen an Na_2CO_3 verwendet, was zu vielen kleinen Partikeln führt. Bei der Synthese der Proben RF01 wurden im Vergleich dazu geringe Mengen an Na_2CO_3 verwendet, was zu größeren Partikeln führt. Bei der Synthese der RMF-Reihe wurde nicht Na_2CO_3 verwendet, sondern NaOH. Auch hier bilden sich eher kleine Partikel in der Synthese aus.

Tabelle 10: berechnete Gaspermeabilitäten

Probe	κ (Δp = 100 mbar) [ţm^2]	κ (Δp = 300 mbar) [m^2]	κ (Δp = 500 mbar) [ţm^2]
RF01-LHP03	$2,91 \cdot 10^{-12}$	$2,89 \cdot 10^{-12}$	$2,85 \cdot 10^{-12}$
RF01-LHP06	$1,38 \cdot 10^{-12}$	$1,39 \cdot 10^{-12}$	$1,70 \cdot 10^{-12}$
RF01-LHP07	$4,01 \cdot 10^{-12}$	$3,93 \cdot 10^{-12}$	$3,96 \cdot 10^{-12}$
RF03-LHP02	$7,10 \cdot 10^{-16}$	-	-
RF03-LHP03	$8,15 \cdot 10^{-16}$	-	-
RMF-LHP01	$5,60 \cdot 10^{-14}$	$5,25 \cdot 10^{-14}$	$4,73 \cdot 10^{-14}$

3.4 Schwellverhalten

Tabelle 11 zeigt die Volumenschwellung sowie die -schrumpfung in %. Negative Werte bei der Schwellung bedeuten, dass die Probe geschrumpft ist und negative Werte bei der Schrumpfung bedeuten, dass die Probe das anfängliche Volumen nicht wieder erreicht hat. Alle untersuchten Aerogelproben schwellen in dem Lösungsmittel Isopropanol, allerdings verschieden stark. Die Probenreihe der RMF-Aerogele schneidet am schlechtesten ab, da die Proben während des Einlegens in Isopropanol bereits Risse bekommen haben und zum Teil beim Trocknen gebrochen sind. Auch die Schwellungen von 20-25% sind zu hoch für eine Anwendung als Dochtmaterial. Die RMF-Proben wurden aussortiert und nicht verschickt, um externe Messungen zu machen. Die Probe RF03-LHP04 zeigt eine extreme Schrumpfung von 132%, was an dem sehr geringen R/W-Verhältnis und der überkritischen Trocknung liegt, sodass dieses Aerogel, in dieser Zusammensetzung, nicht geeignet ist als Dochtmaterial. Die Proben RF01-LHP05 haben die geringste Schwellung und die geringste Schrumpfung im Vergleich zu den restlichen Aerogelen. Die Schrumpfung der Probenreihe RF01

Tabelle 11: Darstellung der Schwellung und der Schrumpfung der Proben in Isopropanol

Probe	Schwellung (V) [%]	Schrumpfung (V) [%]
RF01-LHP05	-1,6	1,3
RF01-LHP06	6,6	2,3
RF01-LHP07	5,5	-0,3
RF01-LHP08	3,2	-1,1
RF01-LHP09	11,3	-0,7
RF01-LHP10	16,0	-1,0
RF02-pH6,4	5,8	-1,6
RF02-pH6,5	5,9	-2,7
RF03-LHP02	5,7	0,0
RF03-LHP03	5,9	2,1
RF03-LHP04	11,5	132,0
RMF-LHP01	23,0	-
RMF-LHP02	20,5	-39,2
RMF-LHP05	24,7	-1,3

ändert sich kaum merklich. Umso höher der Resorcingehalt der Probenreihe RF01, desto höher die Schwellung der Proben. Die Proben RF01-LHP09 und RF01-LHP10 weisen Schwellungen von 11% und 16% auf. Die Probenreihen RF02 und RF03 (außer RF03-LHP04) weisen geringe Schwellungen und geringe Schrumpfungen auf.

3.5 externe Methoden

Zunächst wurden bei der Lieferung 1 nur RF01-LHP02 Proben getestet, da diese in den ersten internen Untersuchungen am vielversprechendsten waren. Die extern berechnete Porosität der Proben RF01-LHP02 liegt bei 80%, was mit der intern bestimmten Porosität übereinstimmt (siehe Tab. 9). Um an den Proben den *Bubble Point Test* durchführen zu können, wurden die Proben mechanisch bearbeitet. Abbildung 21 zeigt eine der Proben, die mechanisch bearbeitet wurden. Einige Proben wurden bereits beim Drehen und Bohren zerstört. Die untersuchten Proben haben einen limitierenden Durchgangsporenradius von 6 µm.

Tabelle 12: Auflistung der Proben, die zu externen Untersuchungen verschickt wurden und deren Ergebnisse

Lieferung	Probe	Porosität [%]	Schwellung	größte Durchgangspore (Radius) [µm]
1	RF01-LHP02	n.b.	n.b.	6,09
2	RF03-LHP02	73,2	2,0	≥0,11
	RF03-LHP03	80,8	2,1	≥0,90
	RF03-LHP04	n.b.	n.b.	n.b.
	RF02-LHP03-pH6,4	n.b.	n.b.	n.b.
	RF02-LHP03-pH6,5	n.b.	n.b.	n.b.
3	RF01-LHP06	77,58	n.b.	10,02
	RF01-LHP07	75,43	n.b.	9,41
	RF01-LHP08	74,21	n.b.	3,86

Abbildung 21: Durch mechanische Bearbeitung gebrochene Probe[49]

Bei der zweiten Lieferung wurden Proben verschiedener Rezepte verschickt (siehe Tab. 12). Bei der Entwicklung der Rezepte lag der Fokus vor allem auf der mechanischen Bearbeitbarkeit, um den Bubble Point Test durchführen zu können. Die Proben RF03-LHP04 wurden bereits beim Transport und beim Entpacken beschädigt. Die Proben waren mechanisch nicht stabil, da diese Proben einen sehr geringen Resorcinolgehalt hatten, sodass sie für weitere Tests als ungeeignet bewertet wurden. Die Proben RF02-LHP03-pH6,4 und RF02-LHP03-pH6,5 verformten sich stark und verloren ihre zylindrische Form bei der mechanischen Bearbeitung. Auch hierbei waren einige Proben bereits beim Transport, Verpacken und Entpacken beschädigt worden. Auch diese Probenreihe wurde als ungeeignet erachtet für weitere Test, da sie sehr brüchig waren. Abbildung 22 zeigt, wie die übrigen Proben geschnitten (a) und gebohrt (b-d) wurden. Ziel der mechanischen Bearbeitung war es, einen zylindrischen Kanal in die Mitte des Aerogels zu bohren und die Seiten des Aerogels zu drehen. Da die Proben sehr spröde und instabil waren, wurden nach einigen Versuchen die Proben in ihrem Transportgehäuse (Reagenzglas) gebohrt, sodass die Beschädigung durch das Einspannen minimiert werden konnte (Abb. 23). Alle Proben mit den Probennamen RF03-LHP02 und RF03-LHP03 haben die mechanische Bearbeitung überstanden. Abbildung 24 zeigt den Aufbau des Bubble Point Tests (a), den Ablauf der Untersuchung (b) und Proben, die währenddessen zerstört wurden (c-d). Bei Abb. 24 (b) ist erkennbar, dass Luftblasen während der Messung aufsteigen, sodass Luft durch die Poren dringt. Abbildung 24 (c) zeigt, dass die Probe bei einem zu hohen Luftdruck zerstört wurde, da die Luft nicht schnell genug herausdringen konnte. Dieses Verhalten deutet auf zu kleine Poren hin.

Zwei Proben der Reihe RF03-LHP02 wurden bei hohen Drücken (4-5 bar) zerstört. Bei allen Proben der Reihen RF03-LHP02 und RF03-LHP03 wurden hohe Drücke gemessen, woraus folgt, dass der Porenradius etwa im Bereich von höchstens (eher kleiner) 0,11 bzw. 0,09 µm liegt, da die Proben vorher zerstört wurden. Diese Porengröße liegt sehr weit unter der typischen Porengröße von $\geq$1 µm für Dochte in LHPs. Vermutlich würden die Proben die hohen Druckabfälle, die in LHPs vorkommen, nicht unbeschadet überstehen. Abbildung 12 zeigt die berechneten Porositäten. Die berechneten Porositäten der Fa. Allatherm liegen etwas höher als die im DLR bestimmten Porositäten. Die Porositäten für die Proben RF03-LHP02 betragen 73% und für die Proben RF03-LHP03 betragen 77% (siehe Tab. 9).

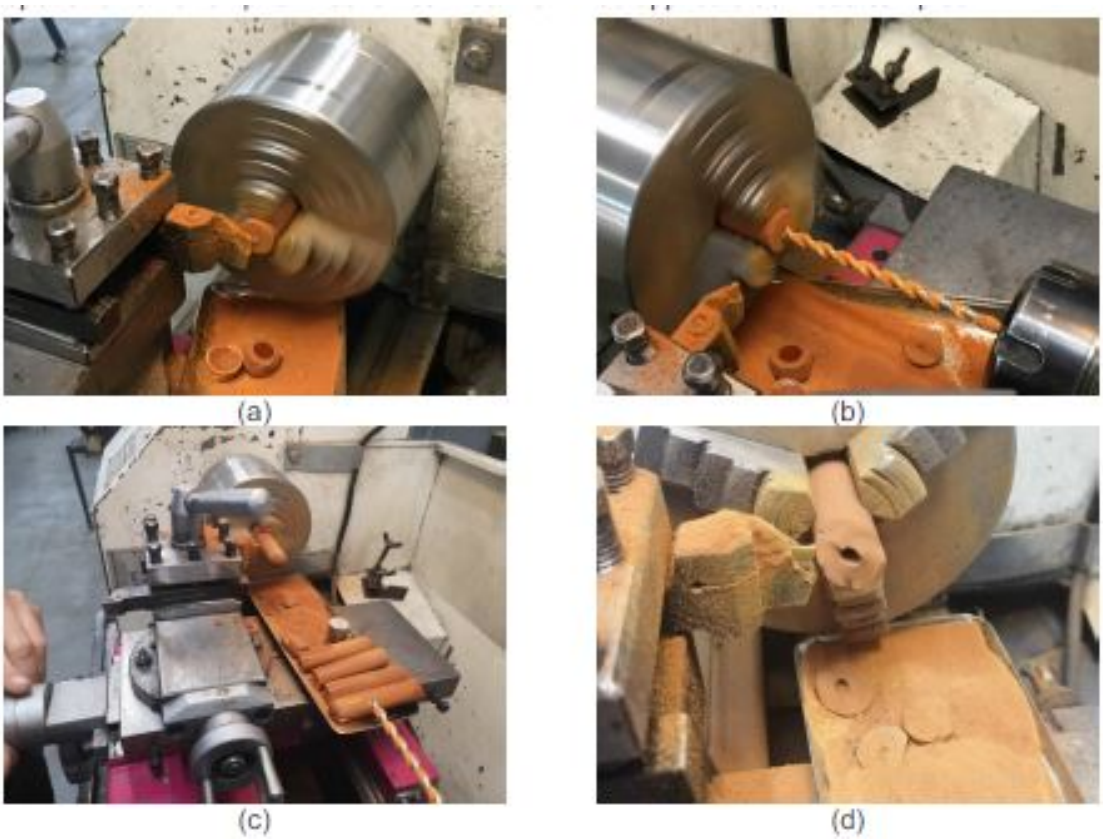


Abbildung 22: externe mechanische Bearbeitung der Aerogelproben[50]

Abbildung 23: Einspannung der Aerogelproben beim Bohren[50]

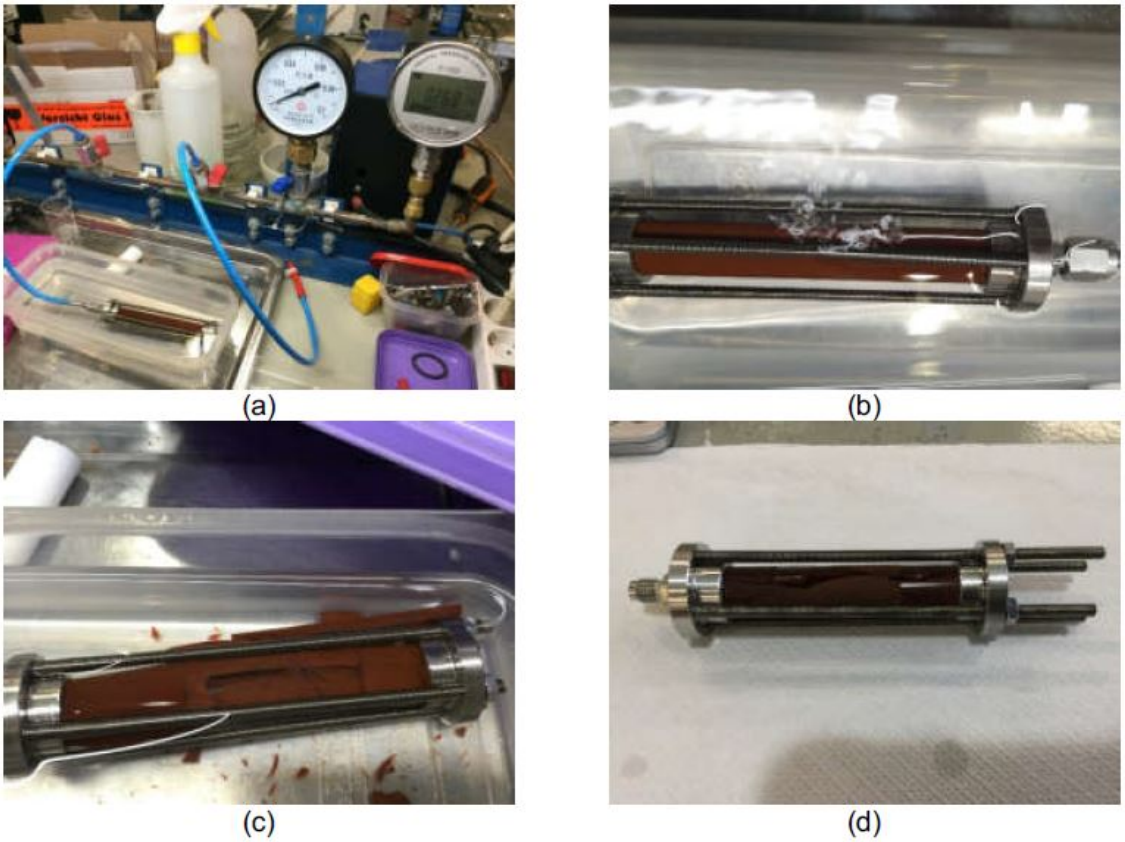


Abbildung 24: Aufbau des Bubble Point Test (a). Untersuchung der Proben während dem Test (b). Zerstörte Probe (c) und (d)[50]

Tabelle 13: Vergleich Schwellungen

Probenname	V-Schwellung DLR [%]	V-Schwellung extern[50] [%]
RF03-LHP02	5,7	2,0
RF03-LHP03	5,9	2,1

Die geringen Unterschiede können durch verschiedenen Bestimmungsmethoden zustande kommen, wobei die Unterschiede gering sind.

Der im DLR durchgeführte Schwelltest hat etwas höhere Schwellungen ergeben, als die von der Fa. Allatherm bestimmten Schwellungen (Tab. 13). Die Unterschiede können durch verschiedene Messmethoden und durch verschiedene Wassergehalte im Isopropanol zustande kommen. Im besten Fall sollten die Proben beim Schwelltest keine Veränderung aufweisen.

Nach dem Bubble Point Test wurden die Proben getrocknet, wobei alle Proben zerstört wurden, sodass kein Permeabilitätstest erfolgen konnte. Beim Trocknen wurden die Proben auch stark verformt, sodass die Anwendung als Docht nicht möglich ist.

Bei der dritten Lieferung wurden Proben der Reihe RF01 mit höheren Dichten verschickt, da die Proben der zweiten Lieferung (RF03-LHP02 und RF03-LHP03) zu kleine Poren hatten. Alle Proben der dritten Lieferung konnten erfolgreich mechanisch bearbeitet werden. Die Ergebnisse der berechneten Porosität und die berechnete größte Durchgangspore sind in Tab. 12 dargestellt. Die extern bestimmten Porositäten liegen etwas höher als die intern bestimmten Porositäten (siehe Tab. 9). Alle Proben (bis auf eine) haben den Bubble Point Test ohne Zerstörung überstanden. Abbildung 25 zeigt wie die Verteilung der Luftbläschen während der Untersuchung sein sollte (rechtes Bild), damit die Porengrößenverteilung gleichmäßig ist. Die ermittelten Drücke durch den Bubble Point Test sind zu niedrig, was auf zu große Poren hindeutet. Der optimale Druck für Dochte liegt bei 0,044 MPa (0,44 bar), was einer Porengröße von 1 µm entspricht. Während der Einspannung und Untersuchung im Bubble Point Test verformten sich die Aerogele leicht. Während des Einlegens in das Laufmittel und das anschließende Trocknen wurden starke Deformationen beobachtet, was zu einem Versagen des Kreislaufwärmerohres führen kann (siehe Abb. 26). Durch die Deformationen, während des Bubble Point Tests und der anschließenden Trocknung, konnte auch hier kein Permeabilitätstest erfolgen.

Abbildung 25: gleichmäßige Bläschenbildung (r.) und ungleichmäßig aufsteigende Blasen (l.)[51]

Abbildung 26: Deformation der Probe LHP08[51]

4 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden RF- und RMF-Aerogele zur Anwendung als Dochtstruktur in Kreislaufwärmerohren entwickelt. Die Entwicklung von Aerogelen zur Anwendung als Dochte in Kreislaufwärmerohren ist vielversprechend, da ihre hohe Porosität und die effektive Kapillarwirkung gute Grundvoraussetzungen für Stoff- und Wärmetransport bilden. Zunächst musste eine geeignete Probenform ermittelt werden um die typische längliche Form der Dochte zu erhalten, da das Drehen und Sägen der Aerogele minimiert werden sollte. Anschließend wurden drei Probengruppen zur Fa. Allatherm gesendet. Nach jeder Probengruppe wurden die Ergebnisse evaluiert, um die Aerogele bestmöglich anzupassen. Zusätzlich wurden die Probengruppen mittels Sandpyknometrie, Gaspyknometrie, Schwelltest, Gaspermeabilität und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die ersten Proben RF01-LHP02 waren hierbei nicht stabil genug zur mechanischen Bearbeitung und der Porenradius war zu groß. Die RMF-Proben schieden bereits in den Vortests im DLR aus, da sie beim Einlegen in Isopropanol Risse bekommen haben und teilweise sogar zerbrochen sind. Die Proben RF03-LHP04 hatten einen sehr geringen Feststoffanteil, wodurch die mechanische Bearbeitung zu schwierig war. Die Proben der Reihe RF02- LHP02-pH6,4/6,5 sind während der Trocknung stark geschrumpft und waren ebenfalls sehr instabil für die mechanische Bearbeitung. Die besten Ergebnisse wurden hier mit den Proben RF03-LHP02/03 und RF01-LHP06/07 erzielt. Allerdings waren bei den Proben RF03-LHP02/03 die Poren zu klein und die Poren der Proben RF01-LHP06/07 zu groß. Auch bei der Bestimmung der Permeabilität zeigte sich, dass die Werte der Proben RF03-LHP02/03 zu niedrig sind, was an den kleinen Partikeln des Aerogels liegt. Die Probenreihe RF01 hat sogar noch bessere Permeabilitäten als gefordert. Die Porosität und die Festigkeit der Proben konnte annähernd mit den Anforderungen für Dochtstrukturen in Einklang gebracht werden.

Zukünftig sollte die größte Durchgangspore in Richtung von ∅ 1µm eingegrenzt werden, wobei weitere Rezeptmodifizierungen und -anpassungen nötig sind. Hierbei könnten andere Parameter, wie das R/C-Verhältnis und das R/F-Verhältnis, untersucht werden, um die Porengrößenverteilung anzupassen. Das R/C-Verhältnis bestimmt bei der Synthese die Partikelbildung, sodass eine Porengrößenverteilung erreicht werden kann, die zwischen den untersuchten Probenreihen RF01 und RF03

liegt. Hilfreich wäre auch ein Messgerät, mit dem der Blasendruck-Test durchgeführt werden kann, um Proben im DLR testen zu können. Außerdem könnte ein Demonstrator eines Kreislaufwärmerohres von Nutzen sein, in dem Aerogele direkt eingebaut werden können, sodass die Proben nicht verschickt werden müssen.

Literatur

[1] *Die Agenda 2030 für nachhaltige Entwicklung.* URL: http://www.bmz.de/de/mediathek/publikationen/reihen/infobroschueren_flyer/infobroschueren/Materialie270_zukunftsvertrag.pdf (besucht am 12. 09. 2020).

[2] *AeroClay: Dämmstoff aus Lehm und Biopolymeren.* URL: http://www.haute-innovation.com/de/magazin/nachhaltigkeit/aeroclay.html (besucht am 12. 09. 2020).

[3] B. Staub. *Gute Wärmedämmung muss nicht dick sein.* URL: https://www.energie-cluster.ch/admin/data/files/file/file/678/ig-sp-04_18-okt-2013_agitecag-industrie-beat-staub(1).pdf?lm=1450273474 (besucht am 12. 09. 2020).

[4] A. Morhart. *Aerogel-Dämmputz zeigt Stärken im Denkmalschutz.* URL: https://www.enbausa.de/daemmung/aktuelles/artikel/aerogel-daemmputz-zeigt-staerken-im-denkmalschutz-6107.html (besucht am 12. 09. 2020).

[5] D. A. Osorio *et al.* "Cross-linked cellulose nanocrystal aerogels as viable bone tissue scaffolds". In: *Acta Biomaterialia* 87 (März 2019), S. 152–165.

[6] M. Plank. *Echte Knochenarbeit: Pflanzliche Zellulose für Implantate.* URL: https://www.derstandard.de/story/2000099834358/echte-knochenarbeit-pflanzliche-zellulose-fuer-implantate (besucht am 12. 09. 2020).

[7] J. Stergar *et al.* "Review of aerogel-based materials in biomedical applications". In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 77.3 (März 2016), S. 738–752.

[8] S. Zhao *et al.* "Biopolymer-Aerogele und -Schäume: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen". In: *Angewandte Chemie* 130.26 (25. Juni 2018), S. 7704–7733.

[9] J. Ku. "Operating Characteristics of Loop Heat Pipes". In: International Conference On Environmental Systems. 12. Juli 1999, S. 1999–01–2007.

[10] N. Hüsing *et al.* "Aerogele - luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften". In: *Angew. Chem.* (1998), S. 26.

[11] M. A. Aegerter *et al.*, Hrsg. *Aerogels Handbook.* New York, NY: Springer New York, 2011.

[12] S. Kistler. "Coherent expanded Aerogels and Jellies". In: (1931), S. 1.

[13] D. Levy *et al.*, Hrsg. *The Sol-Gel Handbook.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 21. Aug. 2015.

[14] *SLENTITE® – Hochleistungsdämmung mit organischem Aerogel.* URL: https://www.basf.com/global/de/who-we-are/innovation/our-innovations/high-performance-insulation.html (besucht am 12. 09. 2020).

[15] R. W. Pekala *et al.* “Aerogels derived from multifunctional organic monomers”. In: (1992).

[16] M. Schwan. “Synthese und Eigenschaften flexibler Resorcin-Formaldehyd- und Kohlenstoffaerogele”. Diss. RWTH Aachen University, 2018. 103 S.

[17] J. Laskowski *et al.* “Subcritically dried resorcinol–formaldehyde aerogels from a base–acid catalyzed synthesis route”. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 197 (Okt. 2014), S. 308–315.

[18] M. Schwan *et al.* “Novel superflexible resorcinol–formaldehyde aerogels and combining of them with aramid honeycombs”. In: *MRS Communications* 4.4 (Dez. 2014), S. 177–181.

[19] C. Lin *et al.* “Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels”. In: *Carbon* 35.9 (1997), S. 1271–1278.

[20] *Sol-Gel-Verfahren.* URL: `https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3a/SolGel.jpg` (besucht am 12. 09. 2020).

[21] R. B. Durairaj. *Resorcinol: chemistry, technology, and applications.* Berlin ; New York: Springer, 2005. 748 S.

[22] A. Awadallah-F *et al.* “Impact of synthesis conditions on meso- and macropore structures of resorcinol–formaldehyde xerogels”. In: *Journal of Materials Science* 46.24 (Dez. 2011), S. 7760–7769.

[23] X. Lu *et al.* “Thermal Conductivity of Monolithic Organic Aerogels”. In: *Science* 255.5047 (21. Feb. 1992), S. 971–972.

[24] S.-W. Hwang *et al.* “Capacitance control of carbon aerogel electrodes”. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 347.1 (Nov. 2004), S. 238–245.

[25] F. Despetis *et al.* “Effect of Aging on Mechanical Properties of Resorcinol-Formaldehyde Gels”. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19.1 (2000), S. 829–831.

[26] R. Saliger *et al.* “Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde”. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 221.2 (Dez. 1997), S. 144–150.

[27] L. J. Gibson *et al.* *Cellular solids: structure and properties.* 2. ed. Cambridge solid state science series. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2001.

[28] A. Rege *et al.* “Micro-mechanical modelling of cellulose aerogels from molten salt hydrates”. In: *Soft Matter* 12.34 (2016), S. 7079–7088.

[29] R. W. Pekalaa *et al.* “A Comparison of Mechanical Properties and Scaling Law Relationships for Silica Aerogels and their Organic Counterparts”. In: *MRS Proceedings* 207 (1990), S. 197.

[30] C. Lu *et al.* “The effects of melamine on the formation of carbon xerogel derived from resorcinol and formaldehyde and its performance for supercapacitor”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 524 (Aug. 2018), S. 209–218.

[31] X. Liu *et al.* “From melamine–resorcinol–formaldehyde to nitrogen-doped carbon xerogels with micro- and meso-pores for lithium batteries”. In: *J. Mater. Chem. A* 2.35 (2014), S. 14429–14438.

[32] S. E. Muehlemann *et al.* “Facile synthesis of resorcinol-melamine-formaldehyde based carbon xerogel”. In: *Materials Today: Proceedings* 5.5 (2018), S. 13776–13784.

[33] H. Zhou *et al.* “Facile preparation and ultra-microporous structure of melamine–resorcinol–formaldehyde polymeric microspheres”. In: *Chemical Communications* 49.36 (2013), S. 3763.

[34] Y. Maydanik. “Loop heat pipes”. In: *Applied Thermal Engineering* 25.5 (Apr. 2005), S. 635–657.

[35] A. Griesinger. *Wärmemanagement in der Elektronik: Theorie und Praxis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019.

[36] B. Zohuri. *Heat pipe design and technology*. New York, NY: Springer Science+Business Media, 2016.

[37] S.-C. Wu *et al.* “Study of PTFE wick structure applied to loop heat pipe”. In: *Applied Thermal Engineering* 81 (Apr. 2015), S. 51–57.

[38] J. H. Boo *et al.* “Experimental study on the thermal performance of a small-scale loop heat pipe with polypropylene wick”. In: *Journal of Mechanical Science and Technology* 19.4 (Apr. 2005), S. 1052–1061.

[39] D. Jafari *et al.* “Metal 3D-printed wick structures for heat pipe application: Capillary performance analysis”. In: *Applied Thermal Engineering* 143 (Okt. 2018), S. 403–414.

[40] “Anhang A: Formeln”. In: M. Rieth *et al.* *Hygiene in der Arzneimittelproduktion*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 25. Juli 2016, S. 181–184.

[41] H. Nagano *et al.* “Development of an Experimental Small Loop Heat Pipe with Polytetrafluoroethylene Wicks”. In: *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 25.4 (Okt. 2011), S. 547–552.

[42] V. Bock *et al.* “Structural Investigation of Resorcinol Formaldehyde and Carbon Aerogels Using SAXS and BET”. In: *Journal of Porous Materials* (1997), S. 8.

[43] M. Schwan *et al.* “Flexibilisation of resorcinol–formaldehyde aerogels”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1.43 (2013), S. 13462.

[44] Micromeritics. *Accupyc II 1340*. URL: http://107.23.200.153/wp-content/uploads/2017/09/Accupyc_Brochure_2015.pdf (besucht am 03. 12. 2019).

[45] Micromeritics. *Geopyc 1365*. URL: http://micromeritics.de/wp-content/uploads/2017/09/geopyc-1365_brochure_2017.pdf (besucht am 03. 12. 2019).

[46] Micromeritics. *Geopyc 1360*. URL: https://www.yumpu.com/en/document/read/11278807/geopyc-1360-reg-and-tap-micromeritics (besucht am 03. 12. 2019).

[47] M. Reuß *et al.* "On the Fraction of sand grains bounded in molding materials- a new measurement technique.pdf". In: *International Foundry Research/Giessereiforschung* (Sep. 2009).

[48] D19 Committee. *Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test*. ASTM International.

[49] D. Mishkins *et al. Interner Bericht : Test Report - Batch 2*. Okt. 2019.

[50] D. Mishkins *et al. Interner Bericht : Test Report - Batch 1*. Aug. 2019.

[51] D. Mishkins *et al. Interner Bericht : Test Report - Batch 3*. Dez. 2019.

Anhang

Tabelle 14: Beschreibung der Testmethoden bei Allatherm

Test	Description
Mechanical preprocessing	Unprocessed aerogel foam bars were taken from the transportation containers and machined. In the most of the cases a 100mm long (L) and 15mm wide (D, typical diameter of the bar) cylindrical wicks were produces during this process. Then an axial cylindrical 80mm long (l) and 4.5mm wide (d) channel was drilled in each wick. In some cases, the length of the cylinder (L) and channel (l) were shorter due to partial destruction of the aerogel materials.
«Dry» measurements 1	The dry wicks were weighted and the measured using micrometer. The measurements of lengths (Ld1 and ld1) and masses (md1) were performed several times and average values were found. The measurements of diameters (Dd1 and dd1) were also performed several times, but also – in different parts of the cylinders (near both ends of the wick and in the middle) and average values of all measurements were found.
«Wet» measurements (2*25 min)	Then the wicks were being saturated with liquid (isopropyl alcohol – IPA) within 25 min and then the measurements were repeated. Like for "Dry 1 measurements" several samples were taken for each parameter and then averaged. The length of the wick (Lw1), length of the channel (lw1), diameter of the wick (Dw1), diameter of its channel (dw1) and mass of the wet wicks (mw1) are found in such way. The test was carried out twice.
«Wet» measurements (after 24h)	Some wicks were being saturated with IPA within 24 hours and then the measurements were repeated. In such way the parameters Lw2, lw2, Dw2, dw2 and mw1 were found.
«Dry» measurements 2	Then wet wicks then were dried on the hot plate (100°C for 1 hour) and after that measured several times in 20-minute steps in order to ensure that the wick is fully dried and is ready to be tested again. In total, the drying process took 2…3 hours. Measurements of the parameters Ld2, ld2, Dd2, dd2 and md1 diameter were then performed.
Bubble Point Test	The wet wicks were connected to air pressure system and placed into a pool filled with IPA. The pressure then was slowly increased until the air bubbles appeared in the wick surface (or the wick were destroyed). The pressure at which the bubbles appeared were recorded as P_b.

Tabelle 15: Auflistung der hergestellten Proben

Probenname		pH-Wert	R/W	R/C	R/F
2119AEL-RF01-LHP01		-	0,044	1500	0,74
2119AEL-RF01-LHP02		5,57	0,044	1500	0,74
2119AEL-RF01-LHP03		5,51	0,044	1500	0,74
2119AEL-RF01-LHP05		5,49	0,044	1500	0,74
2119AEL-RF01-LHP06		5,53	0,055	1500	0,74
2119AEL-RF01-LHP07		5,5	0,05	1500	0,74
2119AEL-RF01-LHP08		5,51	0,06	1500	0,74
2119AEL-RF01-LHP09		5,51	0,065	1500	0,74
2119AEL-RF01-LHP10		5,51	0,07	1500	0,74
2119AEL-RF02-LHP01		6,41	0,0259	200	0,585
2119AEL-RF02-LHP02	a	6,5	0,0259	200	0,585
2119AEL-RF02-LHP02	b	6,38	0,0259	200	0,585
2119AEL-RF02-LHP02	c	5,80	0,0259	200	0,585
21119AEL-RF02-LHP03-pH6,4		6,4	0,0259	200	0,585
21119AEL-RF02-LHP03-pH6,5		6,5	0,0259	200	0,585
2119AEL-RF03-LHP01		5	0,019	200	60,5
2119AEL-RF03-LHP02		6,5	0,06	200	60,5
2119AEL-RF03-LHP03		6,51	0,05	200	0,5
2119AEL-RF03-LHP04		6,51	0,019	200	0,5
2119AEL-RMF-LHP01		-	0,0572	1000	0,12715
2119AEL-RMF-LHP02		-	0,0636	1000	0,12715
2119AEL-RMF-LHP03		-	0,0715	1000	0,12715
2119AEL-RMF-LHP05		-	0,0817	1000	0,12715