

# **Abschlussbericht zum Vorhaben** **DLR-AeroKinetics**

Energieeffiziente Aerogelsynthese durch Bestimmung der  
Trocknungs- und Alterungskinetik von Aerogelen



Erstellt von:

René Tannert, Charlotte Heinrich  
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des  
Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) unter dem  
Förderkennzeichen 03EN2023 gefördert.



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Projektlaufzeit: 01.11.2019 – 31.01.2023

# Inhaltsverzeichnis

1.	Kurze Darstellung zu.....	3
1.1	... der Aufgabenstellung .....	3
1.2	... den Voraussetzungen für das Vorhaben .....	4
1.3	... der Planung und dem Ablauf des Vorhabens .....	4
1.4	... dem wissenschaftlichen und technischen Stand vor dem Projekt .....	8
2.	Eingehende Darstellung.....	9
2.1	... der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele .....	9
2.1.1	Planung und Aufbau der Anlageninfrastruktur (AP 2.1 und AP 2.2) .....	9
2.1.2	Validierung der Messmethodik (AP 2.3).....	11
2.1.3	Messungen für den Cluster (AP2.4).....	30
2.2	... der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	30
2.3	...der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	30
2.4	...des voraussichtlichen Nutzens insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans .....	31
2.5	...des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	31
2.6	...der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses.....	31
3.	Referenzen .....	32

# 1. Kurze Darstellung zu...

## 1.1 ... der Aufgabenstellung

Die Herstellung von Aerogelen lässt sich in drei Prozessschritte unterteilen: Sol-Gel-Prozess, Alterung und Trocknung. Während des Sol-Gel-Prozesses entsteht aus einer kolloidalen Lösung von Makromolekülen oder Partikeln (Sol) durch inter- und intramolekulare Kondensationsreaktionen einzelner Sol-Teilchen ein ungeordnetes, dreidimensionales Netzwerk (Gel). Während der Alterung reagieren Monomere und Oligomere, die bisher noch nicht im Netzwerk eingebunden sind, und es finden weitere Verknüpfungen innerhalb des bestehenden Netzwerks statt. Der letzte Schritt, die Trocknung, besteht in der- möglichst schrumpfungsfreien- Entfernung der Porenflüssigkeit, bei dem die Feinstruktur des Gels erhalten bleibt. Die letztgenannten beiden Prozessschritte haben also ebenfalls entscheidenden Einfluss auf die endgültige Mikrostruktur des Materials und damit auf die Eigenschaften des erhaltenen Werkstoffes.

Hinsichtlich des *Up-Scalings* der Aerogel-Herstellung und damit einer möglichen industriellen Umsetzung bestand Forschungsbedarf zum tieferen Verständnis sowohl der Gelalterung als auch der Trocknung von Aerogelen. Die Bestimmung der Kinetik dieser Prozessschritte würde wichtige Kennwerte für die Übertragung der Aerogelsynthese aus dem Labor ins Technikum und darüber hinaus in den industriellen Prozess liefern. Durch erweiterte Kenntnisse der Kinetik der einzelnen Syntheseschritte könnten Prozesszeiten verkürzt werden, wodurch Energieverbrauch und Kosten reduziert werden. Auch die Untersuchung der Produktbildung während der Alterung würde wertvolle Hinweise liefern, z. B. darauf, ob die Ausgangskemikalien in der untersuchten Prozesszeit vollständig abreagieren. Eventuelle Reste von Edukten oder Nebenprodukte verhindern unter Umständen die direkte Verwendbarkeit der Aerogele und machen weitere Aufreinigungen nötig. Durch detailliertere Untersuchungen der einzelnen Prozessschritte rücken also sowohl Ökonomie und Arbeitssicherheit, als auch ökologische Auswirkungen der Herstellung in den Vordergrund.



Abbildung 1: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte der Aerogelsynthese. Rot gekennzeichnet sind die energieintensiven Schritte der Alterung und Trocknung.

Aufgrund der unterschiedlichsten Formen und Arten von Aerogelen wurde zur Untersuchung der Alterung und Trocknung ein modulares System vorgeschlagen, das schnell und einfach an die verschiedenen Syntheseroutinen und Trocknungsvoraussetzungen angepasst werden kann. Die Anlagen sollten die Erfassung von Alterungsdaten/-profilen und Trocknungsdaten/-profilen unter Berücksichtigung des Energie- und Materialeintrags ermöglichen. Die Anlagenperipherie mit Messwerterfassung und Analytik, mit der Möglichkeit der einfachen Anpassbarkeit auf neue Prozessanforderungen, stellt den Hauptteil der Anlagen dar. So sollen die Apparate modular austauschbar sein und variieren je nach Art der Alterungsbedingungen sowie der Trocknung.

## 1.2 ... den Voraussetzungen für das Vorhaben

Zum Zeitpunkt des Projektstarts waren Untersuchungen der rein chemischen Prozesse während des Sol-Gels-Prozesses zur Herstellung von Aerogelen schon relativ gut in der Literatur beschrieben. Den energieintensivsten und langwierigsten Prozessen der Alterung und Trocknung von Aerogelen im Ofen wurde bis dahin allerdings kaum Beachtung geschenkt. Dabei liegt gerade hier das größte Energieeinsparpotential. Wenn diese Prozessschritte besser verstanden werden, können Haltedauern auf diesen Prozessschritten (z.B. 7 Tage bei 80 °C im Ofen) unter Umständen deutlich verkürzt werden. Dieses Potential wurde bei den Partnern des BMWK-Aerogel-Clusters erkannt und das Vorhaben AeroKinetics zur Lösung dieser Fragestellungen geplant. Die Abteilung Aerogele und Aerogelverbundwerkstoffe des Instituts für Werkstoff-Forschung war für die Syntheseprozesse und Materialcharakterisierung grundsätzlich gut ausgestattet.

Die beantragten Geräte gehören jedoch nicht zur Grundausstattung einer material- und werkstoffwissenschaftlich ausgerichteten Forschungseinrichtung. Vielmehr wurden in diesem Vorhaben insbesondere Geräten zur Molekülanalytik beantragt, da die chemischen Prozesse der Alterung als letztem Schritt der Gelbildung und der Trocknung auf molekularer Ebene untersucht werden sollten. Diese Art der Charakterisierung geht deutlich über die Analyse „fertiger“ getrockneter Gele, welche in der Materialwissenschaft üblich ist und bereits in der Abteilung und im Institut mit dem vorhandenem Gerätepark betrieben wird, hinaus. Zudem sollen möglichst viele der Messungen Inline im Zusammenhang mit dem zentralen Ofen kombiniert werden, was besondere Anforderungen die Geräte und den Ofen selbst stellt. Hierzu gehört z.B. die Notwendigkeit von Wanddurchführungen für Leitungen beim Ofen. Spektroskopische Geräte sollen möglichst über Lichtleiterbahnen in der Reaktionslösung im Ofen messen können. Derartige Anlagekonfigurationen entsprechen nicht einer regulären Geräteausstattung, sondern stellen Spezialfälle dar. Für die konkrete Analyse von Alterung und Trocknung bei Normaldruck fehlten in der Ausstattung daher geeignete Analytikgeräte sowie der mit Durchführungen versehene zentrale Ofen, weshalb diese im Zuge dieses Vorhabens angeschafft und entsprechende Analysemethoden entwickelt werden sollten.

## 1.3 ... der Planung und dem Ablauf des Vorhabens

Für die geplanten Untersuchung von Alterung und Trocknung der Aerogele wurde ein modulares System vorgeschlagen, das an die verschiedenen Syntheseroutinen und Trocknungsvoraussetzungen für unterschiedliche Aerogele angepasst werden kann. Die Anlagenperipherie mit Messwerterfassung und Analytik, mit der Möglichkeit der einfachen Anpassbarkeit auf neue Prozessanforderungen, stellt den Hauptteil der geplanten Anlagen dar. So können die Analysesysteme modular an die Art von Alterungs- und Trocknungsbedingungen angepasst werden. Zentrum der Anlage ist ein konvektiver Trocknungsofen, in dem zusätzlich auch unter unterschiedlichen Atmosphären (N<sub>2</sub>, Luft, CO<sub>2</sub>, Argon) getrocknet werden könnte.

Zur Optimierung der Reproduzierbarkeit wurden *Inline*- und *Atline*-Messungen des Prozesses mit verschiedenen analytischen und spektroskopischen Techniken geplant. Ergänzend dazu sollten Analyseroutinen zur qualitativen und quantitativen Identifikation von unverbrauchten Ausgangschemikalien identifiziert werden. Zur zeitlichen Prozessoptimierung gehört ebenfalls die Identifikation des idealen Zeitpunkts des Übergangs von Alterung zur Trocknung. Vom Sol bis in die

frühen Stadien der Alterung sollten mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) zeit- und ortsabhängig die anwachsenden Partikelgrößen ermittelt werden. Diese Messung sollte dabei bevorzugt direkt im Reaktionsgefäß stattfinden, damit auf die Entnahme von Aliquoten verzichtet werden kann. Analog dazu sollten die Änderung der chemischen Bindungsverhältnisse im Gel über Messungen mit einem Raman-Spektrometer bzw. mit einem Spektrometer für UV- und sichtbares Licht erhalten werden. Diese beiden Messungen sollten mittels Lichtleiterbahnen direkt im Ofen im Reaktionsgefäß durchgeführt werden. Für die IR-Spektroskopie der nassen Gele sowie des Überstands sollte das bestehende IR-Gerät um einen Probenhalter für ATR-Verfahren erweitert werden. Dies erleichtert die Aufnahme von IR-Spektren von Aliquoten sehr stark und lässt auch Rückschlüsse über nicht abreagierte Edukte in der Porenflüssigkeit zu. Feste Gele in Pulverform sollten über ein neues Festkörper-Infrarot-Spektrometer (DRIFT) charakterisiert werden. Der Alterungsfortschritt sollte durch dynamische Differenz-Kalorimetrie an Gel-Aliquoten untersucht werden. Hiermit sollten sich auch ganze Syntheseschritte mit isothermen Halteschritten gut nachstellen lassen. Bei der Normaldrucktrocknung ist die Temperaturverteilung im Ofen entscheidend, ebenso wie das Volumen des Gelkörpers. Eine Restfeuchteanalyse sollte mittels einer speziellen Analysewaage zur Bestimmung der Restfeuchtigkeit kontrolliert werden. Für die Bestimmung der Monomer- und Oligomerkonzentrationen in den Anfangsstadien der Synthese oder auch in der überschüssigen Porenflüssigkeit nach der Gelation sind chromatographische Methoden sehr sinnvoll. Flüchtige monomere Verbindungen sollten daher mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie und entsprechend geeigneter Chromatographiesäulen bestimmt werden. Komplementär dazu sollten nicht-flüchtige Verbindungen mittels Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie unter Einsatz geeigneter Chromatographiesäulen quantifiziert werden. Für die Gas-Chromatographie sowie für den konvektiven Trockenofen sollte die Peripherie mit geeigneten Gasen aus einem neuen Gasflaschenschrank über Gasflaschenruckminderer und Versorgungsleitungen unter Zuhilfenahme von Wanddruckminderern geschaffen werden. In allen analysierten Prozessschritten sollten Sicherheitsaspekte betrachtet, Methoden entwickelt und zu einem Gesamtkonzept zusammengefasst werden.

Das Vorhaben wurde in insgesamt 4 Arbeitspakete unterteilt (AP2.1-2.4). Die geplante zeitliche Entwicklung des Vorhabens ist dem in Tabelle 1 gezeigten Schaubild zu entnehmen.

Das Projekt wurde mit Planung der Anlageninfrastruktur (AP 2.1) begonnen. Dazu gehörte die Planung des Analytiklabors inklusive Aufstellort für die Geräte, Medienversorgung und sonstiger benötigter Infrastruktur. Anschließend wurden zur Vorbereitung der Ausschreibungen die Anforderungen an die benötigten Gerätschaften erstellt. Nach Eingang der Angebote wurden Bewertungsmatrizen für Ausschreibungen erstellt und die Bieterverfahren durchgeführt. Im Anschluss wurden die geeignetsten Lose identifiziert und die entsprechenden Geräte bestellt.

Im zweiten Teil wurde der Aufbau der Anlageninfrastruktur (AP 2.2) vorangetrieben. Hierzu musste die Medienversorgung sowie die weitere Peripherie der Geräte bereitgestellt und aufgebaut werden. Nach dem Aufbau und der Inbetriebnahme der Geräte erfolgten ggf. Schulungen durch Techniker des entsprechenden Herstellers. Außerdem wurden Gefährdungsbeurteilungen und Betriebsanweisungen für die Geräte erstellt und Mitarbeiter in der regelrechten Verwendung unterwiesen. In diesem AP wurden auch Referenzproben der Atline- und Inline-Analysemethoden vermessen.

Das dritte Arbeitspaket (AP 2.3) war der Validierung der Messmethodik und der Methodenentwicklung gewidmet. Hier wurden erste Messungen am realen Aerogel-Herstellungsprozess in allen drei Phasen

der Synthese (Sol-Gel Chemie, Alterung, Trocknung) durchgeführt und Arbeitsanweisungen für die einzelnen Geräte erstellt. Die ermittelten Analysemethoden für den gesamten oder teilweisen Prozess wurden in einem Ablaufplan zusammengefasst.

Das letzte Arbeitspaket (AP 2.4) war für Messungen vorgesehen, die für die Partner aus dem Konsortium des Themenclusters Aerogele durchgeführt werden sollten. Die möglichen Analysemethoden wurden dazu während der regelmäßigen Cluster-Meetings an die Teilnehmenden kommuniziert. Durchgeführte Messungen sowie die Ergebnisse sollten dokumentiert und kommuniziert werden.

Das Vorhaben wurde in den dargestellten Arbeitspaketen mit etwas zeitlicher Verzögerung durchgeführt. Diese ergaben sich in erster Linie durch die herrschende Corona-Pandemie. Das Projekt wurde daraufhin kostenneutral um 3 Monate verlängert und konnte in diesem erweiterten Zeitrahmen erfolgreich abgeschlossen werden. Messungen für den Cluster und andere Interessierte (ggf. aus der Industrie) sollten auch nach Laufzeit des Projektes noch möglich sein.

Im Zuge des Projektes wurden regelmäßige, DLR-interne Projektbesprechungen durchgeführt. Zusätzlich wurden die Projektfortschritte im Konsortium des Aerogel-Clusters halbjährlich besprochen und diskutiert.

Tabelle 1: Vorhabensplan und Arbeitspakete.

		Personalstunden (W = Wissenschaftler, T = Techniker)												
		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	Q13
<b>HAP2</b>	<b>Teilvorhaben DLR: Kinetik der Aerogelalterung und -trocknung im unterkritischen Bereich</b>													
<b>AP2.1</b>	<b>Planung der Anlageninfrastruktur</b>													
UAP2.1.1	Planung des Analytiklabors (Aufstellort, Medienversorgung, sonstige Infrastruktur)	50W												
UAP2.1.2	Erstellen von Anlagenanforderungen zur Vorbereitung von Ausschreibungen	70W												
UAP2.1.3	Ausschreibungen bzw. Bestellungen der Geräte	30W	10W											
<b>AP2.2</b>	<b>Aufbau der Anlageninfrastruktur</b>													
UAP2.2.1	Bereitstellung Medienversorgung, sonstige Infrastruktur		10W 40T											
UAP2.2.2	Aufbau der Geräte/, Schulungsmaßnahmen durch Hersteller, Erstellung von Gefährdungsbeurteilungen, Betriebsanweisungen, Unterweisung von Mitarbeitern		80W 10T	20W 10T										
UAP2.2.3	Aufbau eigener Routine mit Standardmessverfahren (Referenzproben)			90W 20T	20W 5T									
UAP2.2.4	Aufbau eigener Routine mit in-line-Verfahren (Referenzproben)			100W 30T	180W 50T									
<b>AP2.3</b>	<b>Validierung der Messmethodik</b>													
UAP2.3.1	Messungen am Aerogelherstellungsprozess (Sol-Gel Chemie, Alterung, Trocknung)					210W 55T	210W 50T	90W 90T	25W 85T	40W 85T	40W 85T	40W 85T	40W 85T	102T
UAP2.3.2	Erstellung von Arbeitsanweisungen für die einzelne Anlagen							25W 10T	30W 25T					
UAP2.3.3	Erstellung eines Gesamtablaufplanes für die Analyse des gesamten oder teilweisen Prozesses (Sol-Gel Chemie, Alterung, Trocknung)								25W					
<b>AP2.4</b>	<b>Messungen für den Cluster</b>													
UAP2.4.1	Kommunikation der analytischen Möglichkeiten/ Interaktion mit dem Cluster								20W					
UAP2.4.2	Durchführung von Messungen und Dokumentation der Ergebnisse									60W 135T	60W 135T	60W 135T	60W 33T	
	<b>Summe</b>	<b>150W 0T</b>	<b>100W 50T</b>	<b>210W 60T</b>	<b>200W 55T</b>	<b>210W 55T</b>	<b>210W 50T</b>	<b>115W 100T</b>	<b>100W 110T</b>	<b>100W 220T</b>	<b>100W 220T</b>	<b>100W 220T</b>	<b>100W 108T</b>	<b>0W 102T</b>

## **1.4 ... dem wissenschaftlichen und technischen Stand vor dem Projekt**

Die Herstellung von Aerogelen kann in verschiedenen Prozessen erfolgen. Beispielsweise wurden und werden in den Projekten des BMWK- Themenclusters „Beitrag der Aerogele zur Energieeffizienz-Erhöhung in der Industrie“ unterschiedliche Herstellungs- und Trocknungsstrategien verfolgt: In den bisherigen Projekten AeroPROCast, AeroFurnace, NAFT, AeroREF und den weiteren beantragten Projekten wurden z.B. organische, faserverstärkte organische Aerogele, metallische und anorganische Aerogele in Form von Partikeln und Platten, aber auch Filmen und millimeterskalierten Strukturen, über den Sol-Gel-Prozess synthetisiert und getrocknet. Im Clusterprojekt AeroKonti hingegen wurden organische Aerogelpartikel auf Basis von Biopolymeren über einen Regenerationsprozess synthetisiert und ein kontinuierlicher überkritischer Trocknungsprozess untersucht. Bei keinem der genannten Vorhaben stand und steht die Alterung im Herstellungsprozess im Zentrum der Untersuchungen. Der Alterungsprozess findet allerdings bei nahezu allen Aerogelarten im Zeitfenster zwischen den Prozessschritten Gelbildung und Trocknung statt. Nach der Gelation im Sol-Gel-Prozess, bei dem sich aus einer kolloidalen Lösung ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet, kommt es während der Alterung zu einer Stabilisierung des Netzwerkes. Dabei entstehen und festigen sich die endgültigen Strukturen des nanoporösen Werkstoffs durch Anlagerung bzw. Quervernetzung bisher nicht vollständig gebundener Edukte oder Zwischenprodukte. Dementsprechend werden auch die charakteristischen Eigenschaften des Aerogel-Materials wie z.B. innere Oberflächen, Porendurchmesser, Porosität, etc. entscheidend in diesem Prozessschritt der Alterung geprägt. Ja nach Stabilität des Netzwerks lassen sich Aerogele unterkritisch in einem konvektiven Ofen trocknen. Dabei kann auf das energieaufwendige Verfahren der überkritischen Trocknung mit CO<sub>2</sub> verzichtet werden. Während der Trocknung wird die Porenflüssigkeit des Gels entfernt. Durch dabei wirkende Kapillarkräfte in den Hohlräumen des Gels, entstehen Spannungen, die bei nicht ausreichender Festigkeit des Gels oder zu stark wirkenden Kräften zu Schrumpfung des Materials führen oder die Netzwerkstruktur vollständig zerstören können. Daher ist auch die Trocknung essentiell für die später erhaltenen Materialeigenschaften.

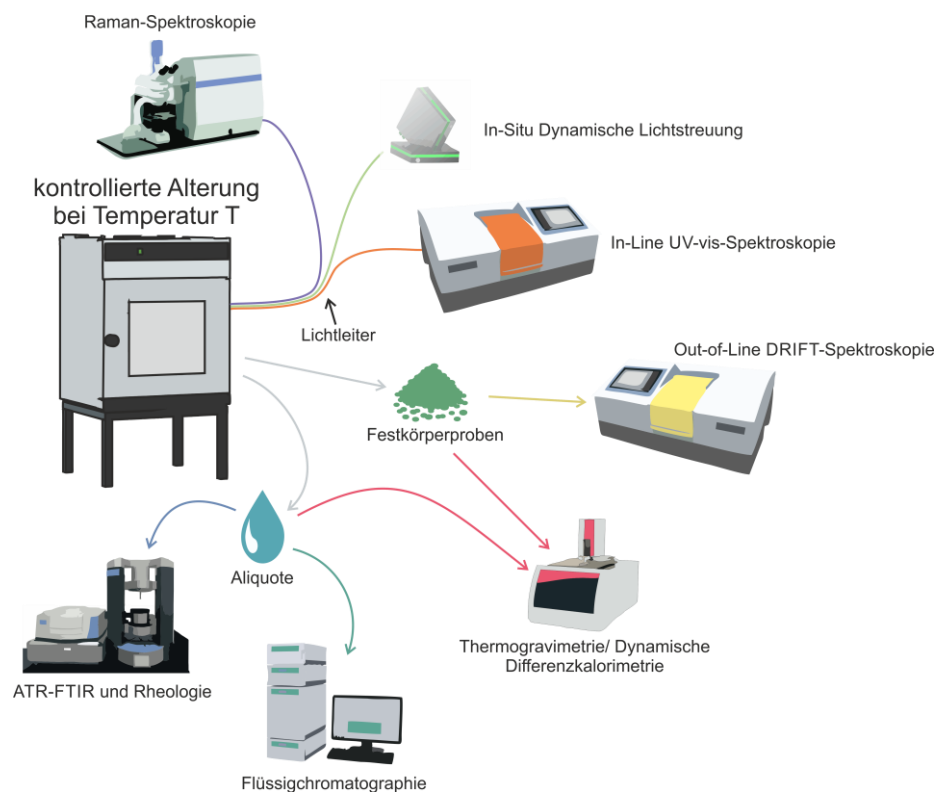


## 2. Eingehende Darstellung...

### 2.1 ... der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

#### 2.1.1 Planung und Aufbau der Anlageninfrastruktur (AP 2.1 und AP 2.2)

Zur Planung und Aufbau der Anlageninfrastruktur gehörte unter anderem auch die Planung und Konzeption des Analytiklabors inklusive Aufstellort für die Geräte, Medienversorgung und sonstiger benötigter Infrastruktur. Es wurde eine Anlage geplant, die einen Wärmeschrank zur Herstellung von Aerogelen und Gerätekomponenten aus dem Bereich der Spektrometrie (Infrarot- (IR-), Raman-, UV/Vis.-, Massenspektrometrie), der Chromatographie (in Flüssig- wie Gasphase), der Kalorimetrie (DSC), der (Thermo-)Gravimetrie (TGA) und unterstützende Infrastruktur (Medienversorgung) beinhaltet (siehe Abbildung 2). Je nach technischer Verfügbarkeit wurden einige Komponenten derart geplant, dass sie über externe Messsonden bzw. Lichtleiterbahnen direkt im Wärmeschrank in bzw. an der Probe messen können (Inline-Verfahren). Zu diesen Geräten zählen das Ramanspektrometer, ein Gerät zur Messung der dynamischen Lichtstreuung (DLS) und ein UV/Vis-Spektrometer.



**Abbildung 2: Konzeption der geplanten Anlage zur Bestimmung der Kinetik von Alterung und Trocknung.**

Die anderen Geräte sollten über eine Aliquotnahme vermessen werden und Rückschlüsse auf kinetische Parameter liefern. Zu diesen Anlagen zählen ein Hochleistungsflüssigchromatograph (HPLC) und ein mit Massenspektrometrie gekoppelter Gaschromatograph (GC-MS). Zur Analyse der Alterung soll ein Rheometer entsprechende Daten zum Scherverhalten von Gelen liefern, während spezielle IR-Spektrometerkomponenten für verschiedene Gelformen (ATR, DRIFTS) Informationen zum chemischen Bindungsverhalten und nicht vollständig abreagierten Edukten liefern sollten. Der Trocknungsverlauf soll sich über den Einsatz einer mikrowellen-unterstützten Feuchtwage

bestimmen lassen. Hier wurde später noch eine Wägezelle im Ofen implementiert, die direkt während des Trocknungsvorgangs die Massenabnahme aufnehmen konnte.

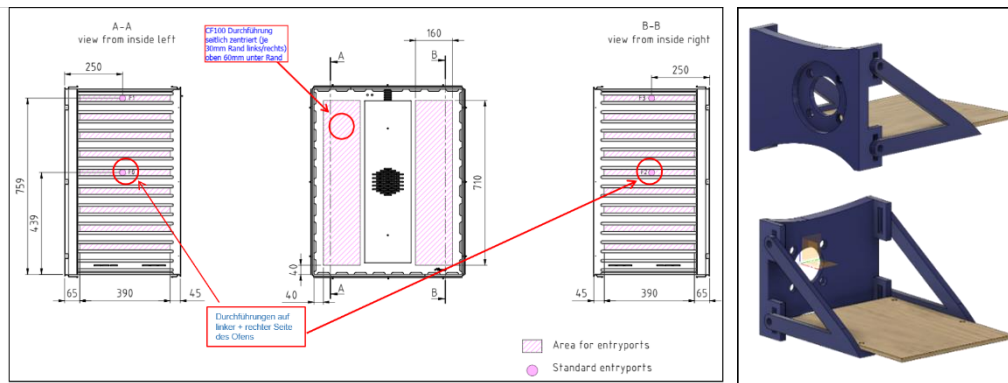
Mit Ausnahme des im DLR vorhandenen Rheometers mit IR-Spektrometrie-Kopplung und eines weiteren Infrarotspektrometers mussten alle anderen Anlagen beschafft werden (siehe Tabelle 2. Die Beschaffungen mussten zum Teil über Ausschreibungen durchgeführt werden, weshalb zunächst die Anforderungen an die benötigten Gerätschaften erstellt wurden. Nach Eingang der Angebote auf die Ausschreibungen, wurden diese nach einem Punktsystem bewertet und die entsprechenden Geräte bestellt.

**Tabelle 2: Übersicht der geplanten Geräte der Anlage.**

POSITION	EINZELINVESTITION	
1	ATR-FTIR-Spektroskopie	Erweiterung
2	Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)	Neuanschaffung
3	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	Neuanschaffung (Ausschreibung)
4	DRIFT-Spektroskopie	Erweiterung
5	Raman Spektroskopie	Neuanschaffung (Ausschreibung)
6	In-situ dynamische Lichtstreuung (DLS)	Neuanschaffung (Ausschreibung)
7	In-line UV/Vis-Spektroskopie	Neuanschaffung
8	Analysewaage zur Bestimmung Restfeuchtigkeit	Neuanschaffung
9	Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS)	Neuanschaffung (Ausschreibung)
10	Ofen mit Glasfenster und Kabeldurchführung	Neuanschaffung
11	Gasflaschenschränk	Neuanschaffung
12	HPLC Säulen 3x	Neuanschaffung
13	GC Säulen 3x	Neuanschaffung
14	Druckminderer Flasche 3x	Neuanschaffung
15	Druckminderer Wand	Neuanschaffung
16	div. Rohrleitungen	Neuanschaffung
17	Rheometer-Infrarotspektroskopie	Bestand

Kernelement der Anlage ist ein Wärmeschränk mit Innenmaßen von etwa 64 cm x 80 cm x 45 cm (Innenvolumen 256 L) zur Herstellung größerer Proben und damit zur Untersuchung von Skaleneffekten bei der Herstellung von Aerogelen. Dieser wurde werkseitig an beiden Seiten sowie der Rückwand mit Durchführungen ausgestattet, sodass Lichtleiterbahnen für Messsonden und andere

Leitungen ohne größere Wärmeverluste an und in Reaktionsgefäße im Wärmeschrank gelegt werden können (siehe Abbildung 3, links). Die Umsetzung dieser Kriterien erfolgt z. B. für den Lichtleiter des Ramanspektrometers über 3D-gedruckte Anschlussstücke (Abbildung 3, rechts). Zudem wurde der Wärmeschrank mit der Möglichkeit versehen, nahezu gasdicht betrieben zu werden, um verschiedene Alterungs- und Trocknungsatmosphären (definierte Luftzusammensetzung, Inertgase wie Stickstoff und Argon) zu erlauben.



**Abbildung 3:** Links: Planung der Durchführungen am Trockenschrank. Rechts: Adapter für den Anschluss der Raman-Messsonde an den Wärmeschrank.

Im weiteren Verlauf des Projekts wurde die Anlageninfrastruktur weiter aufgebaut und in Betrieb genommen. Dazu wurde z.B. auch die Medienversorgung sowie die weitere Peripherie der Geräte bereitgestellt und aufgebaut. Nach der erfolgten Inbetriebnahme der Geräte erfolgten für einige Geräte ggf. Schulungen durch Techniker des entsprechenden Herstellers (z.B. für die DSC, HPLC, GC-MS, Raman-Spektroskopie, DLS und UV/Vis-Spektroskopie). Außerdem wurden für den Betrieb der Geräte Gefährdungsbeurteilungen für den betrieblichen Arbeitsschutz sowie Betriebsanweisungen erstellt. Auf diesen basierend wurden dann gezielt Mitarbeiter in der regelgerechten Verwendung unterwiesen.

Nach Aufbau und Inbetriebnahme der Analytikgeräte, wurden sowohl für die *Atline*- als auch für die Inline-Methoden Referenzproben vermessen. Dabei handelte es sich z. B. um Einzelsubstanzen wie Edukte der Reaktionen, fertige Kalibrationsstandards oder auch käuflich erhältliche Intermediate der Reaktionen.

### 2.1.2 Validierung der Messmethodik (AP 2.3)

#### Betrachtung des Sol-Gel-Prozesses

##### *UV/Vis-Spektroskopie*

Die Beobachtung des Reaktionsfortschritts der Synthese von Resorcinol-Formaldehyd (RF)-Aerogelen im Sol-Gel-Prozess ist mittels UV/Vis-Spektrometers möglich (Abbildung 4).



Abbildung 4: UV/Vis-Aufbau im Wärmeschrank (links) und Anschluss des optischen UV/Vis-Sensors an den Wärmeschrank (rechts).

Nach ersten Versuchen stellte sich eine Korrektur der Basislinie der Spektren mit dem Spektrum für  $t=0$  als sinnvoll heraus. Demnach ergeben sich für die Auswertung der Spektren und die Beobachtung des Reaktionsfortschritts zwei mögliche Absorptionspeaks: Absorption mit einem Maximum bei  $\lambda = 350\text{--}400\text{ nm}$  und die Absorption mit einem Maximum bei  $\lambda = 450\text{--}550\text{ nm}$  (Abbildung 5). Dabei ist zu beachten, dass das der erstgenannte Absorptionspeak während der Reaktion eine Rotverschiebung hin zu höheren Wellenlängen erfährt. Dieser Peak lässt sich den konjugierten Benzolringen von Resorcin bzw. den während der Reaktion entstehenden Resorcin-Derivaten zuordnen, während der Peak bei  $\sim 500\text{ nm}$  dem intermediär gebildeten o-Chinomethid zugeordnet werden kann. Dieses Molekül ist verantwortlich für die charakteristische Farbe von RF-Aerogelen.

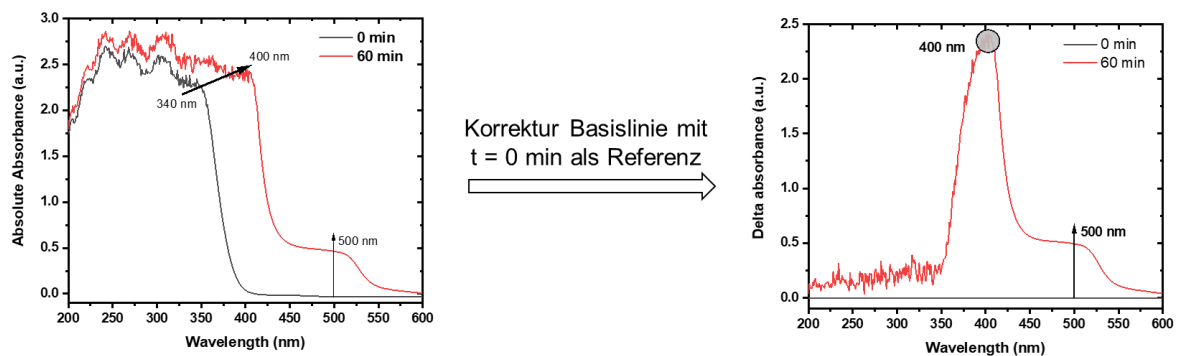


Abbildung 5: UV/Vis-Spektren der Reaktionsmischung bei  $t = 0\text{ min}$  und  $t = 60\text{ min}$  (links) und Spektrum nach Korrektur der Basislinie mit  $t = 0\text{ min}$  als Referenz (rechts)

Bei der Gelierung von Resorcinol-Formaldehyd-Gel lässt sich die Bildung von Farbe und Trübung beobachten (Abbildung 6). Die Intensität der Farbe und die Gelationszeit ist dabei stark abhängig von verschiedenen Reaktionsparametern.

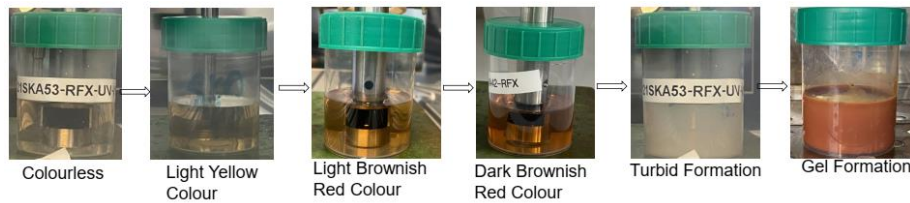


Abbildung 6: Ausbildung von Farbe und Trübung während der Gelation von Resorcinol-Formaldehyd-Gelen.

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren im vorliegenden Versuch erfolgt bis zur Trübung der Lösung, da anschließend kein Durchstrahlen der Lösung mehr möglich ist und zudem die Gefahr besteht, dass der empfindliche Probenkopf mit sich verfestigendem Gel verunreinigt wird. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen zwischen RT und 80 °C im Ofen auf diese Art untersucht. Dabei ist schon durch die unterschiedlichen Zeiten bis auftreten der Trübung eine klare Abhängigkeit von der Temperatur erkennbar (Abbildung 7).

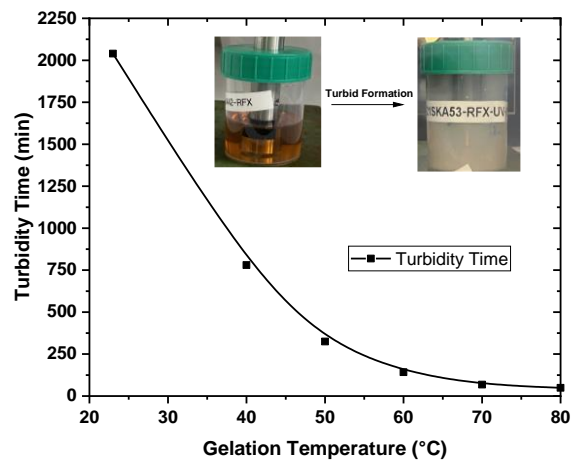


Abbildung 7: Abhängigkeit der Zeit bis zur Trübung von der Reaktionstemperatur.

Abbildung 8 zeigt die Verläufe der Absorption des Maximums bei 350-400 nm während der Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen RT und 80 °C.

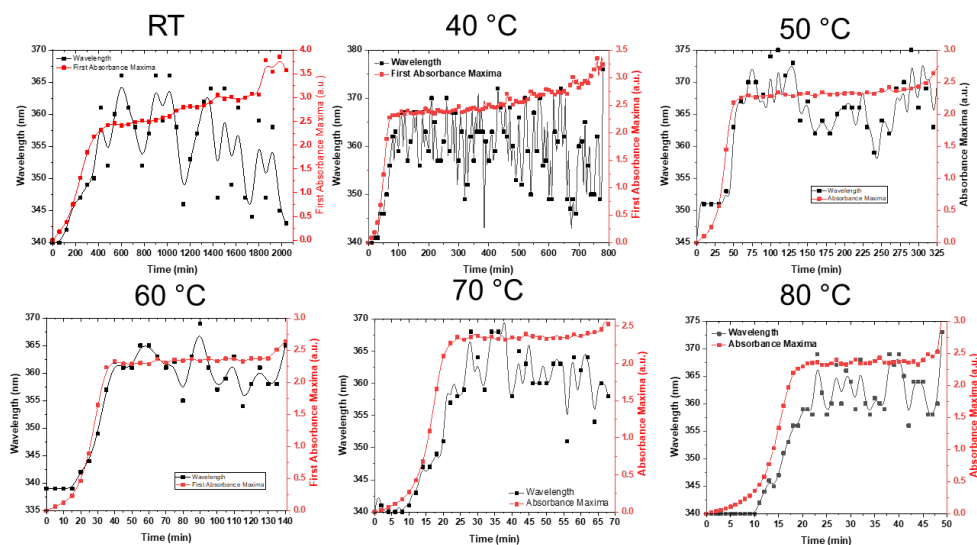


Abbildung 8: Absorption des ersten Absorptionsmaximums (350-450 nm) in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Es zeigt sich, dass die Absorption bei dieser Wellenlänge (350 – 400 nm) zügig zu Beginn der Reaktion stark ansteigt und dann über den Rest der Reaktionszeit relativ konstant bleibt. Hier gilt allerdings zu beachten, dass die Werte in diesem Bereich bereits außerhalb des zuverlässigen Messbereichs des Geräts liegen und daher nur als Anhaltspunkt zum Erkennen eines Trends dienen können. Der Anstieg der Absorption ist dabei stark abhängig von der Temperatur. Während das erwähnte Plateau bei RT erst nach ~480 min erreicht ist, sind es bei 80 °C nur noch 20 min. (Abbildung 9). Ebenfalls ist in Abbildung 8 eine Rotverschiebung des Maximums erkennbar, die anfangs synchron mit der Intensitätszunahme verläuft und später starken Schwankungen (insbesondere bei  $T < 50\text{ °C}$ ) unterliegt.

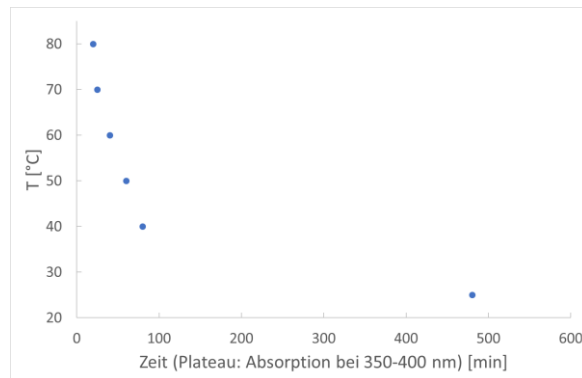


Abbildung 9: Zeit bis zum Erreichen des Plateaus für die Absorption bei 350-400 nm in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abbildung 10 zeigt die Verläufe der Absorption des Maximums im Bereich 450-550 nm während der Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen RT und 80 °C.

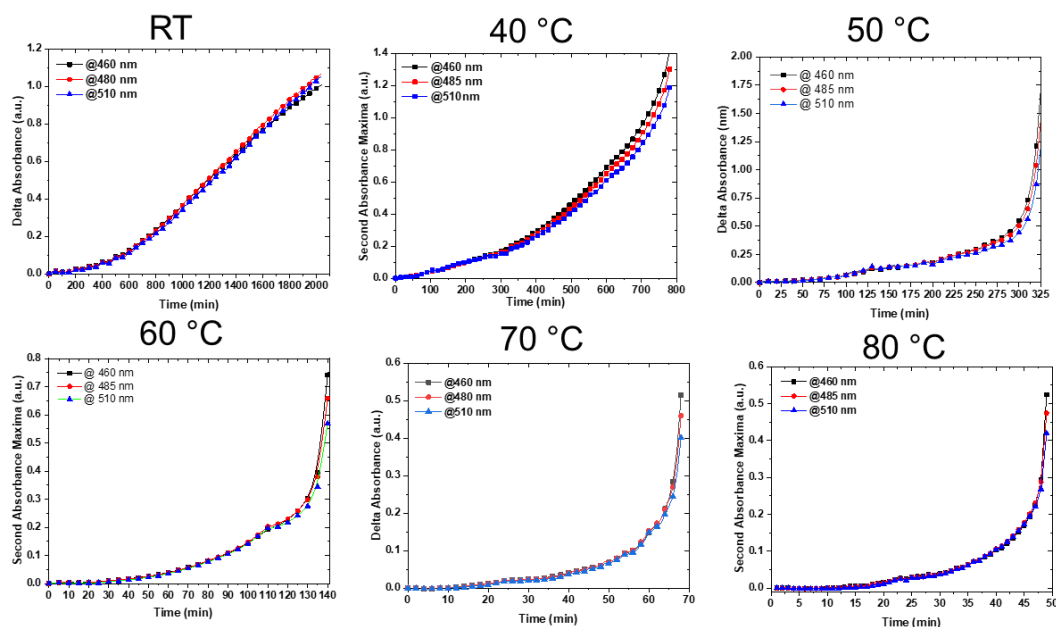


Abbildung 10: Absorption des zweiten Absorptionsmaximums (Bereich 450-550 nm) in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Im Gegensatz zum ersten Absorptionsmaximum entwickelt sich das Maximum bei ~500 nm erst im Laufe der Reaktion. Bei  $T < 40\text{ °C}$  zeigt der Anstieg eher einen stetigen (fast linearen) Verlauf, während bei  $T > 40\text{ °C}$  der Anstieg zu Beginn der Reaktionszeit langsamer, später dann signifikant schneller ist.

Auch hier ist eine Temperaturabhängigkeit deutlich erkennbar. Es könnte ein S-förmiger Verlauf angenommen werden, unter der Voraussetzung, dass sich am Ende der Messzeit (Trübung) erneut ein Plateau ausbildet.

Zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsgeschwindigkeiten nach kinetischen Gesetzmäßigkeiten wurde geprüft, ob eine Quantifizierung der gebildeten Spezies z.B. über eine Kalibration möglich ist. Da es sich bei den detektierbaren Spezies aber um Intermediate handelt, die sich während der Reaktion bilden und auch nicht isoliert werden können bzw. als Reinsubstanz gekauft werden können, ist eine richtige Quantifizierung hier nicht möglich. Die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten ist also hier lediglich über Auswertung der zunehmenden Intensitäten der Absorption möglich, nicht aber über eine Konzentrationsbestimmung. Dennoch lässt sich hier gut ein Einfluss von Temperaturen sowie der Rezeptur (und damit der Eduktzusammensetzung) auf die Geschwindigkeit der Gelbildung darstellen.

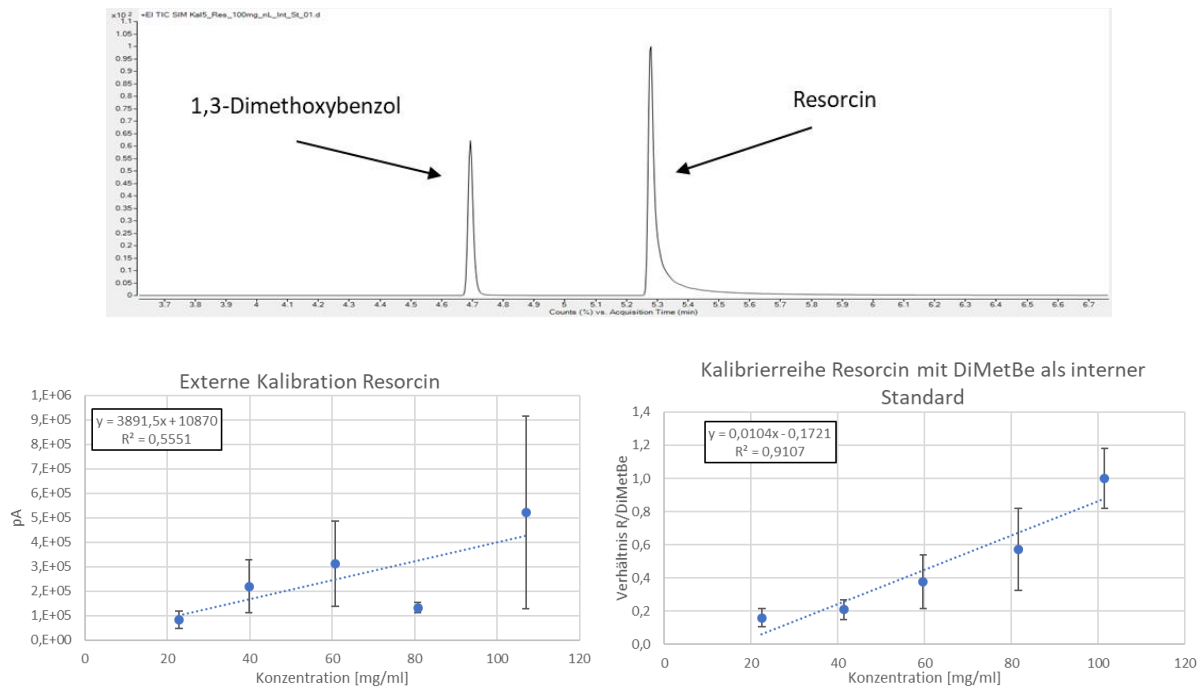
Die gezeigte Methode ist auf alle Reaktionen und Synthesen übertragbar, bei der Edukte eingesetzt werden oder sich Intermediate bilden, die Absorption im Bereich der Wellenlängen von ultraviolett bis sichtbarem Licht zeigen. Eventuell sind hier Anpassungen nötig, die spezifisch auf das betrachtete Reaktionssystem sind. Diese Methodenanpassung beinhaltet z.B. die Wahl eines Referenzspektrums zur Korrektur der Basislinie, um die tatsächliche zeitliche Entwicklung der Absorptionsbanden beobachten zu können.

#### *Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS)*

Für kinetische Untersuchungen mittels Gaschromatographie – gekoppelt mit Massenspektrometrie – musste zunächst ein geeigneter Analyt und eine dazu passende Kalibriermethode gefunden werden. Als Analyten bei der Synthese von organischen Aerogelen mit Formaldehyd bieten sich z.B. Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) oder 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) an. Hier wurde geprüft, ob eine externe Kalibration mit den genannten Analyten ausreicht oder eine Kalibrierreihe mit internem Standard nötig ist. Als interner Standard wurde 1,3-Dimethoxybenzol (DMB) verwendet, da es chemische Ähnlichkeit zu Resorcin und TMB aufweist, aber dennoch hinsichtlich Polarität und Siedepunkt unterschiedlich genug ist, um im Chromatogramm klar getrennt von diesen eigentlichen Analyten detektiert zu werden.

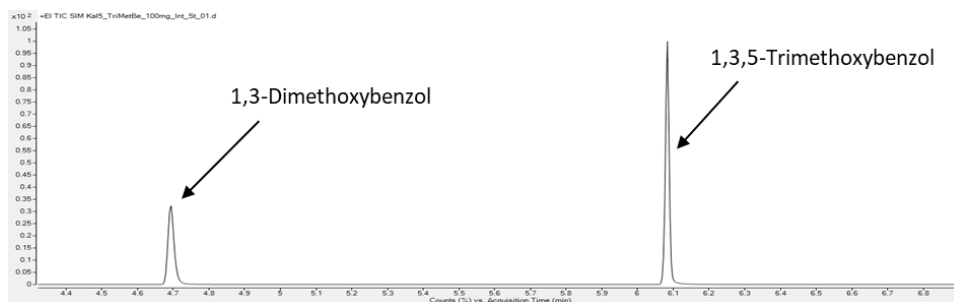
Abbildung 11 zeigt oben das Chromatogramm eines Gemisches aus den Einzelsubstanzen DMB und Resorcin, die (wie oben beschrieben) aufgrund der unterschiedlichen Retentionszeiten gut voneinander abgegrenzt werden können. Unten in Abbildung 11 sind die externe Kalibration mit Resorcin sowie die Kalibrierreihe mit Resorcin und DMB als internem Standard gezeigt. Aufgrund der starken Schwankungen der Werte und damit schlecht möglicher Kalibration scheint Resorcin als Analyt nur bedingt geeignet zu sein. Wie im Chromatogramm zu sehen, weist der Peak des Resorcin ein relativ breites Tailing auf, welches ein Grund für die schlechte Kalibration sein könnte. Ursache für das Tailing könnte das Einlass-System mit dem Liner sein. Die einzelnen Peaks erscheinen immer mit konstanten Retentionszeiten, was darauf hindeutet, dass die Chromatographie auf der Säule nicht das Problem ist. Die Schwankung der Intensitäten wäre darauf zurückzuführen, dass im Einlass-System nicht immer die gleiche Menge auf die Säule gebracht wird. Der Detektor kann als Fehlerquelle ausgeschlossen werden, da mit anderen Substanzen gute Ergebnisse ohne Tailing erzielt wurden. Zudem verweist auch der Hersteller der Anlage auf analytische Schwierigkeiten beim Einsatz von freien Phenolen beim gewählten Einlasssystem.



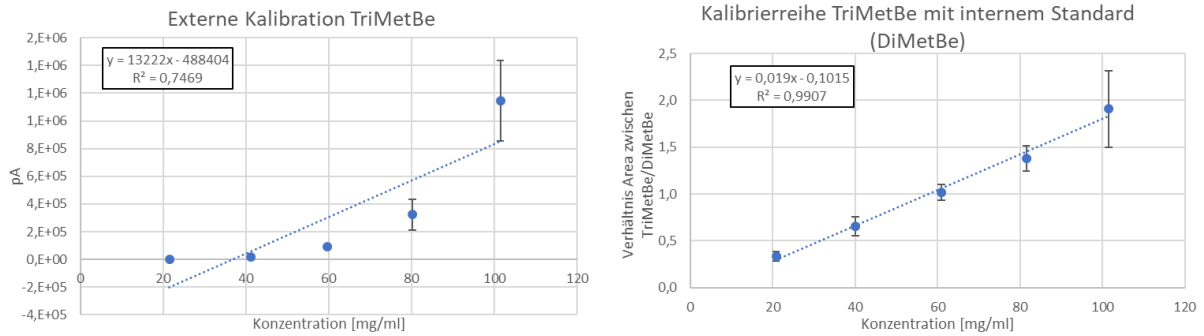


**Abbildung 11:** Oben: Chromatogramm einer Mischung aus 1,3-Dimethoxybenzol (DMB) und Resorcin, unten links: Externe Kalibrierung mit Resorcin, unten rechts: Kalibrierung mit Resorcin und DMB als internem Standard.

Abbildung 12 zeigt im Vergleich dazu oben das Chromatogramm eines Gemisches aus den Einzelsubstanzen DMB und TMB, die ebenfalls gut voneinander abgegrenzt werden können. Unten in Abbildung 11 sind die externe Kalibrierung mit TMB sowie die Kalibrierreihe mit TMB und DMB als internem Standard gezeigt. Die externe Kalibrierung ist auch für TMB nicht ohne weitere Optimierung geeignet, da die einzelnen Messpunkte eher einen exponentiellen- und keinen linearen Zusammenhang zeigen. Anders zeigt sich die Kalibrierung mit TMB und DMB als internem Standard. Hier ist ein klarer, linearer Zusammenhang erkennbar und die Messwerte haben nur einen geringen Fehler, dadurch besteht die Möglichkeit TMB als Analyt quantitativ zu bestimmen. Die gute Kalibrierung von TMB im Gegensatz zu Resorcin kann auch mit der Schärfe des Peaks zusammenhängen. Hier ist kein Tailing-Effekt zu sehen, was dafür sorgt, dass die Auswertung des Peaks deutlich leichter ist.







**Abbildung 12:** Oben: Chromatogramm der Einzelsubstanzen 1,3-Dimethoxybenzol und 1,3,5-Trimethoxybenzol, unten links: Externe Kalibrierung mit 1,3,5-Trimethoxybenzol, unten rechts: Kalibrierung mit 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol (DMB) als internem Standard.

Zur kinetischen Bestimmung der Aerogelsynthese wurde diese bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Alle zwei Minuten wurde eine Probe entnommen und die Reaktion durch Quenchen im basischen Milieu gestoppt. Es wurde eine definierte Menge des internen Standards DMB zugegeben. Da für die Säule wasserfrei gearbeitet werden musste, wurden der Analyt und der interne Standard aus der Probe drei Mal mit 300  $\mu\text{L}$  Cyclohexan extrahiert, die organische Phase mit wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und mit einem Spritzenfilter in ein GC-Gläschen überführt.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden vereinfacht angenommen, dass die Gesetzmäßigkeiten einer Reaktion erster Ordnung in Bezug auf den Reaktanden TMB gültig sind. Der für eine gewünschte Reaktionsführung pseudo-erster Ordnung eigentlich notwendige drastische Überschuss an Reaktand B (hier wird häufig mit Verhältnissen  $B/A > 20$  gearbeitet) konnte hierbei jedoch wegen experimentell nicht realisiert werden.

Durch Auftragung von  $\ln c/c_0$  zu Beginn der Reaktion gegen die Zeit lässt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k$  graphisch aus der Steigung der sich ergebenden Gerade ermitteln (Tabelle 3). Über die so erhaltene Geschwindigkeitskonstante wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 25, 35 und 60°C mit Hilfe von Gleichung 1 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Abbildung 13 dargestellt.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k * [A] \quad \text{Gl.1}$$

mit:

$v$  = Reaktionsgeschwindigkeit

$[A]$  = Konzentration von TMB

$t$  = Zeit

$k$  = Geschwindigkeitskonstante

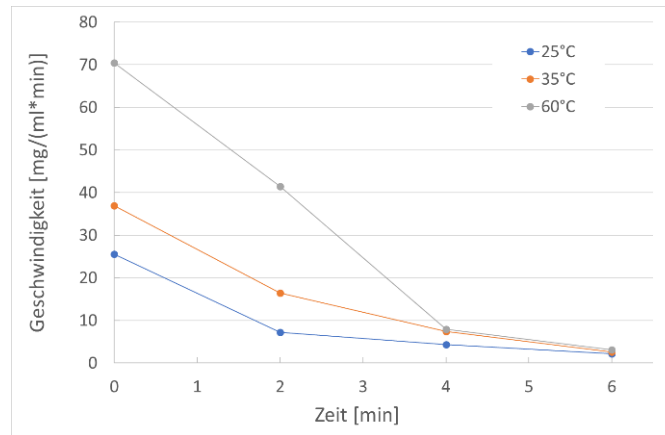


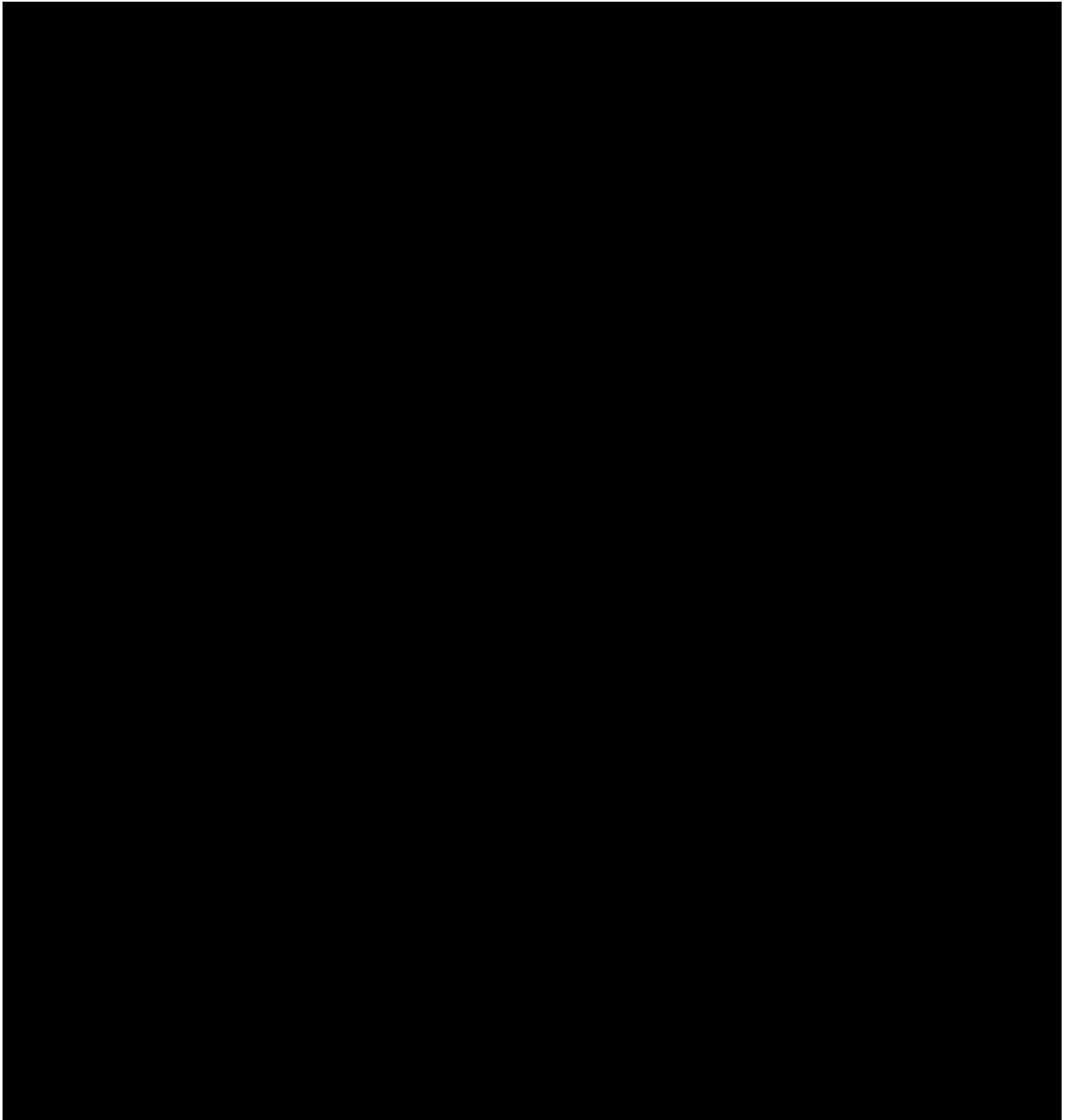
Abbildung 13: Ermittelte Geschwindigkeiten der Reaktion von TMB mit Formaldehyd.

Tabelle 3: Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion von TMB mit Formaldehyd.

Reaktionstemperatur [°C]	Geschwindigkeitskonstante $k$ [1/s]	Anfangsgeschwindigkeit [mg/(mL*min)]
25	0,394	26
35	0,438	37
60	0,548	70

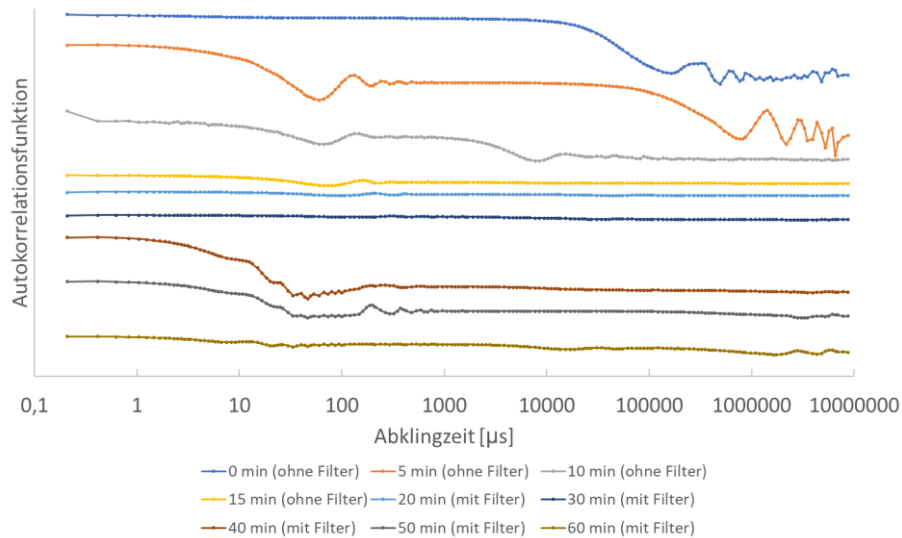
Die Messungen zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion vom TMB mit Formaldehyd mit steigender Temperatur zunimmt. Bei der Erhöhung der Temperatur von 25 auf 35°C erhöht sich die Anfangsgeschwindigkeit um 42%. Bei 60°C ist die Reaktion um 169% schneller.

Anhand der Problematik, z.B. mit Resorcin als Analyt eine geeignete Kalibrierung zu erhalten, zeigt sich, dass diese Methode der kinetischen Untersuchung nicht so leicht auf andere Synthesen von organischen Aerogelen übertragen lässt. Um unterschiedliche Systeme analog zu untersuchen, muss dementsprechend eine etwas umfassendere Methodenentwicklung durchgeführt werden, die explizit auf das jeweilige Reaktionssystem zugeschnitten ist. Da das mit personellem Aufwand und Know-How verknüpft ist, sollte dies bei der Annahme von Auftragsmessungen bedacht werden.



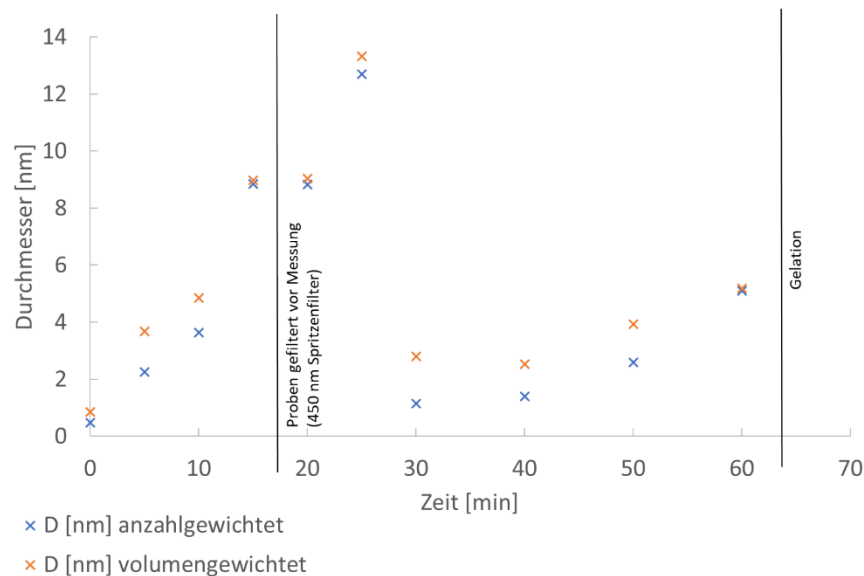
### *Dynamische Lichtstreuung*

Flexible Silika-Aerogele können ebenfalls unterkritisch getrocknet werden. Das hier untersuchte Rezept geliert bei 80 °C im Ofen nach etwa einer Stunde. Es wurde während dieser Gelationszeit in Abschnitten von 5 min jeweils eine Probe entnommen, auf Raumtemperatur gekühlt und dann vermessen. Die Intensität des Lasers wurde vor jeder Messung so eingestellt, dass der Autokorrelator nicht überlastet wurde. Dies war in Abhängigkeit von der Probe und der Streuintensität der enthaltenen Partikel bei einer Laserleistung von 1-50 % erreicht. Stark streuende Proben benötigten demnach eine deutlich geringere Laserleistung. Da die Streuung ab ~20 Minuten Gelationszeit sehr stark war, wurde ab diesem Zeitpunkt die Probelösung durch einen Spritzenfilter mit einer Maschenweite von 0,45 µm in das Probengefäß gegeben, um größere, stark streuende Partikel aus der Lösung zu entfernen. Die entsprechenden Autokorrelationsfunktionen sind in Abbildung 15 zu sehen.



**Abbildung 15.** Autokorrelationsfunktionen gemessen in Zeitabständen von 5 min bei der Gelation von flexiblem Silika-Aerogel.

Aus diesen Autokorrelationsfunktionen wurde über einen SBL-Fit, der geeignet ist für multimodale bzw. multidisperse Größenverteilungen, der hydrodynamische Durchmesser der Partikel ermittelt. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Abbildung 16 anzahl- sowie volumengewichtet aufgetragen.



**Abbildung 16:** Hydrodynamische Durchmesser (anzahl- und volumengewichtet) aus den Korrelationsfunktionen durch SBL-Fit erhalten.

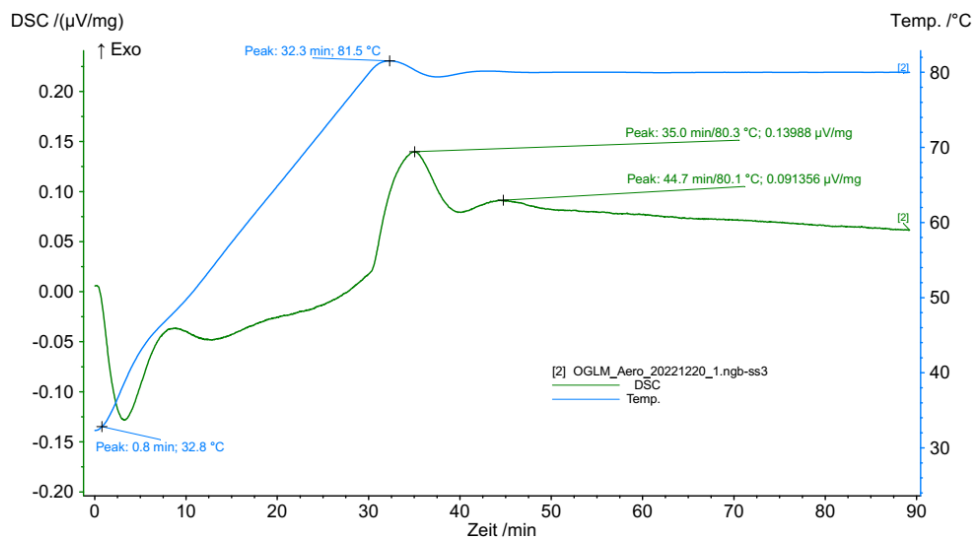
Es ist deutlich erkennbar, dass sich das Autokorrelationsmuster während der Gelationszeit verändert. Bei der Nullmessung ist zunächst nur ein Abfall bei sehr langer Abklingzeit zu beobachten. Hier werden demnach keine kleinen Partikel beobachtet, was sich auch in der Auftragung der Partikeldurchmesser bestätigt. In den ersten Minuten der Gelation scheinen sich dann hier bei geringerer Abklingzeit kleine Partikel um 2-4 nm auszubilden, die dann weiter anwachsen auf 12-14 nm bei 25 min. Ab der 20. Minute wurde dann der Filter verwendet, um die Streuung zu großer Partikel zu unterbinden. Ab der 30. Minute wirkt es so, als würden hier erneut kleinere Partikel von 1-3 nm Größe auszubilden und langsam anwachsen, während die zuvor beobachteten Partikel nicht mehr zu sehen sind und

wahrscheinlich durch den Filter aus der Lösung entfernt wurden.

Das Partikelwachstum in den ersten Phasen der Gelation lässt sich demnach mittels dieser Methode gut darstellen. Eine Übertragung der Methode auf andere Sol-Gel-Prozesse (wie z.B. organische RF-Aerogele) ist prinzipiell möglich. Eventuell müssen hier Anpassungen an das jeweilige System gemacht werden (z.B. ob und ab wann eine Filtrierung aufgrund zu hoher Streuung nötig und sinnvoll ist.)

#### *Simultane Thermische Analyse (Differenzscanningkalorimetrie)*

Mithilfe der Differenzscanningkalorimetrie-Funktion der Simultanen Thermische Analyse konnte am Beispiel von Resorcinol-Formaldehyd das thermische Verhalten der Gelbildung untersucht werden. Für dieses System konnte ein Gelbildungszeit von etwa 35 Minuten identifiziert werden (Abbildung 17).



**Abbildung 17: Differenzscanningkalorimetrische Untersuchung der RF-Herstellung. Die (exotherme) Gelbildung wird durch das Signal der grünen Kurve bei etwa 35 Minuten beschrieben.**

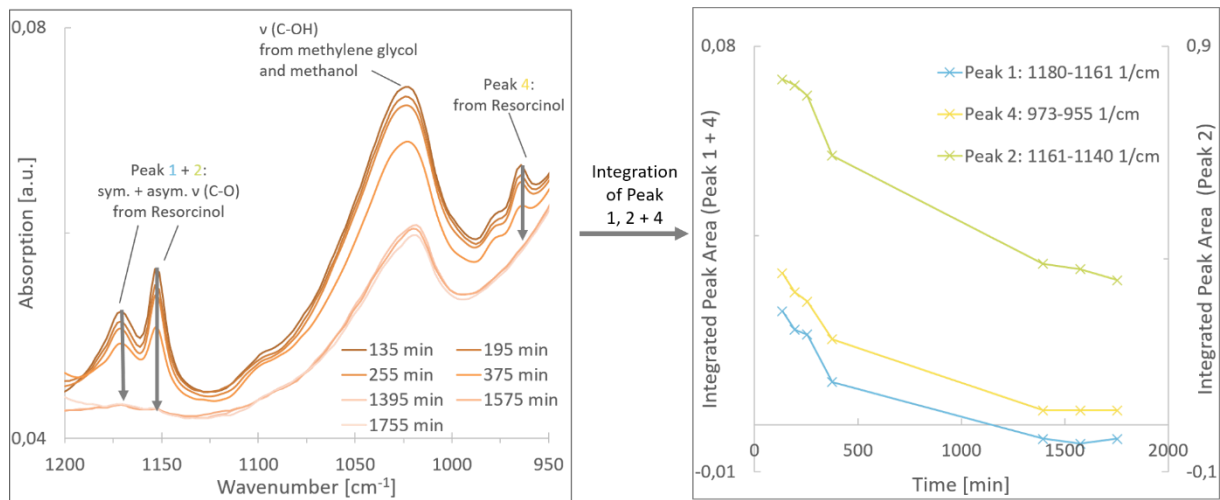
Der Plateau-artige Verlauf der Differenzkurve im weiteren Verlauf legt nahe, dass die bei der Alterung freiwerdende Reaktionsenthalpie pro Volumen- und Zeiteinheit unter dem Detektionslimit der Methode liegt. Daher kann der Alterungsprozess mithilfe dieser Methode bei diesem System nicht beobachtet werden (hierzu müsste entweder die Konzentration erhöht oder ein Zielsystem mit größerer freiwerdender Reaktionsenthalpie verwendet werden).

#### *Betrachtung des Alterungsprozesses*

##### *Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR)*

Um Prozesse zu untersuchen, die nach der Gelation (der Ausbildung eines festen Gelkörpers) noch stattfinden und auch ggfs. nicht abreagierte Edukte nachzuweisen, wurde am Beispiel der Synthese von RF-Aerogelen die in den Poren bzw. als Überstand vorhandene übrige Reaktionsflüssigkeit mittels FTIR untersucht. Es kann gezeigt werden, dass noch nicht abreagierte Eduktmoleküle auch zu einem Zeitpunkt nach der Gelation noch reagieren und Teil des festgewordenen Netzwerks werden können. Die Gelation erfolgt bei diesem Rezept ( $R/C=50$ ,  $R/F=0,5$  und  $R/W=0,008$  bei  $80^{\circ}\text{C}$ ) schon nach etwa 135 min. Erst ab da wurden einzelne Proben des Überstands genommen und im FTIR vermessen. Im

Ausschnitt der FTIR-Spektren in Abbildung 18 (links) sind einige relevante Signale dargestellt, die mit fortschreitender Alterungsdauer kleiner werden.

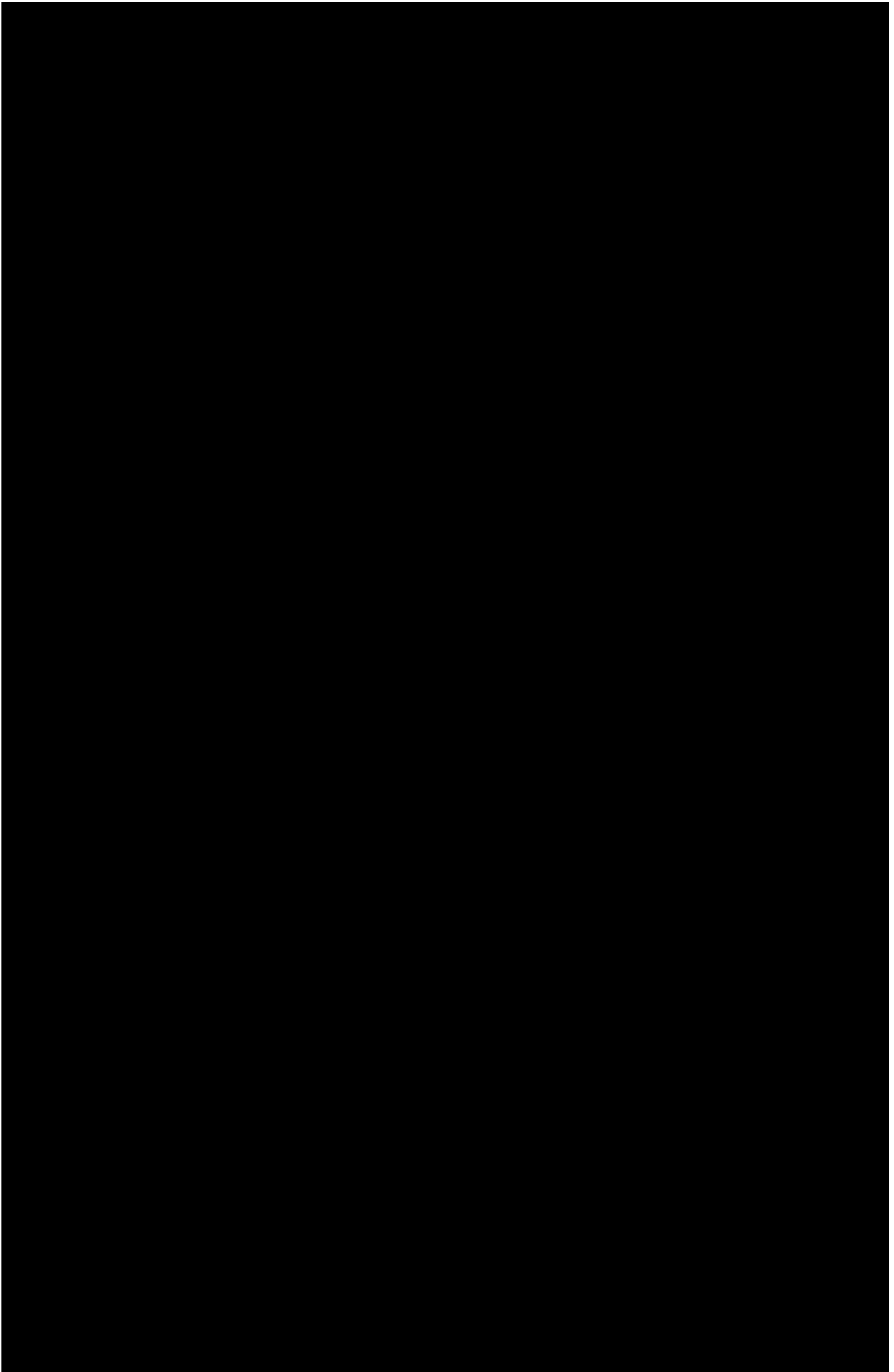


**Abbildung 18:** Links: ATR-FTIR-Spektren des Überstands nach dem Gelpunkt von RF-Gelen, aufgenommen zu verschiedenen Zeiten. Ausschnitt aus den Spektren zwischen 1200 und 900 cm<sup>-1</sup>. Rechts: Auftragung der integrierten Peakflächen gegen die Reaktionszeit.

Eine Zuordnung der Peaks zeigte, dass sich insbesondere die Peaks bei 1170 und 1150 cm<sup>-1</sup> (die symmetrischen und asymmetrischen v(C-O)-Streckschwingungen des Resorcins bzw. dessen Derivate) gut über die Zeit verfolgen lassen. Der breite Peak mit dem Maximum bei 1025 cm<sup>-1</sup> kann dem Formaldehyd bzw. dem Methylenglycol/Methandiol zugeordnet werden (v(C-OH)-Schwingung). Methylenglycol/Methandiol ist die hydratisierte Form des Formaldehyds, in der es in wässriger Lösung meist vorliegt. Allerdings eignet sich dieser Absorptionspeak hier nicht unbedingt zur Beobachtung des Reaktionsfortschritts, da er sich überlagert mit der v(C-OH)-Schwingung des Methanols, das bis zu 10% als Stabilisator der im Handel erhältlichen Formaldehyd-Lösung zugesetzt wird.

Im vorliegenden Fall (Abbildung 18, rechts) nimmt die Intensität der Peaks besonders in den ersten 4 h nach dem Gelpunkt noch stark ab. Das deutet darauf hin, dass verbliebene Resorcin-Moleküle bzw. dessen Derivate auch nach dem Gelpunkt noch weiter reagieren und ins schon vorhandene Netzwerk integriert werden. Um den genauen Zeitpunkt zu bestimmen, an dem keine Reaktion mehr stattfindet, sollten auch Probenahmen in der Zeit zwischen 4 und 24 h nach Gelation erfolgen. Dies lässt sich allerdings nur schwer in einen regulären Arbeitstag integrieren. Nach etwa 24 h ist die Intensität der beobachteten Peaks auf nahezu Null gesunken, was bedeuten würde, dass das Resorcin vollständig aufgebraucht ist und kein weiterer Einbau in das Netzwerk stattfindet. Für Rezepte dieser Art waren bisher Alterungszeiten von 7 Tagen bei 80°C vorgesehen.<sup>[1]</sup> Sollte die Alterungszeit, wie es die FTIR-Spektroskopie suggeriert, schon nach 1 Tag abgebrochen werden können, würde dies offensichtlich zu einer deutlichen Einsparung an Energie führen, da der Prozess bei 80°C deutlich verkürzt werden könnte. Allerdings ist hier noch intensiver zu untersuchen, ob eine Verkürzung der Alterung einen Einfluss auf die Materialeigenschaften des daraus entstehenden Aerogels hat.

Die gezeigte Methode ist auf alle Reaktionen und Synthesen übertragbar, bei der Edukte eingesetzt werden oder sich Intermediate bilden, die IR-aktiv sind und damit Absorption infraroten Wellenlängenbereich zeigen.



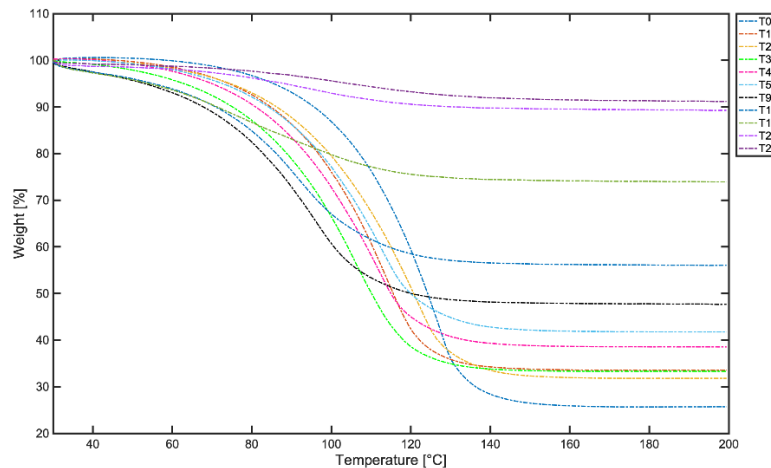




## Betrachtung des Trocknungsprozesses

### *Simultane Thermische Analyse (Thermogravimetrische Analyse)*

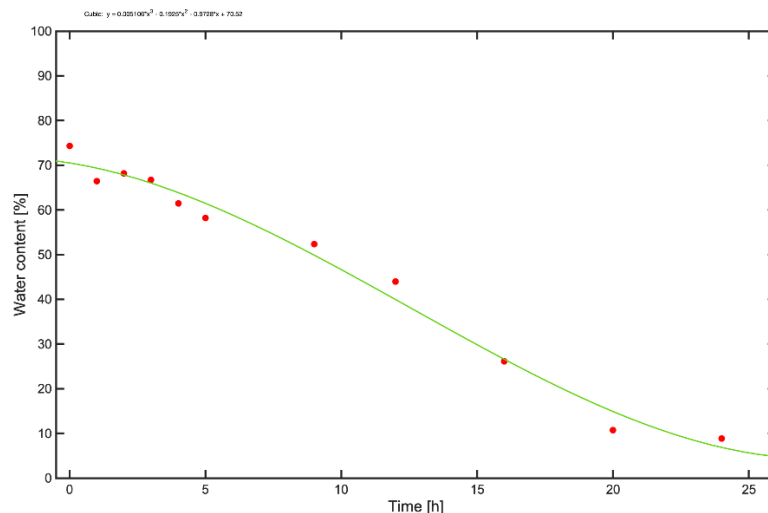
Mithilfe der Thermogravimetrieanalyse (TGA)-Funktion der Simultanen Thermischen Analyse (STA) wurde der Trocknungsprozess eines RF-Xerogels untersucht. Hierzu wurden (nach abgeschlossener Gelbildung und Alterung) aus einem größeren Syntheseansatz in Abständen von jeweils einer Stunde Aliquote entnommen und deren Restfeuchte über den Massenverlust bis 150°C bestimmt (Abbildung



23).

**Abbildung 23: Ermittlung der Massenverluste von Xerogelproben in Abhängigkeit der vorherigen Trocknungsdauer.**

Die Restfeuchten wurden dann aus den Massenverlusten an Wasser errechnet und als Funktion der Trocknungsdauer ausgewertet (Abbildung 24). Innerhalb von 20 h wurde eine Restfeuchte von 10 % erreicht, was unter den bei Raumtemperatur für normalfeuchte Luft (40 %- 60 % relative Luftfeuchte) typischen Wassergehalt solcher Xerogele liegt, sodass die Trocknung als hinreichend bezeichnet werden konnte.



**Abbildung 24: Darstellung der Restfeuchte von Aerogelproben in Abhängigkeit der Trocknungsdauer.**

Trotz der erfreulich konsistenten Ergebnisse der TGA-Messungen besteht ein Manko der Methode in der Tatsache, dass diskontinuierliche Aliquotnahme und nachfolgende Trocknung viele Minuten dauern, was einen Zeitversatz zum laufenden Prozess bedeutet und eine engmaschige Kontrolle des Prozesses verhindert.

*Mikrowellen-gestützte Feuchtwage*

Auch mithilfe einer Mikrowellen-gestützte Feuchtwage wurde der Trocknungsprozess eines RF-Xerogels untersucht, indem nach bestimmten Abständen Aliquote genommen und deren Restfeuchte bestimmt wurde. Ein erster Versuch deutet hierbei an, dass die Trocknung des untersuchten Prozesses innerhalb von 18 h abgeschlossen war. Da diskontinuierliche Aliquotnahme und Trocknung trotz Nutzung von Mikrowellen immer noch einen deutlichen Zeitversatz zum laufenden Prozess bedeuten, wurde im Folgenden eine online-Messung mittels Wägezelle im Ofen im Sinne einer kontinuierlichen Messung (d.h. ohne Zeitversatz zwischen Prozess und Messung) konzipiert und realisiert.

*Direkte Messung des Massenverlustes im Ofen mittels Arduino-Verschaltung*

Aufgrund der langen Haltezeiten im Ofen ist der Trocknungsprozess des Aerogels nach erfolgter Gelation einer der energieintensivsten Prozesse während der Synthese von z.B. Resorcin-Formaldehyd-Aerogelen. In einer Bachelorarbeit (Benjamin Ignatzi) wurde daher untersucht, ob es möglich ist, die Trocknungszeit von unterkritisch getrockneten RF-Aerogelen gegenüber der bisherigen Dauer zu verkürzen. Bei der Untersuchung des Trocknungsvorgangs im Ofen wird die Massenabnahme des Gels bei der Trocknung direkt im Ofen bestimmt. Dieses neue Set-Up beinhaltet eine Wägezelle mit Dehnungsmessstreifen und basiert auf dem Effekt, dass ein elektrischer Leiter bei mechanischer Verformung seinen elektrischen Widerstand ändert. Zudem wird über Sensoren die Temperatur sowie die Feuchtigkeit im Ofen und außerhalb des Ofens aufgenommen. Über die kontinuierliche Abnahme der Masse im Ofen lässt sich der Zeitpunkt bestimmen, an dem das Aerogel getrocknet ist. Zusätzlich dazu können die Restfeuchte und die Masse des Aerogels durch Aliquotentnahme zu definierten Zeitpunkten über die mikrowellengestützte Feuchtwage validiert werden. Allerdings ist hier anzumerken, dass sich durch das wiederholte Öffnen der Ofentür Einflüsse auf die Temperatur und die Atmosphäre im Ofen ergeben und damit auch auf die Trocknungskinetik des Gels.

Die Prozessänderung (Verkürzung der Trocknungsdauer) soll sich dabei nicht auf die Produktqualität auswirken, aber die Energieeffizienz steigern. Die Arbeit untersuchte und zeigte ebenfalls einen deutlichen Einfluss der Materialdicke auf die Trocknungsdauer. Die Massenabnahme des Gels bei der Trocknung wird über eine Wägezelle direkt im Ofen bestimmt. In der Trocknungstechnik wird hier üblicherweise die Feuchtebeladung  $X_P$  statt der Probenfeuchte  $\chi_P$  aufgetragen. Die Feuchtebeladung der Probe ist definiert als die Wassermasse zum betrachteten Zeitpunkt, dividiert durch die Trockenmasse des Aerogels nach der Trocknung:

$$X_P = \frac{m_{\text{Wasser}}}{m_{\text{Gel,trocken}}} \quad \text{Gl.2}$$

Die Probenfeuchte  $\chi_P$  hingegen ist nicht auf die Trockenmasse nach der Trocknung, sondern auf die Trockenmasse zum aktuellen Zeitpunkt der Messung bezogen. Die Probenfeuchte kann als Massenanteil  $w$  des Wassers in der Probe angesehen werden. Wird  $w$  durch  $\chi_P$  ersetzt, ergibt sich folgende Formel, die die Beziehung zwischen Probenfeuchte  $\chi_P$  und Feuchtebeladung der Probe  $X_P$  beschreibt:

$$X_P = \frac{\chi_P}{1 - \chi_P} \quad \text{Gl.3}$$

Für die RF-Aerogelproben wurde eine Restprobenfeuchte  $w$  von 5% aufgrund der hohen Oberfläche des Materials als tolerierbar angesehen, was einer Feuchtebeladung  $X_P$  von 5,3% entspricht. Diese Trockengrenze ist in den folgenden Trocknungsprofilen (Abbildung 25) als rote Linie gekennzeichnet.

Die Trocknungstemperatur wurde zwischen 60, 70 und 80 °C variiert. Ebenfalls wurden Unterschiede in der Schichtdicke untersucht, dargestellt durch das Verhältnis von angeströmter Oberfläche/Volumen ( $O_a/V$ ).

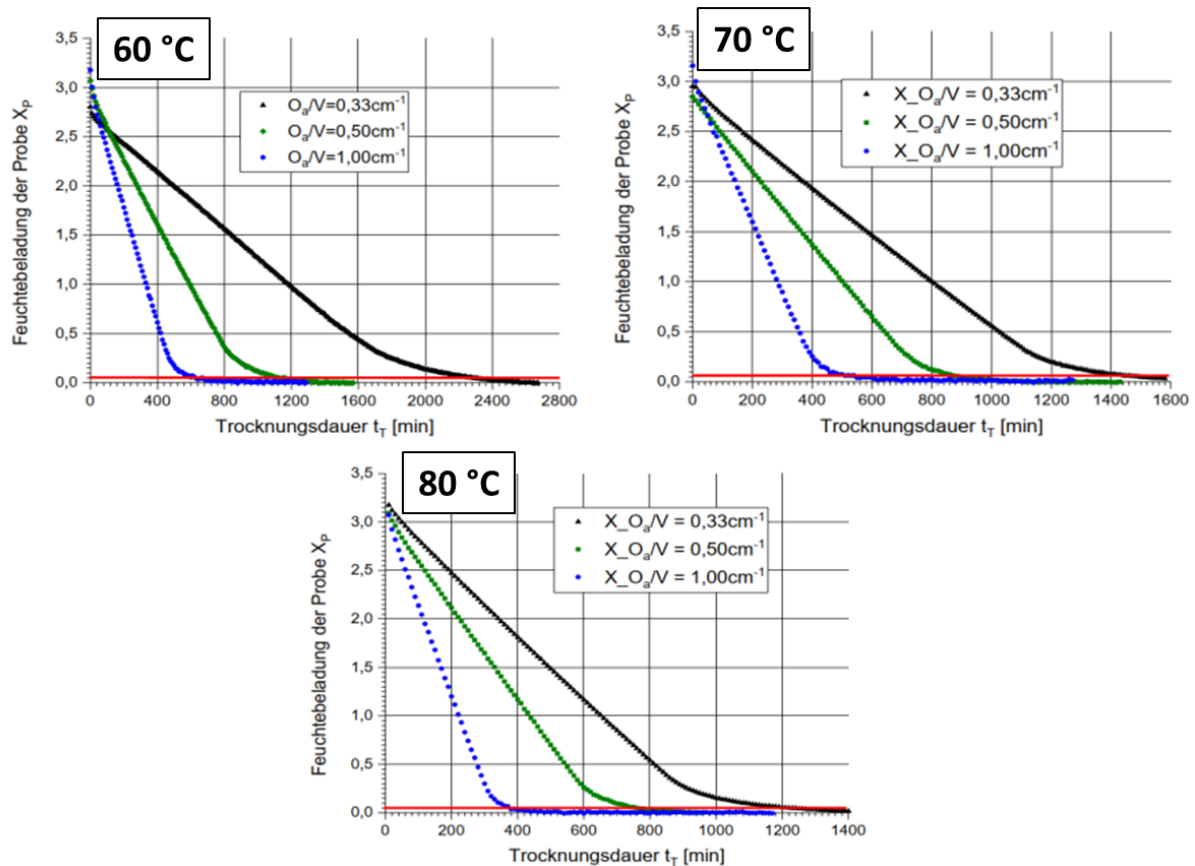


Abbildung 25: Trocknungsprofile von RF-Gelen mit unterschiedlichen Schichtdicken bei verschiedenen Temperaturen.

Die Trocknungskurven zeigen alle einen ähnlichen Verlauf. Die Gele zeigen einen konstanten Massenverlust, dessen Intensität von der Schichtdicke des Aerogels abhängt. Ab dem Knickpunkt reduziert sich der Massenverlust und nähert sich asymptotisch einer Feuchtebeladung von null.

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der resultierenden Trocknungsdauer bei den betrachteten Trocknungstemperaturen und Schichtdicken und setzt diese ins Verhältnis zur Referenz, bei der nach Standardrezept eine Trocknungsdauer von 48 h (2880 min) vorgesehen ist.

Tabelle 4: Trocknungsdauern der RF-Gele bei verschiedenen Schichtdicken und Temperaturen im Vergleich zur Referenz.

	$O_a/V$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$t_T$ bei 60 °C	$t_T$ bei 70 °C	$t_T$ bei 80 °C
Referenz	0,33	----	----	2880 min
Probe 1	0,33	2280 min	1500 min	1220 min
Probe 2	0,50	1130 min	900 min	750 min
Probe 3	1,00	630 min	550 min	370 min

Am schnellsten trocknen RF-Gele mit einer Schichtdicke von 1 cm ( $O_a/V = 1,0 \text{ cm}^{-1}$ ) bei einer Temperatur von 80 °C. Abbildung 26 verdeutlicht noch einmal die Abhängigkeit der Trocknungsdauer von der Schichtdicke des Gels sowie von der Temperatur.

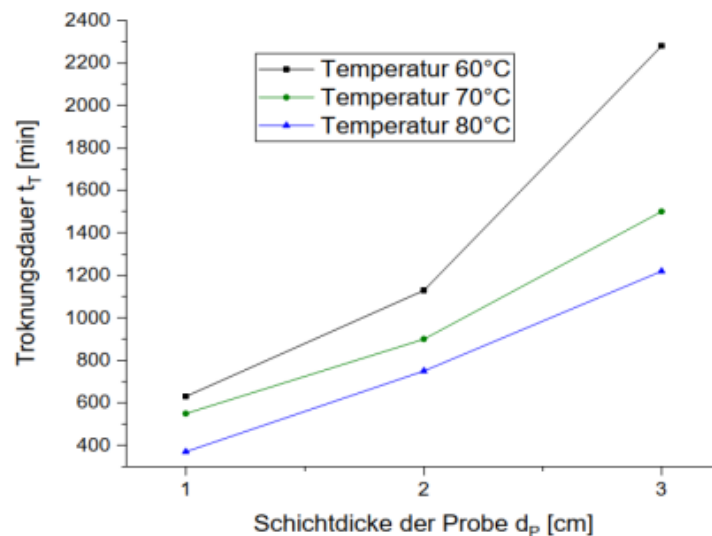


Abbildung 26: Abhängigkeit der Trocknungsdauer von der Schichtdicke des Gels sowie der Temperatur.

Bei einer Trocknung stellt sich an der Materialoberfläche ein Dampfpartialdruck ein, der von der Flüssigkeitstemperatur auf dem Material (Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Luft) abhängig ist. Ist der Partialdruck des Dampfes in der Umgebungsluft geringer als der Partialdruck des Dampfes an der Materialoberfläche, wird der Dampf vom Material in die Umgebungsluft abgegeben. Diese Partialdruckdifferenz zur Umgebungsluft nimmt mit steigender Temperatur zu, weshalb die Trocknung hier schneller verläuft. Es zeigt sich eine klare Abhängigkeit der Trocknungsdauer von der Schichtdicke für jede Temperatur. Zum einen wird bei geringerer Schichtdicke in der Polykondensation weniger Porenflüssigkeit ausgebildet, die verdampfen muss. Zum anderen erhöhen sich bei Reduzierung der Schichtdicke Diffusion und Permeation der Flüssigkeit durch die Poren des Materials. Gele mit größerer Schichtdicke zeigen in Abbildung 25 (schwarze Linien) eine langgezogene, asymptotische Annäherung an die Massenkonstanz. Das ist ein Hinweis darauf, dass Diffusion und Permeation der Flüssigkeit bei größeren Schichtdicken geschwindigkeitsbestimmende Faktoren sind.

Weiterhin wird eine Abschätzung des zur Trocknung benötigten Energiebedarfs aus dem Energieverbrauch des Ofens getroffen. Der Energieverbrauch der Trocknung bei 60, 70 und 80 °C bei einer Schichtdicke von 1 cm wird durch ein einfaches Messgerät zur Bestimmung von Energiekosten gemessen. Es wird zunächst die Grundlast  $Q_G$  des Ofens ermittelt, in der die Energie zum Halten der Temperatur inklusive aller möglichen Verlustenergien enthalten ist. Zudem wird die Trocknungsenergie  $Q_T$  bestimmt, die auf das komplette Gel und die Trocknungsdauer  $t_T$  bezogen ist. Als Entscheidungsgrundlage wird anschließend als Kennzahl der spezifische Energiebedarf berechnet,

der sich aus der Trocknungsenergie bezogen auf die Masse an verdampfter Flüssigkeit ergibt:

$\frac{Q_T}{\Delta m_{\text{Porenflüssigkeit}}}$ . Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse dieser Abschätzung.

**Tabelle 5: Abschätzung des benötigten Energiebedarfs zur Trocknung von RF-Gelen.**

Temperatur	$t_T$	$Q_G$	$Q_T$	$\frac{Q_T}{\Delta m_{\text{Porenflüssigkeit}}}$
[°C]	[h]	[kJ/h]	[kJ]	[kJ/g]
60	10,67	579,6	239,6	1,6
70	9,17	720,0	270,0	1,7
80	6,33	871,2	307,1	2,3

Mit Erhöhung der Temperatur steigt auch erwartungsgemäß die gemessene Grundlast für diesen Ofentyp. Gleichzeitig reduziert sich wie bereits gezeigt die Trocknungsdauer erheblich. Die Trocknungsenergie ist für die Trocknung bei 60°C am niedrigsten und steigt mit der Temperatur. Der spezifische Energiebedarf pro Menge an verdampfter Porenflüssigkeit ist ebenfalls bei einer Temperatur von 60°C am geringsten. Die Trocknung bei 70°C zeigt allerdings einen sehr ähnlichen Wert, während der spezifische Energiebedarf bei 80°C deutlich höher liegt. Das Ziel einer möglichst energiesparenden Trocknung unter Beachtung einer angemessenen Trocknungsdauer lässt sich somit offenbar durch eine Trocknung bei 70 °C erreichen. Die Trocknung bei 80 °C verläuft zwar schneller, benötigt aber pro Masse an verdampfter Porenflüssigkeit dafür einen deutlich höheren Energieinput. Die Energiebetrachtung ist eine erste grobe Annäherung, deutet aber auf eine Art Maximum der Energieeffizienz in diesem System bei einer Trocknung bei 70 °C hin.

Durch den einfachen, robusten Versuchsaufbau lässt sich diese Methode zur Untersuchung der unterkritischen Trocknung von Aerogelen in verschiedenen Skalierungen betreiben und ist auf alle Aerogelsynthesen anwendbar, für die eine Trocknung bei Umgebungsdruck und erhöhter Temperatur in Frage kommt.

### Ablaufplan für Messungen

Basierend auf den Erfahrungen mit den Analysegeräten lässt sich eine Liste geeigneter Analytik für die verschiedenen Aerogel-Typen und die einzelnen Prozess-Schritte aufstellen (Tabelle 6).

**Tabelle 6: Empfohlene Analytik zur Untersuchung der Kinetik von Sol-Gel-Übergang, Alterung und Trocknung.**

Aerogel	Sol-Gel-Prozess	Alterung	Trocknung
RF-Xerogelee	HPLC, UV/Vis	IR	( <i>in situ</i> -)Wägezelle
RF-Aerogelee	HPLC, UV/Vis	IR	-
TMBF-Xerogelee	HPLC, GC-MS, ( <i>in situ</i> -)UV/Vis	IR	( <i>in situ</i> -)Wägezelle
TMBF-Aerogelee	HPLC, GC-MS, ( <i>in situ</i> -)UV/Vis	IR	-
hybride Silika-Xerogelee	( <i>in situ</i> -)DLS, ( <i>in situ</i> -)Raman	( <i>in situ</i> -)Raman	( <i>in situ</i> -)Wägezelle
Silika-Aerogelee	( <i>in situ</i> -)DLS, ( <i>in situ</i> -)Raman	( <i>in situ</i> -)Raman	-
Titania-Aerogelee	( <i>in situ</i> -)DLS, ( <i>in situ</i> -)Raman	( <i>in situ</i> -)Raman	-

### 2.1.3 Messungen für den Cluster (AP2.4)

Im letzten Arbeitspaket sollte die aufgebaute Anlageninfrastruktur für Messungen aus dem Konsortium des Themenclusters Aerogele genutzt werden. Obwohl die Möglichkeiten für Kinetik-Messungen dem Cluster bei den halbjährlichen Treffen angeboten worden waren, gab es keine konkreten Anfragen für Messungen von Partnern aus der Industrie oder von akademischen Einrichtungen. Daher wurde seitens DLR insgesamt ein insgesamt weiteres Spektrum von Aerogelen hinsichtlich der Kinetik ihrer Herstellung untersucht, um das industrielle Interesse zu antizipieren: Die am DLR untersuchten Systeme umfassen nun sowohl reine organische/polymere Gele (klassische hydrophile Resorcinol-Formaldehyd (RF)-Gele, neuartige hydrophobe Trimethoxybenzol-Formaldehyd (TMBF)-Gele), als auch anorganische Metalloxid-Gele auf Basis von Silika oder Titania. Zusätzlich wurden wegen ihrer besonderen Eigenschaften (mechanische Flexibilität, hydrophobes Verhalten) auch hybride organomodifizierte Silika-Gele untersucht.

## 2.2 ... der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im beschriebenen Vorhaben zeigen sich die neben den Personalkosten und Sachmitteln (Chemikalien für Laborversuche, persönliche Schutzausrüstung und weitere Verbrauchsmaterialien) die Anschaffung der Analytikgeräte für die kinetischen Untersuchungen unter Investitionen als wichtigste Position. Der Großteil der Personalkosten wurde für die Methodenentwicklung der einzelnen Analytikgeräte aufgewendet.

## 2.3 ...der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Der Forschungsbedarf zur Steigerung der Energieeffizienz von industriellen Prozessen ist im Hinblick auf die zunehmende internationale Wettbewerbsfähigkeit und Innovationsfähigkeit enorm. Energieeffiziente und damit umweltverträgliche Lösungen leisten einen entscheidenden Beitrag zum Klimaschutz und sind daher von großer Relevanz, was für alle denkbaren Einsatzmöglichkeiten für Aerogele gilt.

Die im Projekt durchgeführten Arbeiten tragen zu einem besseren Verständnis der Kinetik der Prozessschritte Gelalterung und Trocknung bei. Mit der aufgebauten Anlage, ist es möglich, Herstellungsprozesse verschiedener im Sol-Gel-Prozess hergestellter Aerogele genauer zu untersuchen. Damit ist es möglich, die energieintensiven Prozesse des Alterns und Trocknens in einem Ofen im Hinblick auf die Haltedauern zu optimieren. Durch Verringerung der Haltezeiten bei höheren Temperaturen im Ofen ergibt sich ein deutliches Potential zur Einsparung von Energie. Gerade im Hinblick auf eine stetig wachsende Nachfrage nach dem Material Aerogel wird auch eine Industrialisierung der Aerogelproduktion gefordert. Mit den Ergebnissen der hier durchgeführten Arbeiten und damit ermöglichter Aufnahme von wichtigen Kennwerten lassen sich von Beginn an energieeffizientere Prozesse im *Up-Scaling* realisieren. Da sich die durchgeführten Arbeiten an dieser Nachfrage orientieren, sind sie notwendig und angemessen.

## **2.4 ...des voraussichtlichen Nutzens insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Die gewonnenen Ergebnisse des Projektes zeigen ein hohes Maß an möglicher Verwertbarkeit, da die aufgebaute Anlagenstruktur ganz oder teilweise für die Analytik verschiedener Sorten Aerogele verwendet werden kann. Sie ermöglicht es auch zukünftig, sowohl den anderen Mitgliedern des BMWK- Themencusters Aerogele als auch weiteren potentiellen Interessenten aus der Industrie ihre jeweiligen Herstellungsverfahren in den Prozessschritten Alterung und Trocknung genauer zu untersuchen und zu bewerten. Gerade im Hinblick auf eine industrielle oder industrienähe Produktion ist hier mit großem Nutzen für Optimierung der Prozesse und die Steigerung der Energieeffizienz der Herstellungsverfahren zu rechnen.

## **2.5 ...des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Eine neue Publikation einer Forschergruppe der Universität von Ostrava (Tschechische Republik) beschäftigt sich mit verschiedenen auch im Vorhaben verwendeten analytischen Methoden (DLS, FTIR und DSC, zusätzlich noch  $^1\text{H-NMR}$ ) zur Bestimmung von der Kinetik von Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsreaktionen. Hier wird allerdings darauf hingewiesen, dass sich die meisten der beschriebenen Methoden nur für die frühen Stadien der Herstellung eignen und die Prozesse der Alterung (nach dem Gelpunkt) sich nur schwer abbilden lassen. Die Trocknung von Gelen wird im Artikel überhaupt nicht betrachtet.<sup>[6]</sup>

Es sind darüber hinaus keine weiteren Ergebnisse auf dem Gebiet dieses Vorhabens bekannt geworden oder an uns herangetragen worden.

## **2.6 ...der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses**

Im Rahmen des Projektes wurden eine Bachelorarbeiten und eine Masterarbeit angefertigt und bei den jeweiligen Hochschulen veröffentlicht:

- Benjamin Ignatzi, *Entwicklung eines energieoptimierten Konzeptes zur Trocknung von Resorcin-Formaldehyd-Aerogelen*, Bachelorarbeit, Rheinische Fachhochschule Köln, **2022**.
- Oliver Peters, *Entwicklung einer GC-MS Methode für die kinetische Betrachtung einer Aerogelsynthese*, Masterarbeit, Hochschule Niederrhein, **2022**.

Auf internationalen Konferenzen wurden Teile der Ergebnisse des Projektes in Form von Posterbeiträgen vorgestellt:

- Oleg Greyz, Pascal Vöpel, Barbara Milow, René Tannert, *Analytical Setup for Kinetic investigations of Gel Ageing and Ambient Drying Processes*, Poster, Seminar on Aerogels, Hamburg, **2020**.
- Charlotte Heinrich, René Tannert, Oleg Greyz, Oliver Peters, Seeni Meera Kamal Mohamed, Benjamin Ignatzi, and Barbara Milow, *Kinetic studies on aerogel formation, ageing and ambient pressure drying using an analytical tool box*, Poster, Seminar on Aerogels, Hamburg, **2022**.

### 3. Referenzen

- [1] M. Schwan, R. Tannert, L. Ratke, *J. Supercrit. Fluids* **2016**, 107, 201-208.
- [2] <https://www.spp2370.uni-bayreuth.de/en/index.html>, *Universität Bayreuth*, **2022**, accessed on 2023-01-13.
- [3] S. Sadriyeh, R. Malekfar, *J. Non-Cryst. Solids* **2017**, 457, 175-179.
- [4] P. D. Moran, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, K. S. Finnie, J. R. Bartlett, J. L. Woolfrey, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2741-2748.
- [5] U. Balachandran, N. G. Eror, *J. Solid State Chem.* **1982**, 42, 276-282.
- [6] E. Kinnertová, V. Slovák, R. Maršálek, M. Mucha, *Gels* **2022**, 8, 8.