



Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit pulverförmiger SiO₂-Aerogele und neuartiger SiO₂-Aerogel-Komposite auf Basis von Kieselgur und Perlit mittels der Hot-Disk-Methode

D. Sappa ¹, H. Taubmann ², S. Stöber ³

¹ Technische Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm, ² C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH,

³ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Zusammenfassung

Mit der fortschreitenden Energiewende und den steigenden Anforderungen an energieeffizientes Bauen wächst der Bedarf an Hochleistungsdämmstoffen, die Wärmeverluste möglichst weit reduzieren. SiO₂-Aerogele besitzen aufgrund ihrer nanoskaligen Porenstruktur eine äußerst geringe Wärmeleitfähigkeit, sind jedoch in ihrer reinen Form sehr fragil, weshalb ihr Einsatz als Baumaterial oder in der Gebäudedämmung bislang begrenzt ist. In der vorliegenden Arbeit wurden neue Aerogel-Komposite durch die Infiltration von hochreiner Kieselgur und expandierter Perlite mit SiO₂-Aerogelen hergestellt. Die Wärmeleitfähigkeit der Materialien wurde mithilfe der Hot-Disk-Methode unter variierenden Druckbedingungen bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Aerogel-Infiltration und die daraus resultierende Komposit-Herstellung die Wärmeleitfähigkeit der Ausgangsmaterialien um 24,5-35,8% senken konnte.

Einleitung und Zielsetzung

Im Zuge der Energiewende steigt die Nachfrage nach immer leistungsfähigeren Dämmmaterialien stetig an. Aus diesem Grund stellen die Aerogele bzw. Aerogel-Komposite im Bereich der Baustoffe und Gebäudedämmung ein immer größer werdendes Forschungsfeld dar.

SiO₂-Aerogele sind hochporöse Festkörper aus amorphem SiO₂, wobei die Porosität bis zu 99 % betragen kann. Sie werden im Sol-Gel-Verfahren mit einem anschließenden Trocknungsprozess hergestellt, wodurch sich ein nanoskaliges Netzwerk ausbildet, das Porengrößen im Bereich von ca. 5 – 100 nm aufweisen kann. Aufgrund dieser mesoporösen Struktur können SiO₂-Aerogele extrem niedrige Wärmeleitfähigkeiten λ mit Werten im Bereich von ca. 0,01 und 0,02 W/mK annehmen. Damit besitzen sie eine geringere Wärmeleitfähigkeit als Luft ($\lambda = 0,025$ W/mK). Dieser niedrige Wert ist auf den Knudsen-Effekt zurückzuführen, der eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen bewirkt, wenn der Porendurchmesser kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen in der Pore. Andererseits verursacht dieser nanoskalige Aufbau auch deren sehr große Fragilität.

SiO₂-Aerogele könnten einen leistungsfähigeren Ersatz für herkömmliche Wärmedämmstoffe darstellen, wenn insbesondere die mechanischen Eigenschaften verbessert werden könnten. Um dieses Problem zu lösen, wurden in der vorliegenden Arbeit poröse Ausgangsmaterialien wie hochreine Kieselgur (Diatomeenerde) und expandierte Perlite mit SiO₂-Aerogelen infiltriert, um neuartige Aerogel-Komposite mit reduzierter Wärmeleitfähigkeit herzustellen.

Dem liegt die Idee zugrunde, dass das mechanisch nicht sehr stabile SiO₂-Aerogel vor mechanischer Zerstörung geschützt werden kann, indem das Aerogel in den offenen Porenraum des Ausgangsmaterials eingebracht und durch dessen festes Gerüst geschützt wird. Gleichzeitig wird erwartet, dass die Wärmeleitfähigkeit der Ausgangsmaterialien durch den mit Aerogel gefüllten Porenraum mit wirksamen Knudsen-Effekt reduziert wird.

Die Hot-Disk-Methode, auch „Transient Plane Source“ (TPS)-Technik genannt, ist ein bewährtes Messverfahren zur präzisen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Schüttgütern. Sie zeichnet sich durch Vorteile wie kurze Messzeiten oder die Möglichkeit, auch sehr kleine Mengen pulverförmiger Proben zu messen, aus. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Bestimmung und der Vergleich der Wärmeleitfähigkeit der pulverförmigen Ausgangsmaterialien, der durch Aerogel-Infiltration hergestellten Komposite und des reinen Aerogels unter Verwendung der Hot Disk-Methode.

Materialien und Methoden

Im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeiten wurden die mineralischen, pulverförmigen Ausgangsrohstoffe "hochreine Kieselgur" und „expandierte Perlite“ zur SiO₂-Aerogel-Kompositherstellung ausgewählt. Die Korngrößen der verwendeten Materialien bewegten sich dabei im Bereich von ca. 0 – 100 µm.

Die Synthese des reinen SiO₂-Aerogels erfolgte durch Hydrolyse von Tetraethoxysilan (TEOS) als Aerogel-Precursor in einer Ethanollösung im Rahmen einer zweistufigen Sol-Gel-Synthese. Nach abgeschlossener Alterung und Oberflächenmodifizierung mit Trimethylchlorsilan (TMCS) als Hydrophobierungsmittel erfolgte eine stufenweise unterkritische Trocknung bei Umgebungsbedingungen.

Die Herstellung der Aerogel-Komposite erfolgte unter Anwendung der Syntheseroute des reinen Aerogels, jedoch wurden in einem Zwischenschritt die porösen Ausgangsstoffe „hochreine Kieselgur“ und „expandierte Perlite“ in die noch flüssige Precursor-Lösung gegeben, damit eine Polymerisation des SiO₂-Aerogels innerhalb der Porensysteme stattfinden konnte. Dabei wurde ein Unterdruck im Vakuum-Exsikkator angelegt, wodurch die Luft aus den Poren entfernt wurde, um eine maximale Infiltration der Ausgangsmaterialien zu erzielen. Im Anschluss wurden die Aerogel-Komposite mittels Trimethylchlorsilan (TMCS) hydrophobiert und einem unterkritischen Trocknungsprozess unterzogen. Abbildung 1 zeigt Lichtmikroskop-Aufnahmen der Ausgangsstoffe, Aerogel-Komposite und des reinen Aerogels.

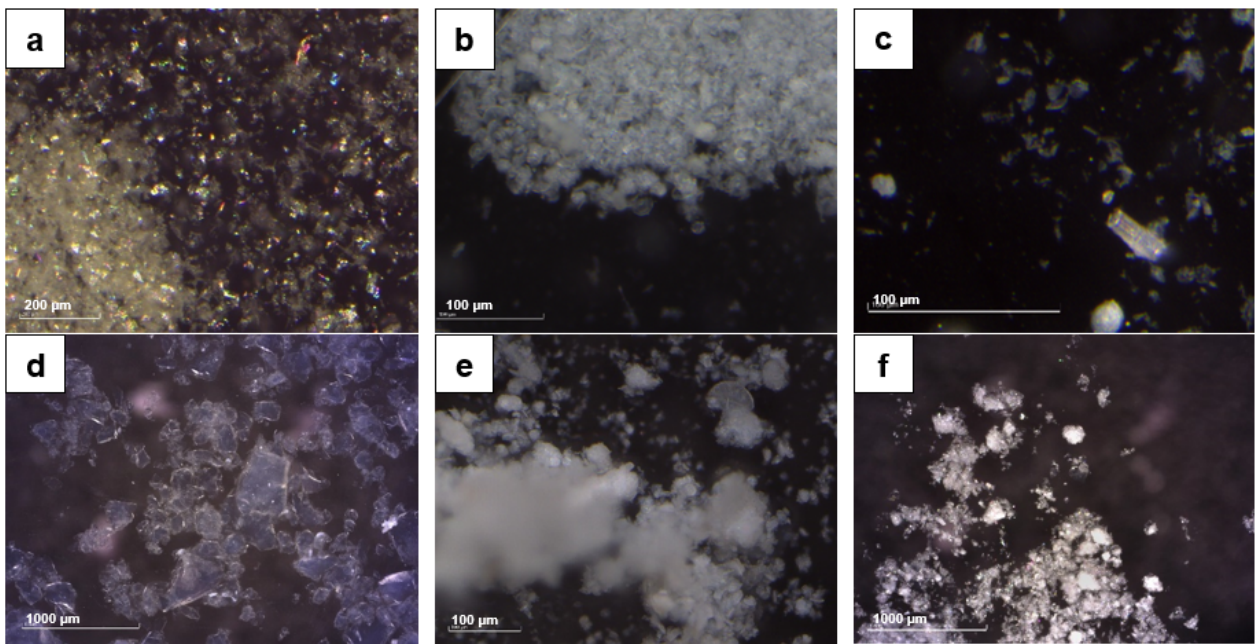


Abbildung 1: Lichtmikroskop-Aufnahmen: Ausgangsstoff „expandierte Perlite“ (a); Ausgangsstoff „hochreine Kieselgur“ (b); Kieselgur-Skelett (c); Fragmente des reinen Aerogels (d), Fragmente des Aerogel/Kieselgur-Komposits (e); Fragmente des Aerogel/Perlite-Komposits (f).

Das thermische Verhalten von Schüttgütern und pulverförmigen Stoffen ist stark druckabhängig, da Schüttgüter aus einem Feststoffanteil und einem die einzelnen Partikel umgebenden luftgefüllten Porenraum bestehen. Da Luft im Vergleich zu den meisten Feststoffen eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt, hängt die Wärmeleitfähigkeit von Schüttgütern stark vom Mengenverhältnis Feststoffanteil zu luftgefülltem Porenraum ab. [1]

Insbesondere bei Aerogel-Schüttungen stellt die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eine große Herausforderung dar, da im Falle der SiO_2 -Aerogele die Lufträume zwischen den Feststoffpartikeln eine höhere Wärmeleitfähigkeit ($0,025 \text{ W/mK}$) aufweisen als die einzelnen Aerogel-Körner. Die wärmedämmende Wirkung der Knudsen-Diffusion der Aerogelpartikel kann durch den Luftanteil innerhalb des Pulverbettes nicht vollständig ausgeschöpft werden, so dass bei Aerogel-Schüttungen höhere Wärmeleitfähigkeitswerte gemessen werden als bei monolithischen Aerogelen. [2] Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Pulverschüttungen in Abhängigkeit vom Druck wurden die Proben in der Probenkammer einem Außendruck im Bereich von 3,6 bis 14,4 kPa ausgesetzt und zusätzlich als lose Schüttung gemessen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einer Messzeit von 20 s und einer Heizleistung von 8 mW. Vor jeder Messreihe wurden die Proben zu feinem Pulver gemahlen, bei 105°C getrocknet und unter Luftabschluss auf Raumtemperatur abgekühlt.

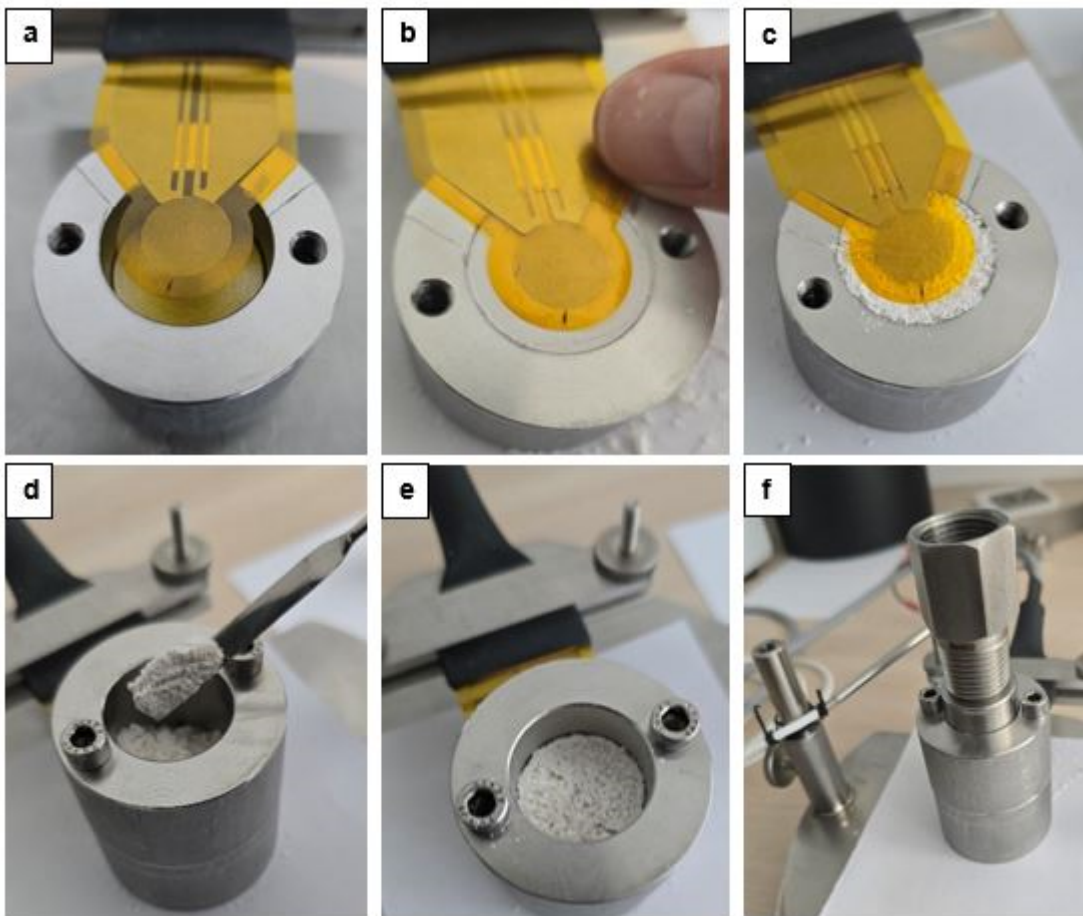


Abbildung 2: Pulverprobenhalter mit Sensor, untere Kammer (a); Position des Sensors, untere Kammer (b); Untere Kammer gefüllt mit Sensor; (c) Befüllung der oberen Kammer mit Probenmaterial (d); Setup mit loser Schüttung (e); Setup unter Druckbeaufschlagung, definierte Auflast (f). [3]

Abbildung 2 zeigt den Versuchsaufbau der Hot-Disk-Methode. Das Probenmaterial wird hierbei in eine obere und eine untere Messkammer gefüllt, zwischen denen sich der Sensor in Form einer „Sandwich-Messung“ befindet. In beiden Kammern muss identisches Probenmaterial vorliegen. Die Messungen wurden von der C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH durchgeführt.

Ergebnisse

In Abbildung 3 werden die Wärmeleitfähigkeiten der Ausgangsmaterialien "hochreine Kieselgur" und "expandierte Perlite" im Vergleich zu den Wärmeleitfähigkeiten der Aerogel-Komposite "Aerogel/Kieselgur-Komposit" und "Aerogel/Perlite-Komposit" sowie die Wärmeleitfähigkeit des reinen Aerogels bei variierendem Druck im Bereich von 3,6 bis 14,4 kPa dargestellt. Die jeweiligen Wärmeleitfähigkeitswerte setzen sich aus mindestens drei Einzelmesswerten zusammen.

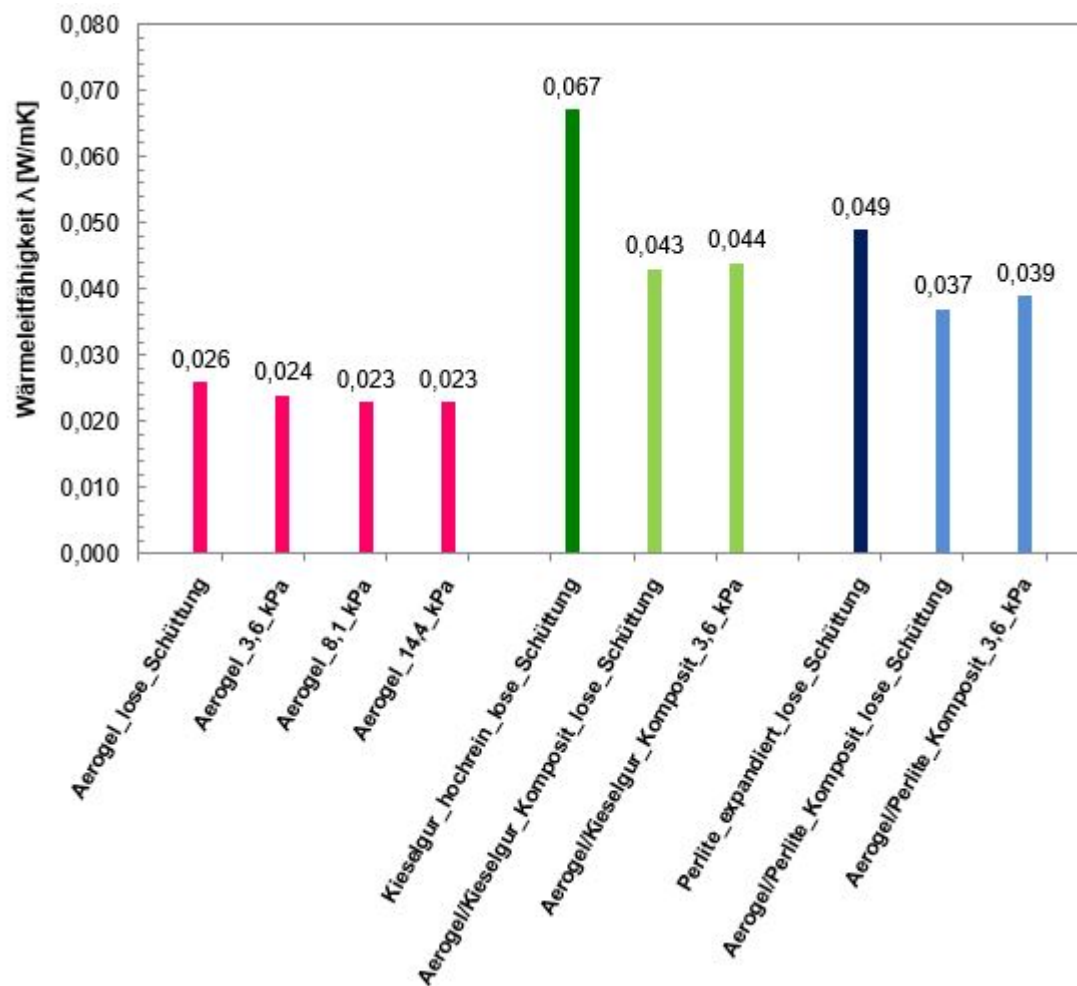


Abbildung 3: Wärmeleitfähigkeiten der Ausgangsmaterialien "hochreine Kieselgur" und "expandierte Perlite" im Vergleich zu den Wärmeleitfähigkeiten der Aerogel-Komposite "Aerogel/Kieselgur-Komposit" und "Aerogel/Perlite-Komposit" sowie die Wärmeleitfähigkeit des reinen Aerogels bei variierendem Druck im Bereich von 3,6 bis 14,4 kPa.

Wie zu erwarten war, zeigte die reine Aerogel-Schüttung mit zunehmendem Außendruck eine Tendenz zur stetigen Abnahme der Wärmeleitfähigkeitswerte. Die lose Aerogel-Schüttung erzielte eine Wärmeleitfähigkeit von 0,026 W/mK. Bei einer Druckbeaufschlagung von 3,6 kPa reduzierte sich dieser Wert auf 0,024 W/mK, während im Bereich von 8,1 kPa bis 14,4 kPa eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit auf 0,023 W/mK zu verzeichnen war. Es ist davon auszugehen, dass durch die stetige Erhöhung des Druckes zunehmend Luft aus der Schüttung verdrängt wurde, die den Raum um die einzelnen Aerogel-Körner einnahm und somit die Wirksamkeit des Knudsen-Effektes verringerte. Infolgedessen kam es zu einer Verringerung des Luftanteils in der Aerogel-Schüttung, was zu einer Abnahme der Wärmeleitfähigkeit und damit zu einer Annäherung an den wahren Wert der Wärmeleitfähigkeit des Aerogels führte.

Die Kieselgur erzielte in ihrer Reinform als lose Schüttung eine Wärmeleitfähigkeit von 0,067 W/mK. Die lose Schüttung der unbehandelten expandierten Perlite besaß eine Wärmeleitfähigkeit von 0,049 W/mK. Durch Aerogel-Infiltration konnte die Wärmeleitfähigkeit beider Ausgangsstoffe deutlich gesenkt werden. Hierbei besaß die reine Perlite-Schüttung einen niedrigeren Ausgangswert als die reine Kieselgur-Schüttung, was sich auch in den durch Aerogel-Infiltration hergestellten Kompositen widerspiegelte.

Das Aerogel/Kieselgur-Komposit erzielte als lose Schüttung eine Wärmeleitfähigkeit von 0,043 W/mK, was einer Absenkung der Wärmeleitfähigkeit von 35,8% im Vergleich zum Ausgangsmaterial entspricht. Die Wärmeleitfähigkeit der losen Schüttung des Aerogel/Perlite-Komposits betrug 0,037 W/mK, was einer Minderung der Wärmeleitfähigkeit des Ausgangsstoffes um 24,5% entspricht. Es wird angenommen, dass die Aerogel-Verfüllung und die damit verbundenen Änderungen der Porenstruktur sowie der Porengrößen und Porengrößenverteilung zu einer Absenkung der Wärmeleitfähigkeit des Ausgangsstoffes führten. Durch eine Druckbeaufschlagung von 3,6 kPa konnte eine leichte Zunahme der Wärmeleitfähigkeitswerte der Komposite beobachtet werden. Im Falle des Aerogel/Kieselgur-Komposits wurde ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit von 0,043 auf 0,044 W/mK verzeichnet. Die Wärmeleitfähigkeit des Aerogel/Perlite-Komposits wurde von 0,037 auf 0,039 W/mK erhöht. Dieser Anstieg lässt sich vermutlich durch den druckbedingten Luftaustrieb aus dem Schüttgut erklären, welcher zu einer Erhöhung des an der Wärmeübertragung beteiligten Feststoffanteils führte.

Fazit

Die Untersuchungen belegen, dass die Infiltration von SiO₂-Aerogelen in poröse, pulverförmige Ausgangsmaterialien eine effektive Strategie zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit darstellt. Sowohl das Aerogel/Kieselgur-Komposit als auch das Aerogel/Perlite-Komposit wiesen im Vergleich zu den reinen Ausgangsstoffen deutlich geringere Wärmeleitfähigkeiten auf. Die Hot-Disk-Messungen zeigten, dass die Aerogel-Infiltration zu einer deutlichen Reduktion der Wärmeleitfähigkeit der Ausgangsmaterialien führte, wobei eine Verringerung im Bereich von 24,5–35,8% erzielt wurde. Zukünftige Untersuchungen könnten sich beispielsweise mit dem Einsatz der Aerogel-Komposite als Zusatzstoffe für portlandzementbasierte Bindemittel befassen.

Quellenverzeichnis

- [1] <https://www.hotdiskinstruments.com/applications/application-notes/thermal-conductivity-measurements-powders/>
- [2] Neugebauer, A., Chen, K., Tang, A., Allgeier, A., Glicksman, L.R., & Gibson, L.J. (2014). Thermal conductivity and characterization of compacted, granular silica aerogel. Energy and Buildings, 79, 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.04.023>
- [3] C3 Prozess- und Analysentechnik GmbH, Peter-Henlein-Straße 20, 85540 Haar



C3 PROZESS- UND
ANALYSENTECHNIK

www.c3-analysentechnik.de | info@c3-analysentechnik.de