

Zwei der faszinierenden Eigenschaften von Aerogelen – hochporösen Materialien beispielsweise aus SiO_2 und Luft – demonstrieren diese Bilder: In hydrophobierter

Form schwimmen sie monatelang auf Wasser, unter geeigneten Synthesebedingungen erhält man Platten, die noch bei ca. 2 cm Dicke hochtransparent sind.

AEROGEL.

Aerogele – luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften

Nicola Hüsing* und Ulrich Schubert*

Aerogele sind unter den festen Materialien einzigartig. Sie haben extrem niedrige Dichten (bis zu 95 % ihres Volumens ist Luft), große offene Poren und eine große innere Oberfläche. Daraus resultieren interessante physikalische Eigenschaften, z.B. eine extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit und niedrige Schallgeschwindigkeiten bei hoher optischer Transparenz. Aerogele werden aus molekularen Vorstufen hergestellt. Dabei entstehen zunächst Gele, deren schwammartiges, festes Netzwerk mit Flüssigkeit gefüllt ist. Zum Austausch der Porenflüssigkeit gegen Luft unter Erhaltung des filigran-

nen, festen Netzwerks müssen spezielle Trocknungsmethoden angewendet werden. Am gebräuchlichsten ist die „überkritische Trocknung“. In jüngster Zeit wurden aber auch Methoden entwickelt, um nach chemischer Modifizierung der inneren Oberfläche der Gele die Flüssigkeit auf klassische Weise entfernen zu können. Die Strukturen der Gelnetzwerke und damit die physikalischen Eigenschaften der Aerogele hängen ganz entscheidend von der Wahl der Vorstufen und der chemischen Reaktionsparameter bei der Herstellung der Gele ab. Die Weichen für die späteren Materialeigenschaften

werden also bereits zu Beginn des Herstellungsprozesses gestellt. In diesem Beitrag sollen Beziehungen zwischen der zugrundeliegenden Sol-Gel-Chemie, der Struktur der Gele und den daraus resultierenden Eigenschaften des Materials aufgezeigt werden, die die Grundlage für ein chemisches „Design“ von Aerogel-Eigenschaften bilden.

Stichwörter: Aerogele • Materialwissenschaften • Mesoporosität • Nanostrukturen • Sol-Gel-Prozesse

1. Einführung

Fester Eischnee oder verfestigter Badeschaum kommen dem äußeren Erscheinungsbild von Aerogelen am nächsten. Der Name sagt es eigentlich schon: Der Hauptbestandteil dieser Materialien ist Luft, die von einem äußerst filigranen, festen Netzwerk umgeben ist. Dieses Netzwerk ist die Basis von Aerogelen, deren Dichte nur dreimal so hoch ist wie die von Luft.

Gäbe man ein Aerogel einem Chemiker, einem Physiker und einem Materialwissenschaftler in die Hand, so würde jeder interessante Eigenschaften entdecken, die einzeln betrachtet auch in anderen Materialien vorkommen. So haben SiO_2 -Aerogele eine hohe Transparenz, die der von Glas nahekommt, eine Wärmeleitfähigkeit wie Styropor oder Polyurethanschäume und sehr große spezifische Oberflächen, wie man sie auch in Aktivkohle finden kann. Einzigartig ist allerdings die Kombination dieser physikalischen Eigenschaften in einem Material, das noch dazu verschiedene chemische

Zusammensetzungen haben kann. Dadurch werden wichtige Aspekte für unterschiedlichste Anwendungen vereint, z.B. für die Wärmedämmung (Abb. 1), optische Anwendungen, Sensoren, Katalysatoren oder Katalysatorträger.

Was ist ein Aerogel? In der Literatur wird der Begriff Aerogel nicht einheitlich verwendet. Vielmehr existieren zwei prinzipiell unterschiedliche Definitionen:

- 1) Zunächst wurden alle Materialien, die aus nassen Gelen (siehe unten) über einen speziellen Trocknungsprozeß, die überkritische Trocknung, hergestellt wurden, ungeachtet ihrer strukturellen Eigenschaften Aerogele genannt. Mit der Entwicklung neuer Trocknungsmethoden (z.B. der Möglichkeit, unter konventionellen Bedingungen zu trocknen, siehe Abschnitt 3.3) erscheint diese Definition aber nicht mehr zeitgemäß.
- 2) Die alternative Definition bezeichnet solche Materialien als Aerogele, bei denen die Porenflüssigkeit des Gels unter weitestgehendem Erhalten der typischen Poren- und Netzwerkstruktur gegen Luft ausgetauscht wurde (dies ist bei der überkritischen Trocknung nicht immer gewährleistet). Allerdings kann nicht generell festgestellt werden, in welchem Umfang die Strukturen erhalten bleiben, da Umordnungs- und Schrumpfungsprozesse während der Trocknung des Gelkörpers normal sind! In vielen Publikationen wird auf diesen Punkt gar nicht eingegangen.

[*] Dr. N. Hüsing, Prof. Dr. U. Schubert

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien (Österreich)
Telefax: Int. + 1/5816668
E-mail: nhuesing@fbch.tuwien.ac.at
uschuber@fbch.tuwien.ac.at

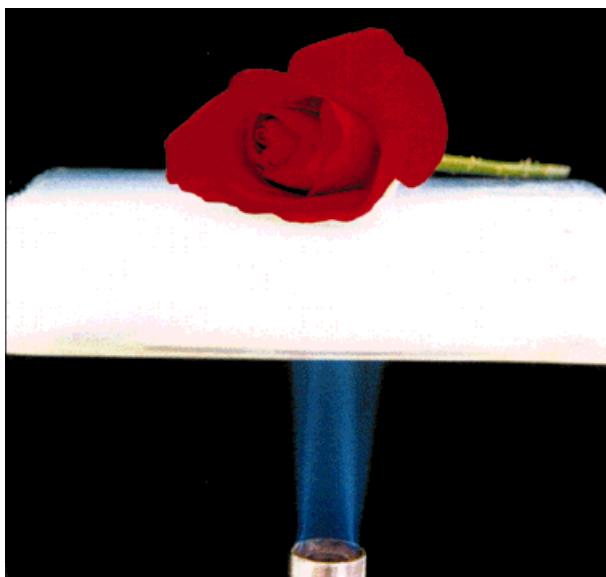


Abb. 1. Aerogele haben ausgezeichnete Isolationseigenschaften, wie hier an einer SiO_2 -Aerogel-Platte gezeigt ist.

Wir wollen uns hier der zweiten, den speziellen Eigenheiten der Materialklasse gerechter werdenden Definition anschließen, allerdings Materialien nicht prinzipiell ausschließen, die nur die erste Definition erfüllen.

Es gibt bereits einige exzellente Übersichten über Aerogele,^[1] wobei bisher immer physikalische oder anwendungsbezogene Aspekte im Vordergrund standen. Wir möchten hier diese faszinierenden Materialien unter einem mehr chemischen Blickwinkel vorgestellen. Aerogele sind ein gutes Beispiel dafür, welch wichtigen Stellenwert die Chemie bei der Entwicklung neuer Materialien hat. Wir wollen am Beispiel der Aerogele

zeigen, daß das Verständnis der Chemie der molekularen Vorstufen und der Chemie der Bildung des Festkörpers sowohl für die gezielte Optimierung als auch für das „Maßschneidern“ von Materialeigenschaften unumgänglich ist.

Der chemische Ansatz bei der Entwicklung von Materialien mit neuen Eigenschaften bestand bisher hauptsächlich darin, Stoffe mit einer neuen Zusammensetzung zu synthetisieren, also einen Zusammenhang zwischen makroskopischen Eigenschaften und chemischen Baugruppen herzustellen. Die Bedeutung der kontrollierten Synthese von Porenstrukturen wird erst in jüngster Zeit erkannt. Ein aktuelles Beispiel dafür sind mesoporöse Molekularsiebe mit regelmäßigen Tunnelsystemen (M41S-Familie).^[2] Etliche neu entstehende Technologien sind auf die Entwicklung von Materialien mit maßgeschneiderter Porosität angewiesen.^[3] Darüber hinaus bleibt aber ganz allgemein die gezielte Konstruktion von Poren eine der großen Herausforderungen in der Materialchemie.

Materialien sind porös, wenn sie Löcher, Tunnel, Hohlräume usw. enthalten, die tiefer als weit sind.^[4] Die Poren können regelmäßig angeordnet sein, wie in Molekularsieben. Der häufigere Fall ist aber eine ungeordnete Porenstruktur, wie sie sich durch Vernetzung von Polymerketten, Aggregation und Agglomeration kleiner Partikel oder selektives Entfernen einzelner Komponenten eines Festkörpers (z.B. durch Ätzen oder Pyrolyse) ergibt. Die physikalischen Eigenschaften eines porösen Festkörpers und seine Reaktivität werden durch Art, Form und Größe der Poren nachhaltig beeinflußt. In Tabelle 1 sind einige Begriffsbestimmungen wiedergegeben. Die außergewöhnlichen Materialeigenschaften von Aerogelen resultieren aus dem besonderen Aufbau des Netzwerks, der in Abbildung 2 für ein SiO_2 -Aerogel schematisch dargestellt ist.^[6]

Nicola Hüsing, geboren in Rheda-Wiedenbrück, Nordrhein-Westfalen, studierte Chemie an der Universität Würzburg und promovierte dort 1997 über chemisch modifizierte Aerogele. Seit 1994 ist sie als Assistentin am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Wien tätig. Ein Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes ermöglichte ihr 1996 einen sechsmonatigen Forschungsaufenthalt bei Prof. J. Zink an der University of California in Los Angeles zur Untersuchung von in anorganische Gele eingeschlossenen Enzymen und ein Erwin-Schrödinger-Stipendium des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung 1997/98 einen Postdoktoranden aufenthalt bei Dr. J. Brinker am Advanced Materials Laboratory in Albuquerque zur Herstellung neuartiger poröser Materialien. 1997 wurde ihr der von der Degussa AG gestiftete und über die Gesellschaft Deutscher Chemiker verliehene Harry-Kloepfer-Aerosil-Preis zuerkannt. Ihre Forschungsinteressen liegen bei porösen Sol-Gel-Materialien.

Ulrich Schubert, geboren in Regensburg, studierte Chemie an der Technischen Hochschule München, an der er 1974 über Reaktionen von Carbenkomplexen promovierte. Nach einem Postdoktoranden aufenthalt an der Stanford University bei Prof. W. S. Johnson habilitierte er sich 1980 an der Technischen Universität München mit strukturchemischen Untersuchungen an Metallkomplexen. 1982–1994 war er als C3-Professor an der Universität Würzburg tätig, seit 1989 gleichzeitig auch in verschiedenen Funktionen am Fraunhofer-Institut für Silikatforschung in Würzburg. 1994 wurde er als Ordinarius für Anorganische Chemie an die Technische Universität Wien berufen. Im Mittelpunkt der Forschungsinteressen seiner Arbeitsgruppe stehen zur Zeit anwendungsbezogene Grundlagenuntersuchungen zum Sol-Gel-Prozeß, die Aktivierung von Silicium- und Zinn-Element-Bindungen durch Übergangsmetallkomplexe und die Strukturchemie molekularer anorganischer Verbindungen.

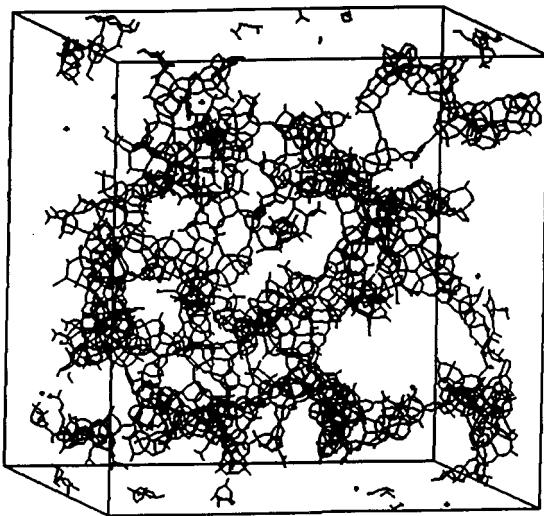


N. Hüsing

U. Schubert

Tabelle 1. Begriffe, die zur Charakterisierung poröser Feststoffe dienen.

Begriff	Erläuterung
Porosität	Verhältnis des Porenvolumens zum Volumen, das die Partikel (Pulverkörner) einnehmen
Porenform	flaschenhals-, zylinder-, trichter- oder schlitzförmig
Zugänglichkeit der Poren	offene oder geschlossene Poren
Porengröße, ^[5] dominierende Transportmechanismen	<i>Mikroporen</i> : < 2 nm, aktiver Transport <i>Mesoporen</i> : 2–50 nm, Knudsen-Diffusion, Diffusion entlang der Porenwandungen, Kapillartransport <i>Makroporen</i> : > 50 nm, molekulare Diffusion
Dichte	Skelettdichte: Dichte des festen Netzwerks Bulkdichte: Menge an Feststoff pro Volumeneinheit (Volumen = feste Phase + geschlossene Poren + offene Poren)

Abb. 2. Schematische Beschreibung der SiO_2 -Aerogel-Struktur (genehmigter Nachdruck aus Lit.^[6]).

Strukturelles Charakteristikum von Aerogelen sind gut zugängliche, zylinderförmige, verzweigte Mesoporen. Unter den mesoporösen Materialien, wozu z.B. auch pyrogene Kieselsäure, Vycor-Glas, Ruß oder mesoporöse Molekularsiebe zählen, sind Aerogele wegen ihrer extrem hohen Porosität (geringen Dichte), großen spezifischen Oberfläche und der Möglichkeit, monolithische Körper herzustellen, einzigartig. Aerogele können aber auch als Granulat oder in Pulverform erhalten werden. Die Bulkichten von Aerogelen liegen als Folge der hohen Porosität im Bereich $0.004\text{--}0.500\text{ g cm}^{-3}$ (zum Vergleich: die Dichte von Luft ist 0.00129 g cm^{-3}).

Die Porenstruktur von Aerogelen wird durch kontrollierte Kondensation kleiner (polymerer oder kolloider) Primärpartikel von ca. 1–3 nm Durchmesser erzeugt, wie wir in Abschnitt 2 ausführlich beschreiben werden. Erzeugung und Aggregation der Partikel werden – meist in einem Sol-Gel-Prozeß – durch chemische Prozesse gesteuert. Zum Sol-Gel-Prozeß gibt es reichlich Literatur: Bücher,^[7, 8] Konferenzbände^[9–11] und Übersichten^[12, 13].

Zu Beginn sollen einige Begriffe zum Sol-Gel-Prozeß, die im weiteren Verlauf häufiger verwendet werden, erläutert werden. In einem *Sol* sind kolloide Teilchen mit Größen im Bereich von 1–1000 nm in einer Flüssigkeit dispergiert. Ein *Gel* besteht aus einem schwammartigen, dreidimensionalen, festen Netzwerk, dessen Poren mit einer anderen Substanz (üblicherweise einer Flüssigkeit) gefüllt sind. Werden Gele durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen aus Metall- oder Halbmetallalkoxiden oder anderen hydrolysierbaren Metallverbindungen (unter Durchlaufen des Sol-Zustands) hergestellt, besteht die Porenflüssigkeit meist aus Wasser und/oder Alkoholen. Deshalb werden die daraus resultierenden („nassen“) Gele auch *Aqua*-, *Hydro*- oder *Alkogele* genannt. Ersetzt man die Porenflüssigkeit durch Luft, ohne die Netzwerkstruktur und das Volumen des Gelkörpers^[14] entscheidend zu ändern, erhält man *Aerogele* (oder *Kryogele*, wenn das Entfernen der Porenflüssigkeit durch Gefriertrocknung erfolgt). Ein *Xerogel* ist ein Gel, das beim Trocknen des nassen Gels auf konventionelle Weise, also durch Druckerniedrigung oder Temperaturerhöhung, unter starker Schrumpfung (und meistens Zerstörung) des zunächst einheitlichen Gelkörpers entsteht (Abb. 3).

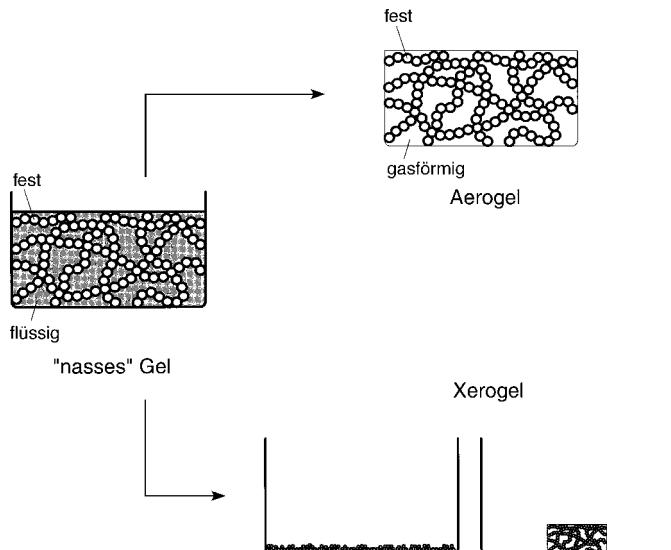


Abb. 3. Trocknung eines nassen Gel-Formkörpers unter Verdeutlichung der Schrumpfung zum Aerogel (oben) und zum Xerogel (unten) als Pulver (links) bzw. Monolith (rechts).

Die Ursache für das starke Schrumpfen des Gelkörpers beim Verdampfen der Porenflüssigkeit sind die Kapillarkräfte, die auf die Porenwände einwirken, wenn sich der Meniskus der Porenflüssigkeit in den Gelkörper zurückzieht. Sie führen zum Kollabieren der filigranen, hochporösen anorganischen Netzwerke, die in Alkogelen oder Aquagelen vorliegen. Um Aerogele herzustellen, mußten deshalb andere Trocknungsmethoden entwickelt werden (siehe Abschnitt 3). Kistler, der 1931 das erste Aerogel herstellte, überführte dazu das Lösungsmittel in den überkritischen Zustand.^[15] Die chemische Zusammensetzung des Gelnetzwerks reichte von den Silicium-, Aluminium-, Zinn-, Thorium-, Eisen- und Wolfssiliciumoxiden bis zu organischen Verbindungen wie Cellulose,

Cellulosenitrat und Gelatine. Die erste Veröffentlichung über Aerogele endet dementsprechend optimistisch: „... and we see no reason why this list may not be extended indefinitely.“

Trotz der optimistischen und ermutigenden Prognose von Kistler begann die eigentliche anwendungsbezogene Forschung und Entwicklung von Aerogelen erst in den sechziger Jahren, gleichzeitig mit der raschen Entwicklung des Sol-Gel-Prozesses. Ihre erste technische Verwendung fanden sie in Teilchendetektoren in der Hochenergiephysik (Čerenkov-Detektoren). Das bis heute anhaltende und stets wachsende Interesse, sowohl in der anwendungsbezogenen Grundlagenforschung als auch in der Technik, wird an der jährlich zunehmenden Zahl an Publikationen und den seit 1985 regelmäßig stattfindenden internationalen Symposien deutlich.^[16]

2. Netzwerkbildung und Struktur

Die Entstehung des hochporösen dreidimensionalen Netzwerks ist einer der Schlüsselschritte bei der Synthese von Aerogelen. Es ist beachtlich, daß dies trotz eines Feststoffanteils von typischerweise nur 1–15 Vol.-% sowohl für anorganische als auch für anorganisch-organische und für rein organische Systeme kontrolliert gelingt. Die Netzwerkbildung ist ein exzellentes Beispiel für den Einfluß chemischer Parameter, besonders der Art der Ausgangsverbindungen (Vorstufen) und der Reaktionsparameter, auf die spätere Mikrostruktur. Diese wiederum beeinflußt die makroskopischen Eigenschaften des resultierenden Festkörpers. „Design“ der Materialeigenschaften erfordert daher eine Beherrschung der grundlegenden chemischen Prozesse. Gerade für Aerogele ist dies außerordentlich wichtig, da durch die speziellen Trocknungsverfahren (Abschnitt 3) das naßchemisch gebildete Netzwerk weitgehend unverändert konserviert werden kann. Deshalb soll an dieser Stelle auch auf Strukturuntersuchungen eingegangen werden. Wir setzen dabei (vereinfachend) die mit physikalischen Methoden leichter zu untersuchende Struktur der Aerogele mit der der nassen Gele gleich, um einen Zusammenhang zwischen den zum Netzwerkaufbau führenden chemischen Prozessen und der Struktur der (Aero-)Gele herstellen zu können.

Um Informationen über den strukturellen Aufbau von Aerogelen zu erhalten, muß man Methoden anwenden, die die Größenskala vom unteren Nanometerbereich (Aufbau der ersten kondensierten Teilchen) bis hin zu Mikrometern (Vernetzung der Partikel usw.) abdecken.^[17] Keine Methode liefert die vollständige Information; erst aus ihrer Kombination entwickelt sich ein genaueres Bild. In Tabelle 2 sind einige gebräuchliche Methoden zur Aufklärung der Struktur von Aerogelen zusammengestellt.

Neben diesen Methoden gibt es noch eine Reihe weiterer Ansätze, um Strukturinformationen zu erhalten. So wurde versucht, NMR-spektroskopisch die Entwicklung der Struktur von den molekularen Vorstufen bis zur Gelbildung zu verfolgen^[30] oder Porengrößen und fraktale Dimensionen zu bestimmen.^[31] Aus der Fraktalität, d. h. der Selbstähnlichkeit der Struktur, kann auf Mechanismen des Netzwerkaufbaus geschlossen werden.^[32] Neuerdings wird die Rasterkraftmikroskopie (AFM, Atomic Force Microscopy) genutzt, um Informationen über die atomare Struktur der Oberfläche zu erhalten.^[33]

Das ungeordnete, verzweigte, dreidimensionale Gelnetzwerk entsteht üblicherweise durch Kondensation kolloider Partikel. Dabei gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten:

1. Feste Gele werden aufgelöst (peptisiert) und die erhaltenen Sole (Kolloide) unter geänderten Bedingungen reaggregiert.
2. Durch chemische Reaktionen entstehen aus gelösten molekularen Vorstufen Sol-Partikel und durch deren Kondensation das Gel. Die meisten Aerogel-Synthesen gehen diesen Weg, wobei wiederum zwei Varianten möglich sind:
 - a) Durch Veränderung des pH-Werts oder der Temperatur werden ausgehend von hydratisierten ionischen Vorstufen Hydrolyse- und darauffolgende Kondensationsreaktionen initiiert.
 - b) Molekulare Vorstufen in einem organischen Lösungsmittel werden durch vorgelagerte Reaktionen in kondensierbare Moleküle überführt. Zum Beispiel entstehen bei der Reaktion von Metall- oder Halbmetallalkoxid-Einheiten (E–OR) mit Wasser Hydroxygruppen (E–OH), die anschließend zu E–O–E-Einheiten kondensieren können. Ähnlich verlaufen Gelbildungsprozesse ausgehend von multifunktionellen organischen Molekülen.

Tabelle 2. Typische Methoden zur strukturellen Charakterisierung von Aerogelen und die durch sie erhältlichen Strukturinformationen.

Methode	Strukturinformation	Bemerkungen/Probleme
N ₂ -Adsorption und -Desorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) ^[18]	spezifische Oberfläche, Porenradienverteilungen, ^[19] Wechselwirkung von Adsorbens und Adsorbat	Es werden nur Poren detektiert, die für N ₂ zugänglich sind; durch den N ₂ -Druck ausgelöste strukturelle Veränderungen während der Messung führen zu Verfälschungen der Meßwerte für die Porenradien. ^[20]
Helium-Pyknometrie ^[21] Quecksilber-Porosimetrie ^[22]	Skelettdichte Porenvolumina	durch äußeren Druck Kompression des Netzwerks statt Penetration des Quecksilbers in die Matrix ^[23, 24]
Elektronenmikroskopie (Raster-, Transmissions- und Transmissions-Raster-Elektronenmikroskopie (REM, TEM bzw. STEM))	Partikelgrößen, Form und Anordnung der Partikel (Morphologie)	Sinterungsprozesse, ausgelöst durch die hohe Leistungsdichte des Elektronenstrahls
Lichtstreuung (LS), ^[25] Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS, small angle x-ray scattering), ^[26, 27] Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS, small angle neutron scattering) ^[28, 29]	Partikel- und Clustergrößen, fraktale Dimensionen, Oberflächen	inverse Beziehung zwischen Streuvektor und struktureller Größe, Informationen vom Angström- bis zum Mikrometerbereich

Abbildung 4 zeigt schematisch die Herstellung von anorganischen und anorganisch-organischen Aerogelen. Dabei sind auch einige der Parameter aufgeführt, mit denen der Sol-Gel-Prozeß und damit die Eigenschaften der resultierenden

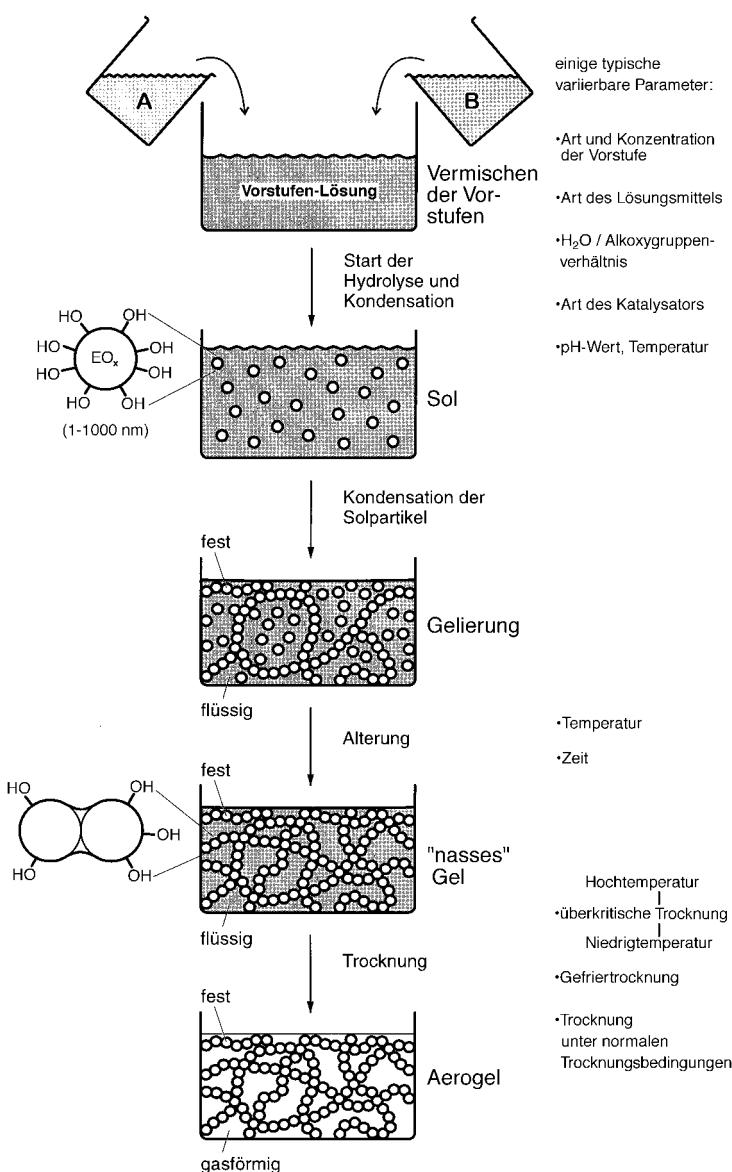


Abb. 4. Allgemeines Schema für die Herstellung von Aerogelen über den Sol-Gel-Prozeß mit Angabe einiger typischer bei den einzelnen Verfahrensschritten varierbarer Parameter.

Aerogele beeinflußt und variiert werden können. Die Herstellung organischer Aerogele verläuft analog.

Das Lösungsmittel spielt beim Sol-Gel-Prozeß eine große Rolle. Es dient nicht nur zur Homogenisierung der Vorstufen, sondern beeinflußt durch seine Polarität und Viskosität sowohl die partikel- als auch die netzwerkbildenden Reaktionen nachhaltig. Bei der Herstellung von Aerogelen hat es, wie in Abbildung 4 gezeigt, eine zusätzliche Funktion. Da die Vergelung nur mit kleiner Volumenänderung verbunden ist und die Trocknung bei der Aerogel-Herstellung definitionsgemäß so durchgeführt wird, daß minimale Schrumpfung

erfolgt, werden mit dem Volumen der Reaktionslösung das Volumen des Aerogel-Körpers und damit seine Dichte festgelegt. Die Dichte von Aerogelen kann also einfach durch Änderung der Vorstufen-Konzentration in der Reaktionslösung variiert werden.

Die Strukturen aller kovalent verknüpften Gele liegen im Prinzip zwischen denen kolloider und polymerer Gele, die sowohl bezüglich ihrer Mikrostruktur als auch bezüglich der daraus resultierenden Eigenschaften die beiden Extrema darstellen (Abb. 5). Bei beiden Strukturtypen entsteht das dreidimensionale Netzwerk durch Verknüpfung von Primärpartikeln (Clustern^[34]). In kolloiden Gele sind dichte kolloide Partikel wie in einer Perlenkette miteinander verknüpft (Abb. 5a). Im Unterschied dazu liegen in polymeren Gele lineare oder verzweigte Polymerketten vor, die nicht aus dichten Partikeln, sondern aus einzelnen kleinen Clustern (Ketten, Ringen) aufgebaut sind (Abb. 5b). Um die Aggregation der Cluster zu einem dreidimensionalen Netzwerk zu erklären, gibt es mehrere theoretische Modelle.^[7, 35]

Da die Mikrostruktur stark von den Herstellungsbedingungen abhängt, weist fast jedes Aerogel seine eigenen strukturellen Charakteristika auf. Trotz generell ähnlicher Strukturmerkmale ist es daher schwierig, Aerogele zu vergleichen. In den folgenden Abschnitten wollen wir deshalb nur Grundkonzepte zum Aufbau des Netzwerks vorstellen und die Netzwerkbildung für unterschiedliche chemische Systeme exemplarisch erläutern.

2.1. Anorganische Aerogele

Von nahezu allen Metall- oder Halbmetalloxiden sind Gele bekannt, und viele davon dienten zur Herstellung von Aerogelen. Eine vollständige Aufzählung würde den Rahmen dieser Übersicht sprengen. Aus diesem Grund beschränken wir uns auf Beispiele, die uns wichtig und repräsentativ erscheinen. Es sei zuvor noch auf einen semantischen Aspekt hingewiesen: Die Bezeichnung „ SiO_2 -Gel“ (entsprechendes gilt für andere Gele) soll lediglich die Art des anorganischen Grundgerüsts zum Ausdruck bringen. „ SiO_2 -Gele“ oder -Aerogele haben oft die Zusammensetzung $\text{SiO}_x(\text{OH})_y$ oder, wenn sie aus den Alkoxiden hergestellt wurden, $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$, wobei die Werte von y und z beträchtlich sein können (aber nicht müssen). Beispielsweise tragen in Aerogelen, die aus $\text{Si}(\text{OMe})_4$ unter basischen Bedingungen und anschließender überkritischer Trocknung mit Methanol hergestellt wurden, noch 30 % der Siliciumatome einen Methoxy-Substituenten (in diesem Fall gilt also $z = 0.3$).^[36]

2.1.1. SiO_2 -Aerogele

Kieselgele gehören sicherlich zu den am besten untersuchten Materialien in der Anorganischen Chemie. Es ist

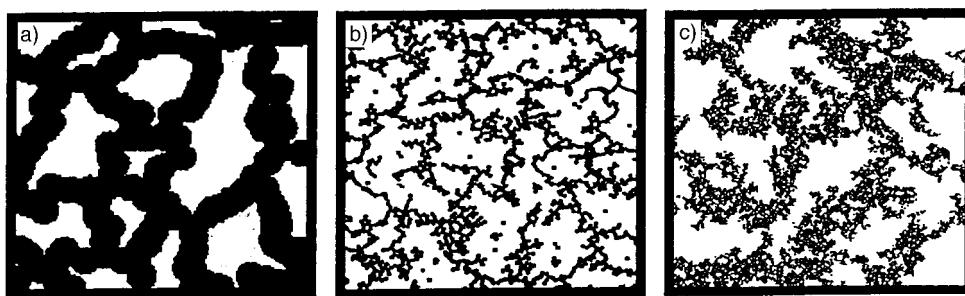
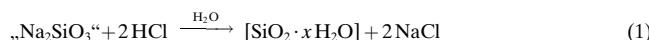


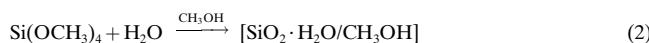
Abb. 5. Zweidimensionale Aerogel-Strukturen: a) kolloidal, b) polymer, c) mit einer rauen Oberfläche (siehe Abschnitt 2.1.1) (genehmigter Nachdruck aus Lit.^[44]).

daher auch nicht verwunderlich, daß Kistler 1931 bei den ersten Versuchen, die Flüssigkeit in Gelen gegen Luft auszutauschen, auf SiO_2 -Gele zurückgriff.^[15] Er setzte dazu Wasserglas, eine wäßrige Natriumsilicatlösung („ Na_2SiO_3 “), mit Salzsäure zum entsprechenden Aquagel um [Gl. (1)].

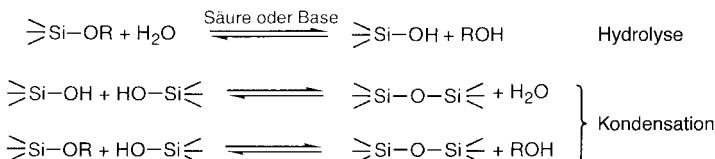


Um die Aquagele in Aerogele zu überführen, mußte er jedoch erst das gebildete Natriumchlorid durch mehrere Waschvorgänge entfernen und anschließend das Wasser gegen ein anderes Lösungsmittel austauschen, da Versuche, die Aquagele überkritisch zu trocknen, zu einer vollständigen Peptisierung des Gels führten. Kistler demonstrierte eindrucksvoll, daß man Gelen die Flüssigkeit entziehen kann, ohne die Gelstruktur zu zerstören. Einer der Gründe, warum es über dreißig Jahre dauerte, bis Aerogele auch für industrielle Anwendungen interessant wurden, war sicherlich die über eine Woche dauernde, aufwendige Synthese.

Teichner et al. gelang es in den sechziger Jahren, die Synthese entscheidend zu vereinfachen und zu beschleunigen.^[37] Sie lösten Tetramethoxysilan (TMOS) in Methanol und gaben eine definierte Menge Wasser hinz, um die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zu starten [Gl. (2)]. Die Porenflüssigkeit bestand nun hauptsächlich



aus Methanol, d.h. es lagen nasse Alkogele vor, die ohne den aufwendigen Lösungsmitteltausch überkritisch getrocknet werden konnten. Die beim Sol-Gel-Prozeß von Alkoxy silanen ablaufenden chemischen Reaktionen lassen sich durch drei Gleichungen formal beschreiben (Schema 1). Dabei gilt,



Schema 1. Chemische Reaktionen beim Sol-Gel-Prozeß von Alkoxy silanen.

daß Kondensation bereits erfolgt, wenn noch nicht alle OR- Reste hydrolysiert worden sind. Durch diese Kondensations-

reaktionen entstehen zunächst kleine Oligomere (Cluster) und danach Sol- Partikel, die schließlich das oxidische Netzwerk des Gels bilden. Alle intermedien Spezies enthalten jedoch noch Si-OR- und/ oder Si-OH-Gruppen, so daß Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in allen Stadien des Sol-Gel- Prozesses nebeneinander ablaufen.

Parameter, die die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen beeinflussen (siehe Abb. 4) und deren gezielte Veränderung zum „Materialdesign“ verwendet werden kann, sind unter anderem die Art und Konzentration der Vorstufe sowie bei Vorstufen-Gemischen die relativen Konzentrationen der einzelnen Komponenten, das Lösungsmittel, das $\text{H}_2\text{O}/\text{Alkoxygruppen}$ -Verhältnis, die Temperatur und der pH-Wert.

Der Einfluß dieser Parameter auf den Netzwerkaufbau von SiO_2 -Aerogelen war Gegenstand einer Fülle von physikalisch-chemischen Messungen sowie einiger Computersimulationen.^[16, 38-42] So konnten unter anderem Schaefer et al. mit In-situ-Röntgenkleinwinkelstreuung zeigen, daß bei Variation der oben genannten Parameter die silicatischen Strukturen gerade auf einer Längenskala von 1–20 nm stark beeinflußt werden können.^[43] Schaefer und Keefer stellten aufbauend auf Daten aus SAXS-Messungen kinetische Modelle für das Wachstum von Gelnetzwerken auf.^[44, 45] Obwohl sie vermutlich nicht universell gültig sind, sind sie bis heute die einzige Basis für ein präparatives Design von Aerogel-Strukturen im Nanometerbereich. In Abbildung 6 sind die beiden wichtigsten Modelle wiedergegeben.

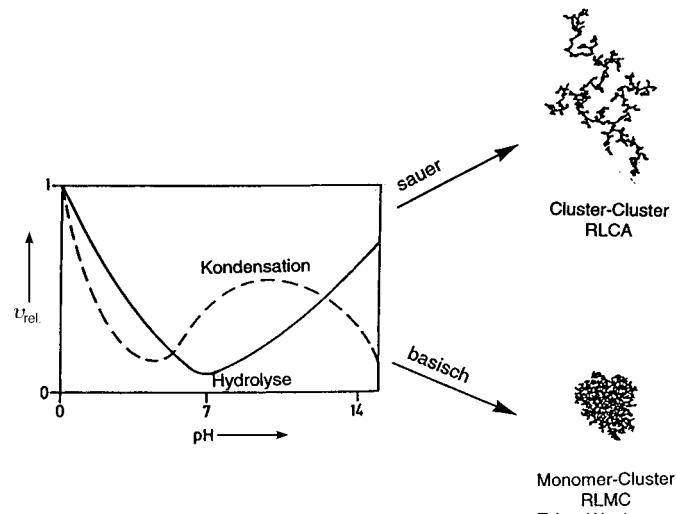


Abb. 6. Abhängigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen vom pH-Wert und daraus abgeleitete kinetische Wachstumsmodelle für Gelstrukturen, die durch RLCA und RLMC (Eden-Wachstum) gebildet werden (nach Lit.^[7, 35]). $v_{\text{rel.}}$ = relative Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die relativen Geschwindigkeiten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Tetraalkoxysilanen $\text{Si}(\text{OR})_4$ ist der pH-Wert der entscheidende Parameter. Im Sauren ($\text{pH} = 2 - 5$) ist die Hydrolysereaktion bevorzugt und die Kondensation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Es entstehen gleichzeitig viele Monomere sowie kleine Oligomere mit reaktiven $\text{Si}-\text{OH}$ -Gruppen. Da unter diesen Bedingungen aus elektronischen Gründen Reaktionen an terminalen Siliciumatomen bevorzugt sind, resultieren polymerartige Gele, die aus wenig verzweigten Ketten aufgebaut sind, d.h. kleine Cluster kondensieren zu einem polymerartigen Netzwerk mit kleinen Poren. Dieser Prozeß wird RLCA (Reaction Limited Cluster Aggregation) genannt.

Dagegen ist im Basischen die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, und wegen unterschiedlicher Reaktionsmechanismen ist die Reaktion an zentralen Siliciumatomen einer Oligomereinheit bevorzugt. Das entstehende Netzwerk ist geprägt durch einen partikulären Charakter mit großen Teilchen und großen Poren („kolloidale“ Gele). Wegen der schneller ablaufenden Kondensation werden hydrolysierte Spezies sofort verbraucht. Die Kondensation von Clustern untereinander ist relativ ungünstig, da dazu die Inversion an einem der an der Reaktion beteiligten Siliciumatome notwendig ist.^[7] Daher wachsen die Cluster hauptsächlich durch Ankondensieren von Monomereinheiten. Dieses Modell wird als RLMC (Reaction Limited Monomer Cluster Growth) oder Eden-Wachstum bezeichnet.^[46, 47] Idealerweise würde dies zu gleichmäßig dichten Strukturen führen. Für Tetraalkoxysilane muß dieses einfache Modell jedoch etwas erweitert werden. Da aus $\text{Si}(\text{OR})_4$ zunächst $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}(\text{OH})_x$ entsteht, sind nicht mehr alle vier Verzweigungsmöglichkeiten gleich wahrscheinlich („vergiftetes“ Eden-Wachstum). Wegen der Anwesenheit von $\text{Si}-\text{OR}$ -Gruppen an der Wachstumsfront ist die Kondensation ungleichmäßig, und man erhält rauhe Strukturen (siehe Abb. 5c).

Die Art des durch Kondensationsreaktionen gebildeten anorganischen Netzwerks hängt also nicht nur von den absoluten Geschwindigkeiten der Teilreaktionen, sondern auch von ihren relativen Geschwindigkeiten ab.^[48, 49]

Aerogele sind aus polymerartigen Gele schwieriger herzustellen als aus kolloidalen, da Diffusionsprozesse wegen der kleineren Poren stark beeinträchtigt sind. Dies erschwert das vollständige Entfernen der Porenflüssigkeit, und es kommt während der Trocknung zu starker Schrumpfung.^[50] Deshalb werden SiO_2 -Aerogele üblicherweise durch basenkatalysierte Reaktionen aus Tetramethoxysilan (TMOS) oder Tetraethoxysilan (TEOS) hergestellt, wobei meist Ammoniak als Katalysator dient.

Eine Variante wurde von Brinker et al. entwickelt:^[51] $\text{Si}(\text{OR})_4$ wird zunächst unter sauren Bedingungen mit einer sehr geringen Menge an Wasser anhydrolysiert. Dabei kommt es zur Bildung kleiner Kieselsäure-Cluster. In einem zweiten Schritt (der sich nicht sofort anschließen muß) wird eine definierte Menge wässriger Säure oder Base zugegeben. Netzwerke, die durch diesen zweistufigen Prozeß aufgebaut werden, ähneln denen von RLCA-Gele, d.h., sie haben einen polymeren Charakter. Dies ist vermutlich so zu erklären, daß die im ersten Schritt entstandenen reaktiven

Cluster als strukturbildende Einheiten maßgeblich für die Bildung des Netzwerks verantwortlich sind, unabhängig von der Art des Katalysators im zweiten Schritt. Unterschiede zwischen basischer und saurer Katalyse ergeben sich nur in der Festigkeit des Netzwerks, da bei Basenkatalyse im zweiten Schritt eine Versteifung erfolgt, die Gele also stabilisiert sind. Durch diese zweistufige Reaktionsführung ist eine gezielte Steuerung der Mikrostruktur, also der Partikel- und Porengrößen der SiO_2 -Gele möglich.

In der Gruppe von Hrubesh wurde der zweistufige Sol-Gel-Prozeß genutzt, um die Dichten der Aerogele in einem größeren Bereich variieren zu können.^[52, 53] Bei der einstufig sauer oder basisch katalysierten Herstellung ist die Dichte der Aerogele auf einen Bereich von $0.030 - 0.300 \text{ g cm}^{-3}$ beschränkt, da der bei der Hydrolysereaktion entstehende Alkohol das Gleichgewicht auf die Seite von Spezies mit Alkoxygruppen verschiebt. Dies führt zu langen Gelierungzeiten. Tillotson und Hrubesh destillierten nach dem ersten Teilschritt den Alkohol ab und ersetzten ihn durch ein aprotisches Lösungsmittel (z.B. Acetonitril). Anschließend konnte durch gezielte Verdünnung und basenkatalysierte Hydrolyse der restlichen $\text{Si}-\text{OR}$ -Gruppen und Kondensation der SiO_2 -Partikel ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut und so ein Feststoff mit einer Dichte von nur 0.004 g cm^{-3} hergestellt werden.^[53]

Ein im Prinzip zweistufiges Verfahren liegt auch den Arbeiten von Pajonk et al. zugrunde.^[54-56] Sie synthetisierten aus TEOS zunächst oligomere Polyethoxysiloxane, deren Größe durch genau definierte Wasserzugabe exakt eingestellt werden konnte. Diese definierten Oligomere wurden dann als Vorstufen zum Aufbau des dreidimensionalen Netzwerks mit dem Sol-Gel-Prozeß eingesetzt.

Die bisher beschriebenen Wege zu SiO_2 -Aerogelen haben gemeinsam, daß ein Alkoxy silan als Vorstufe verwendet wird. Für technische Anwendungen, in denen größere Mengen an Aerogelen benötigt werden, sind allerdings Alkoxy silane zu teuer. So verwenden die BASF und Hoechst ein Verfahren, in dem eine wässrige Natriumsilicatlösung nach einem Ionenaustausch im Sauren hydrolysiert wird.^[57, 58] Für die Produktion von Basogel, dem Aerogel-Produkt der BASF, wird ein zweistufiges Verfahren eingesetzt: Im ersten Schritt wird die Silicatlösung mit Schwefelsäure vermischt. In einem Sprühverfahren bilden sich dann kleine Tröpfchen von Hydro- oder Aquagelen. Anschließend müssen die Metallsalze ausgewaschen und das Wasser gegen ein organisches Lösungsmittel ausgetauscht werden, bevor die Geltröpfchen überkritisch getrocknet werden können.^[59] Auf das Verfahren von Hoechst und Nanopore, einer amerikanischen Firma, wird bei den Trocknungsmethoden eingegangen.

Henkel ließ 1991 ein Verfahren patentieren, in dem Kieselsäure in ein organisches Lösungsmittel überführt und in diesem Medium dann wahlweise sauer, neutral oder basisch katalysiert kondensiert wird. Auch diese nassen Gele sind potentiell zur Herstellung von Aerogelen geeignet.^[60]

Der Übergang vom Sol zum Gel erfolgt, wenn sich ein kontinuierliches Netzwerk ausgebildet hat („Gelpunkt“). Ein extrem wichtiger Aspekt bei der Herstellung von anorganischen Gele ist, daß mit der Bildung des festen Gelnetzwerks die chemischen Reaktionen noch lange nicht abgeschlossen

sind. Zum einen ist die Porenflüssigkeit zunächst noch ein Sol, enthält also noch kondensierbare Partikel, teilweise sogar Monomere, die nun langsam auf dem bereits vorhandenen Grundgerüst aufkondensieren. Zum anderen gibt es strukturelle Umordnungen des Gelnetzwerks. Dies hat hauptsächlich zwei Ursachen. Das Gelnetzwerk ist noch sehr flexibel, so daß benachbarte E-OH- und E-OR-Gruppen in räumliche Nähe kommen und Kondensationsreaktionen eingehen können („Alterung“). Außerdem sind Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen prinzipiell reversibel. Deshalb kommt es zur Abtragung von Masse an thermodynamisch ungünstigen Stellen und zur Kondensation der dabei gebildeten löslichen Spezies an thermodynamisch günstigeren Stellen, besonders in Poren, Spalten und Teilchenhälsen („Ostwald-Reifung“). Dieser Prozeß führt zum Abflachen von Krümmungen, zum Verschwinden kleiner Teilchen und zum Auffüllen kleiner Poren. Alterung und Reifung bewirken eine Erhöhung der Steifigkeit des Gels (siehe Abb. 4). Dies ist gerade bei Aerogelen ein wesentlicher Aspekt, auf den wir im Zusammenhang mit den Trockungsmethoden nochmals zurückkommen werden.

Infolge der oben beschriebenen, durch unterschiedliche Reaktionsabläufe verursachten Unterschiede in den Strukturen der Primärpartikel und im Netzwerkaufbau variieren auch die makroskopischen Eigenschaften von SiO_2 -Aerogelen in einem weiten Bereich. Dies ist ein sehr gutes Beispiel für die Korrelation zwischen der Vorstufen-Chemie und den Eigenschaften des endgültigen Materials (siehe Abschnitt 5.1). „Typische“ Strukturdaten haben deshalb nur eine begrenzte Aussagekraft. Trotzdem seien in Tabelle 3 beispielhaft einige Daten für SiO_2 -Aerogele aufgeführt.

Tabelle 3. Wichtige Strukturmerkmale von SiO_2 -Aerogelen.

Eigenschaft	Wertebereich	typischer Wert
Bulkdichte [g cm^{-3}]	0.003–0.500	0.100
Skelettdichte [g cm^{-3}]	1.700–2.100	
Porosität [%]	80–99.8	
mittlere Porengröße [nm]	20–150	
spezifische innere Oberfläche [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	100–1600 ^[61]	600
Brechungsindex	1.007–1.24	1.02
Wärmeleitfähigkeit λ (in Luft, 300 K) [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	0.017–0.021	0.020
E-Modul E [MPa]	0.002–100	1
Schallgeschwindigkeit c_L [ms^{-1}]	<20 bis 800	100
akustische Impedanz Z [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]		10^4

2.1.2. Metalloxid-Aerogele

Bei nichtsilicatischen anorganischen Gelen gelten für die Netzwerkbildung die gleichen Prinzipien wie bei SiO_2 . Auch hier kann man wässrige Salzlösungen oder molekulare Vorstufen, wiederum meist Alkoxide, in organischen Lösungsmitteln beim Sol-Gel-Prozeß einsetzen.

Metallalkoxide, beispielsweise die Alkoxide von Titan, Zirconium, Zinn und Aluminium, sind gegenüber Wasser erheblich reaktiver als Alkoxy silane. Dies ist zum einen auf die niedrigere Elektronegativität und höhere Lewis-Acidität der Zentralmetalle und zum anderen auf die Möglichkeit der

Erhöhung der Koordinationszahl zurückzuführen. In Tabelle 4 sind einige der für die Reaktivität wichtigen Eigenschaften der Alkoxide tetravalenter Metalle aufgeführt. Sie führen zu einer Abstufung der Reaktivität in Hydrolysereaktionen in der Reihe $\text{Si}(\text{O}i\text{Pr})_4 < < \text{Sn}(\text{O}i\text{Pr})_4, \text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4 < \text{Zr}(\text{O}i\text{Pr})_4 < \text{Ce}(\text{O}i\text{Pr})_4$.

Tabelle 4. Elektronegativität EN, Ionenradius r für die Koordinationszahl 4, bevorzugte Koordinationszahl KZ und Grad der koordinativen Nichtsättigung des Zentralatoms (KZ – N) für einige Alkoxyverbindungen mit tetravalentem Zentralatom ($N=4$).^[62]

Alkoxid	EN ^[a]	r [Å] ^[63]	bevorzugte KZ	KZ – N
$\text{Si}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1.74	0.40	4	0
$\text{Sn}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1.72	0.69	6	2
$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1.32	0.56	6	2
$\text{Zr}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1.22	0.73	7	3
$\text{Ce}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1.08	1.02 ^[b]	8	4

[a] Allred-Rochow-Elektronegativitäten. [b] Für die Koordinationszahl 6.

Die Reaktivität gegenüber Wasser ist bei vielen dieser Alkoxide so hoch, daß es zu einer spontanen Niederschlagsbildung kommt. Während bei Alkoxy silanen die Reaktivität durch Katalysatoren gesteigert werden muß, müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Metallalkoxide vermindert werden, will man Gele statt Niederschlägen erhalten. Die gebräuchlichste Methode ist die Zugabe von Essigsäure oder Acetylacetone zur Vorstufen-Lösung. Dabei wird ein Teil der Alkoxygruppen durch Acetat- bzw. Acetylacetonat-Einheiten ersetzt. Andere chelatisierende oder verbrückende Liganden können ebenfalls verwendet werden. Die so gebildete molekulare Verbindung $[\text{M}(\text{OR})_y(\text{L})_x]_n$ (L = zweizähniger anionischer Ligand, Abb. 7) zeigt gegenüber dem unsubstituierten

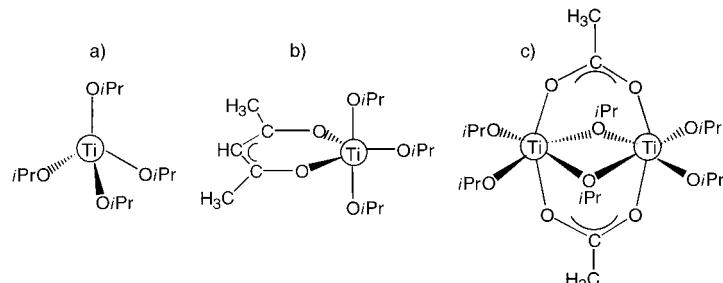


Abb. 7. Molekülstruktur a) von $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, b) des Acetylacetonat-Derivats $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_3(\text{acac})]$, c) des Acetat-Derivats $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_3(\text{OAc})]_2$.

Alkoxid $\text{M}(\text{OR})_{y+x}$ eine in Abhängigkeit von Art und Zahl der Liganden veränderte Reaktivität, Struktur und Funktionalität.

Diese Komplexierung erlaubt ein chemisches Design der Vorstufen, wodurch die Eigenschaften des Sol-Gel-Materials gezielt beeinflußt werden können. Es werden nicht nur neue Baugruppen eingeführt, sondern auch der mittlere Kondensationsgrad verändert. Da die zweizähnigen Liganden auf der Oberfläche der Oxo-Cluster lokalisiert sind, kann durch gezielte Variation des Verhältnisses von Alkoxid zu Ligand die Größe und Struktur der Primärpartikel gesteuert werden.^[64, 65]

Im folgenden sollen typische Beispiele von Metalloxid-Aerogelen einiger Elemente oder Elementkombinationen näher erläutert werden. Während viele Arbeiten zu Aufbau und Struktur von Aerogelen mit silicatischem Netzwerk existieren, gibt es bei den Metalloxid-Gelen nur wenige derartige Arbeiten. Einer der wichtigsten Unterschiede ist die Möglichkeit der Bildung von kristallinen Primärpartikeln. Generell gilt, daß kristalline Anteile durch einen großen Überschuß an Wasser in der Hydrolysereaktion favorisiert werden.

Aluminiumoxid

Als bevorzugte Vorstufen für die Synthese von Al_2O_3 -Aerogelen dienen $\text{Al}(\text{OsBu})_3$ (ASB) und $\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_3$ (ATB). ASB hat den Vorteil, daß es in 2-Butylalkohol löslich ist, während andere Aluminiumalkoxide im korrespondierenden Alkohol unlöslich sind. Es gibt mehrere Möglichkeiten, mit diesem Problem umzugehen.^[66] Zum einen kann man das Alkoxid in Benzol lösen und das Wasser zugeben: pur (es bilden sich zwei flüssige Phasen) oder im entsprechenden Alkohol gelöst. Zum anderen kann man eine Dispersion des Alkoxids im entsprechenden Alkohol herstellen und dazu Wasser geben. Die grundlegenden Untersuchungen zur Chemie der Aluminiumalkoxide im Zusammenhang mit der Herstellung von Al_2O_3 -Aerogelen wurden von Teichner et al. durchgeführt.^[67-69] Einer der wichtigsten Parameter ist die relative Wassermenge, denn dadurch lassen sich sowohl die spezifische Oberfläche und die Porenvolumina als auch der Anteil an kristallinen (Böhmit) und amorphen Einheiten in Al_2O_3 -Aerogelen steuern.

Mizushima und Hori stellten Al_2O_3 -Aerogele ausgehend von Ethylacetylacetonat-modifiziertem ASB her.^[70] Wegen der besseren Kontrolle der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen gelang es ihnen, den Prozeß auf der Stufe des Sols zu unterbrechen, das Lösungsmittel zu entfernen und weitere Modifikationen an den Aluminiumoxid-Partikeln vorzunehmen. Durch Quervernetzung mit Hexamethylendiisocyanat konnte z.B. ein Hybridnetzwerk aus Aluminiumoxid und organischen Baugruppen hergestellt werden (Abb. 8), das eine geringere Dichte und breitere Porenradienverteilung als ein unmodifiziertes Al_2O_3 -Aerogel zeigte.^[71]

Markel et al. stellten Al_2O_3 -Aerogele nach einer völlig anderen Methode her.^[72] Sie amalgamierten die Oberfläche von Aluminium und oxidierten anschließend mit O_2 . Es bildete sich eine von den Autoren als Aerogel bezeichnete Schicht aus senkrecht zur Metallebene orientierten, amorphen Al_2O_3 -Fasern.

Titan- und Zirconiumoxid

Die ersten TiO_2 - und ZrO_2 -Aerogele wurden von Teichner et al. bereits 1976 synthetisiert.^[67] Bis heute werden hauptsächlich die Propoxide und Butoxide der Metalle als Vorstufen verwendet.^[1f, 73-75]

TiO_2 -Aerogele lassen sich vollständig amorph oder mit einem Netzwerk aus Anatas-Primärpartikeln herstellen.^[76] Durch eine Kombination von SAXS, SANS, N_2 -Sorption und Elektronenmikroskopie konnten Zhu und Tomkiewicz die Mikrostruktur und Morphologie über zwei Längenskalen und drei Dichteregionen aufschlüsseln: die Größe und Dichte

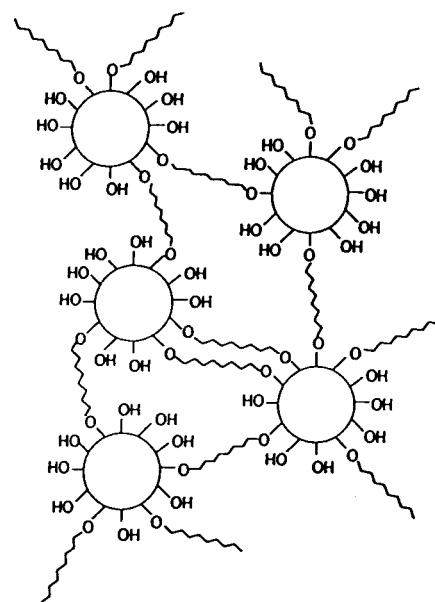


Abb. 8. Schematische Darstellung eines Aluminiumoxidgels, quervernetzt mit Hexamethylendiisocyanat (genehmigter Nachdruck aus Lit.^[71]). Die großen Kreise symbolisieren Aluminiumhydratpartikel, die Schlangenlinien $\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{O})$ -Ketten.

der Nanopartikel (Cluster) und der Mesopartikel und die Bulkdichte des gesamten Netzwerks. Abbildung 9 zeigt schematisch den daraus abgeleiteten Netzwerkaufbau. Durch

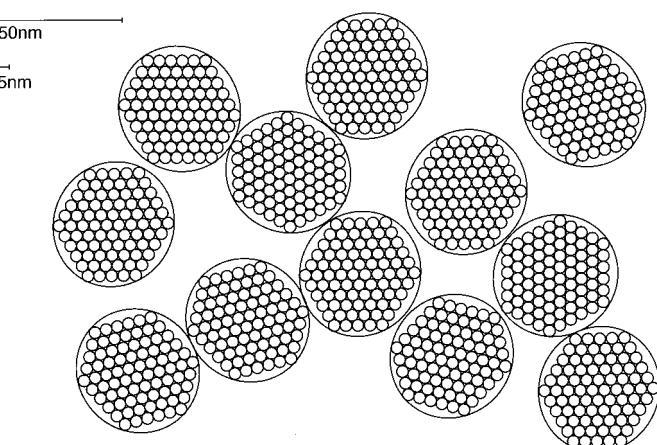


Abb. 9. Schematische Darstellung der Struktur von teilkristallinen TiO_2 -Aerogelen (genehmigter Nachdruck aus Lit.^[76c]).

Aggregation der kristallinen Nanopartikel von etwa 5 nm Durchmesser bilden sich Mesopartikel mit einer Größe von etwa 50 nm, die sich zu einem dreidimensionalen Netzwerk zusammenlagern.

Für ZrO_2 -Aerogele gilt wie für Al_2O_3 -Aerogele, daß die für die Hydrolyse zugegebene Wassermenge für den strukturellen Aufbau des Netzwerks entscheidend ist. Substöchiometrische Wasserzugabe führt zu einem amorphen Netzwerk, während mit Wasser im Überschuß das Netzwerk aus kristallinen, monoklinen ZrO_2 -Partikeln aufgebaut wird.^[1c, 67]

Vesteghem et al. gelieferten $Zr(OnPr)_4$ in 1-Propanol unter Zugabe von Essigsäure. Der Acetat-Ligand verblieb im Aerogel.^[77]

Zeng et al. untersuchten die fraktale Dimension amorpher und teilkristalliner ZrO_2 -Aerogele.^[78, 79] Aus den Ergebnissen der SAXS-Messungen (Werte für d_f [Massenfraktalität] nahe 2) schlossen sie auf eine verzweigte, polymerähnliche fraktale Struktur, wie sie von Keefer und Schaefer^[45, 46] bei silicatischen Systemen festgestellt worden war, die aus sehr kleinen Primärpartikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 5.2 nm (teilkristallin) und 2.5 nm (amorph) besteht.

Weitere Einkomponenten-Oxid-Aerogele sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5. Beispiele rein anorganischer Aerogele, Vorstufen für ihre Herstellung und potentielle Anwendungen.

Aerogel	Vorstufe	Anwendung
V_2O_5	$VO(OiPr)_3$, ^[80] $VO(OEt)_3$ ^[81]	als Kathode in Lithiumbatterien
Cr_2O_3	$Cr(NO_3)_3$, ^[82] $CrCl_3$, ^[83] $Cr(OAc)_3$, ^[84, 85]	oxidierende Eigenschaften, Fluorierung von Kohlenwasserstoffen mit HF
Fe_2O_3	$FeCl_3$, ^[82, 83] $[Fe(acac)_3]$ ^[86-88]	
MoO_2	$[MoO_2(acac)_2]$ ^[67, 89, 90]	Elektrokatalyse
Nb_2O_5	$Nb(OEt)_5$ ^[91-94]	Isomerisierungen, feste Säure

Binäre und ternäre Oxid-Aerogele

Die Sol-Gel-Methode bietet bessere Möglichkeiten als andere Verfahren zur Herstellung von Mehrkomponenten-Oxiden, die resultierenden Materialeigenschaften durch Variation von Herstellungsparametern zu beeinflussen.^[37, 89, 95, 96]

Mischt man Vorstufen mit ähnlichen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten, so erhält man auf molekularer Ebene homogen gemischte Metalloxide. Je unterschiedlicher die Reaktionsgeschwindigkeiten sind, desto heterogener ist die Mikrostruktur des Produkts bis hin zur Phasentrennung. Insbesondere beobachtet man das „Core-shell“-Phänomen, d.h. die schneller reagierende Verbindung bildet Sol-Partikel, die von der langsamer reagierenden Komponente „beschichtet“ werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten, diesen Effekt zu vermeiden: Man kann die Reaktionsgeschwindigkeit der schneller reagierenden Komponente durch

Verwendung der bereits oben beschriebenen zweizähnigen Liganden verringern oder die langsamer reagierende Vorstufe vorhydrolysiert und erst später die schneller reagierende Komponente zugeben.^[97] Der Netzwerkaufbau in den daraus hergestellten Aerogelen ist analog zu dem in den Einkomponenten-Oxid-Aerogelen.

Typische Kombinationen für binäre oder ternäre Systeme sind SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 oder Al_2O_3 im Gemisch mit NiO , CuO , ThO_2 , PbO oder Fe_2O_3 . Eine vollständige Aufzählung würde den Rahmen dieser Übersicht sprengen. In Tabelle 6 sind exemplarisch einige Beispiele aufgeführt. Mischoxid-Aerogele für katalytische Anwendungen sind in den Artikeln von Pajonk und Baiker zusammenfassend dargestellt.^[1c, 1e]

Der strukturelle Aufbau von Mullit-Systemen, aus den Alkoxiden in Gegenwart von mehrzähnigen Liganden hergestellt, wurde von Heinrich et al. gründlichst untersucht.^[101] Auch hier ergab die Interpretation der SAXS-Daten einen RLCA-ähnlichen Aufbau des Netzwerks. SiO_2 -Baugruppen werden teilweise in die Aluminiumoxid-Cluster eingelagert, teilweise in die Oberfläche dieser Partikel integriert. Über die Si-OH-Gruppen auf der Oberfläche der Cluster können dann die Partikel miteinander kondensieren (Abb. 10).

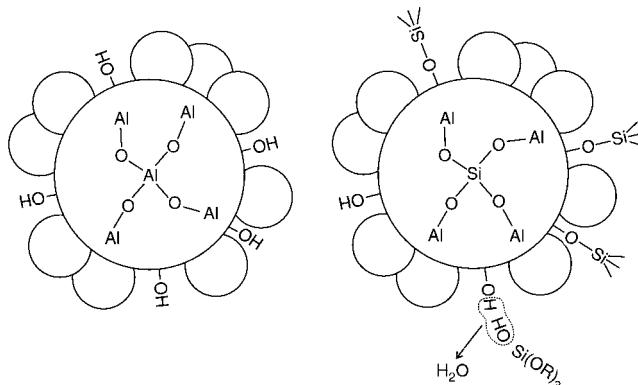


Abb. 10. Schematische Struktur von Aluminiumoxid-Gelpartikeln in Abwesenheit (links) und Anwesenheit (rechts) von Alkoxysilanen. Die kreisförmigen Segmente an der Außenseite der Partikel sollen die zweizähnigen Liganden darstellen (nach Lit.^[101]).

Mehrere anorganische Gele wurden durch Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß SiO_2 -Aerogele stets amorph sind, während TiO_2 , Al_2O_3 und ZrO_2

Tabelle 6. Beispiele für binäre und ternäre Oxid-Aerogele.

Aerogel	Vorstufe	Anwendung
TiO_2/SiO_2	$(Ti(OiPr)_4 + acac) + Si(OMe)_4$ ^[98, 99]	Epoxidierung von Olefinen
Al_2O_3/SiO_2 ^[100]	$(AlCl_3 + Ethylenoxid) + Si(OEt)_4$, ^[83] $Al(OAc)_3$, $[Al(acac)_3]$	Katalysatorträger
$3Al_2O_3/2SiO_2$ (Mullit)	$(ASB + \beta\text{-Diketon}) + Si(OEt)_4$ ^[101]	Herstellung von hochreinen Keramiken
Fe_2O_3/SiO_2 , ^[102] Fe_2O_3/Al_2O_3	$[Fe(acac)_3] + Si(OMe)_4$ bzw. ASB	Fischer-Tropsch-Synthese
V_2O_5/MgO	$[V(acac)_3] + Mg(OMe)_2$ ^[103]	Ammoniaksynthese
PbO/Al_2O_3 , PbO/ZrO_2	$Pb(OAc)_2 + ASB$ ^[104] bzw. $Zr(OiPr)_4$ ^[105]	Nitroxidation von Kohlenwasserstoffen zu Nitrilen
BaO/Al_2O_3	$Ba[Al(OsBu)_4]_2 + ASB$, $Ba(1,3-butandiolat) + ASB$ ^[106]	Autoabgaskatalysatoren
$xLi_2O/(1-x)B_2O_3$	$B(OBu)_3 + LiOMe$ ^[107]	
$PbTiO_3$	$Pb(OAc)_2 + Ti(OiPr)_4$ ^[108, 109]	Modellsysteme für piezoelektrische Bleizirkonat/titanat(PZT)-Aerogele
$Ni/Al_2O_3/MgO$	$Ni(OAc)_2 + ASB + Mg(OMe)_2$	Nitroxidation
$Ni/SiO_2/MgO$	$Ni(OAc)_2 + Si(OR)_4 + Mg(OMe)_2$ ^[110]	
$2MgO/2Al_2O_3/5SiO_2$ (Cordierit-ähnlich)	$Si(OEt)_4 + ASB + Mg(NO_3)_2$ ^[77]	

Tabelle 7. Typische Strukturdaten einiger nichtsilicatischer Aerogele.

Aerogel	Dichte [g cm ⁻³]	Porosität [%]	Porenradien [nm]	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Partikelmorphologie [nm]
TiO ₂ ^[113]	0.3–1	78–90	1–25	316–690	
ZrO ₂ ^[67, 77, 81, 94]	0.2–0.3	84–96	10	81–480	2.5–5.2
Al ₂ O ₃ ^[67, 70, 114]	0.13–0.18		5	123–616	22–25 (plattenartig)
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ ^[101, 115, 116]	0.06–0.21		12		1–5 ^[a]
V ₂ O ₅ ^[81a, 117]	0.04–0.1	96		140–400	< 10 nm (faserartig)
V ₂ O ₅ /GeO ₂ ^[81b]	0.08	96			
Cr ₂ O ₃ ^[111]	0.15–0.54			516–785	
PbO/TiO ₂ ^[108]	0.7	77	1–4	260	45+10

[a] Über die Menge an zugesetztem β -Diketon einstellbar.^[116]

Tabelle 8. Beispiele für Metalle in oxidischen Aerogelen.

Aerogel	Vorstufe für das Metall	Anwendung
<i>1. Imprägnierung</i>		
Cu/SiO ₂ , Cu/MgO	[Cu(NH ₃) ₄](OH) ₂ in einem Alkohol ^[119]	
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Cu(OAc) ₂ ^[122]	Hydrierungen
Pt/MoO ₂	H ₂ [PtCl ₆] in MeOH ^[120]	Hydrierungen
Pd/Al ₂ O ₃ , Pd/CeO ₂ , Pd/BaO/Al ₂ O ₃	PdCl ₂ ^[123, 124]	Autoabgaskatalysatoren
<i>2. Sol-Gel-Methode</i>		
Pt/TiO ₂	PtCl ₂ , [Pt(acac) ₂], (NH ₄) ₂ [PtCl ₆] ^[125]	Hydrierungen
Pd/Al ₂ O ₃	Pd(OAc) ₂ ^[126]	Autoabgaskatalysatoren
V/SiO ₂	V(O <i>i</i> Pr) ₃	
Cu/SiO ₂	Cu(OAc) ₂ ^[127]	
Pt/Al ₂ O ₃	H ₂ [PtCl ₆] ^[128]	Dehydrocyclisierungen

auch teilkristallin als Anatas, Böhmit bzw. monoklines ZrO₂ vorliegen können.^[67] In gemischtoxischen Aerogelen sind die SiO₂- und Al₂O₃-Anteile stets amorph;^[87, 88, 110–112] es werden aber kristalline Aluminate beobachtet, z.B. NiAl₂O₄.

Die Strukturdaten einiger nichtsilicatischer Aerogele sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Wir möchten noch einmal betonen, daß es sich hierbei nur um eine Auswahl handeln kann, denn gerade für diese Aerogele variieren die Strukturparameter entscheidend mit den Herstellungsbedingungen.

Metalle in Metallocid-Aerogelen

Eine zweite Metallkomponente im Gel muß nicht notwendigerweise ein binäres Oxid-Aerogel ergeben. Die Verwendung von Alkoholen zur überkritischen Trocknung (siehe unten) kann wegen deren reduzierenden Eigenschaften, besonders unter den angewendeten Bedingungen, dazu führen, daß leicht reduzierbare Oxide in Metalle überführt werden. Die Erzeugung von Metallpartikeln kann auch durch nachträgliche Reduktion der Aerogele mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen oder durch Zumischen von Wasserstoff in den Autoklaven bei der überkritischen Trocknung erreicht werden.^[118] Aerogele eignen sich wegen ihrer hohen Porosität besonders gut als Trägermaterialien für katalytisch aktive Metalle. Detailliertere Beschreibungen sind wiederum in den genannten Übersichten über Aerogele als Katalysatoren zu finden.^[1c, 1e]

Um Metalle in die Gel-Matrix einzubringen, kann man die bereits hergestellten Aerogele mit Lösungen der entsprechenden Metallsalze imprägnieren (Zweistufenprozeß).^[119, 120] Alternativ kann man auch der Vorstufen-Lösung geeignete Metallsalze beimischen, wobei die Metallverbindungen beim Sol-Gel-Prozeß in das Gel eingebaut werden.^[121]

Die ersten metallhaltigen Aerogele, Pt/SiO₂ und Ni/SiO₂, wurden von Foster und Keyes auf diese Weise mit Wasserglas als SiO₂-Quelle synthetisiert.^[82]

Mit jedem Jahr wächst die Zahl an metalldotierten Aerogelen und dementsprechend auch die an Katalysereaktionen, in denen diese Materialien eingesetzt werden. In Tabelle 8 ist eine kleine Auswahl aufgeführt.

2.2. Anorganisch-organische Hybrid-Aerogele

Stoffe, in denen organische Moleküle oder Baugruppen mit Strukturelementen keramischer Materialien kombiniert sind, sind erst seit relativ kurzer Zeit bekannt. Für eine Modifizierung von Oxid-Aerogelen durch organische Gruppen gibt es mehrere Motive. Der wichtigste Aspekt ist die Erweiterung oder Verbesserung des Eigenschaftsspektrums von Aerogelen, ohne deren bereits vorhandene positive Eigenschaften (gute Wärmedämmung, Transparenz, große Oberfläche usw.) zu beeinflussen. So können durch den Einbau organischer Gruppen in SiO₂-Aerogele deren Hydrophobie und elastische Eigenschaften relativ zu denen von unmodifizierten SiO₂-Aerogelen verbessert werden.^[36, 129]

Die nachträgliche Dotierung oder Modifizierung von Aerogelen mit organischen Verbindungen ist nur in begrenztem Umfang möglich und wird in Abschnitt 4 diskutiert. Der allgemeiner anwendbare Weg ist der Einbau von organischen Molekülen oder Gruppen bereits während des Sol-Gel-Prozesses. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten (Abb. 11).

Die Einlagerung von Molekülen in Gele ohne chemische Verknüpfung (Abb. 11 oben rechts) wird erreicht, indem man die einzulagernde Verbindung in der Vorstufen-Lösung des

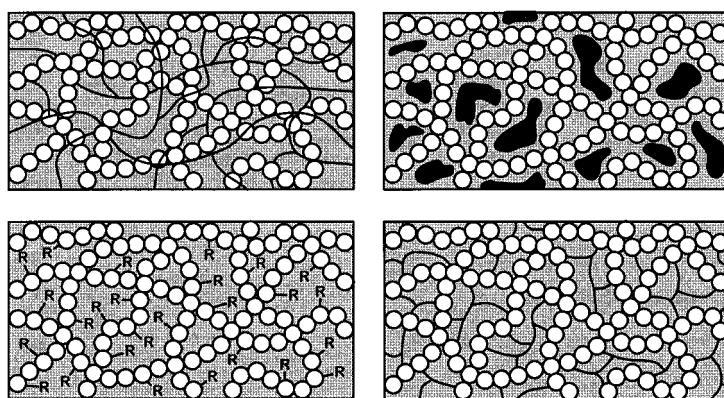


Abb. 11. Anorganisch-organische Hybrid-Netzwerke, die über den Sol-Gel-Prozeß zugänglich sind. Oben links: Interpenetrierende anorganische und organische Netzwerke; oben rechts: Einbau von organischen Molekülen (Enzymen, Farbstoffen usw.); unten links: Modifizierung (Funktionalisierung) von oxidischen Materialien durch organische Substituenten; unten rechts: duale Netzwerke.

Sol-Gel-Prozesses löst. Die Gel-Matrix bildet sich um diese Moleküle herum und schließt sie so ein. Aus derartig dotierten nassen Gelen können zwar prinzipiell Aerogele hergestellt werden, aber die Wahrscheinlichkeit, daß die organische Komponente während der bisher hauptsächlich angewendeten überkritischen Trocknung und den damit verbundenen Spülprozessen aus dem Gel ausgewaschen wird, ist sehr hoch. Bockhorst et al. konnten auf diese Weise zwar einen Fluoreszenzfarbstoff (POPOV) in das Netzwerk einbauen, der während der Alterung und Trocknung ausgewaschene Anteil war jedoch relativ hoch.^[130] Es wurden auch die Fullerene C₆₀ und C₇₀ in SiO₂-Aerogele eingelagert, allerdings gibt es keine Angaben darüber, wie fest sie eingeschlossen sind.^[131]

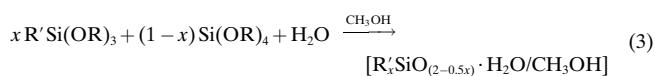
Untersuchungen zu Netzwerken, die analog zu dem in Abbildung 11 oben links aufgebaut sind (interpenetrierende, aber nicht miteinander verknüpfte Netzwerke), wurden von Novak et al. durchgeführt. Das organische Polymer wurde während der Sol-Gel-Reaktion durch radikalische Polymerisation eines Vinylmonomers *in situ* erzeugt. Das durch überkritische Trocknung mit Kohlendioxid erhaltene Aerogel ist aus interpenetrierenden anorganischen und organischen Netzwerken aufgebaut (siehe Abb. 12).

Versuche, den Sol-Gel-Prozeß in Gegenwart gelöster organischer Polymere durchzuführen, scheiterten in den meisten Fällen am Auswaschen während der überkritischen Trocknung. Hier haben sich organische Polymere bewährt, die in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu den Oberflächen-

Silanolgruppen der anorganischen Matrix zu bilden, z.B. Poly(2-vinylpyridin).^[132]

Die für Aerogele weit wichtigeren Modifizierungen beruhen auf einer kovalenten Anbindung der organischen Gruppen (Abb. 11 unten). Für silicatische Systeme können dazu Vorstufen verwendet werden, in denen die (funktionelle) organische Gruppe über eine hydrolysestabile Si-C-Verknüpfung an den vernetzbaren „anorganischen“ Teil des Moleküls gebunden ist. In der Regel werden Verbindungen des Typs R'Si(OR)₃ eingesetzt, in denen R' die das anorganische Gel modifizierende organische Gruppe ist. Für nicht-silicatische Systeme ist diese Art der Verknüpfung wegen der Instabilität von M-C-Bindungen in der Regel nicht möglich. Hier besteht allerdings die Möglichkeit, organische Reste über mehrzählige Liganden einzuführen (siehe Abschnitt 2.1.2). Die Herstellung von organisch modifizierten Xerogelen ist in mehreren Übersichtsartikeln beschrieben.^[62, 133, 134]

Wir wollen uns im weiteren Verlauf dieses Abschnitts auf organisch modifizierte SiO₂-Aerogele beschränken, da sie am besten untersucht sind. Schwertfeger et al. führten den Sol-Gel-Prozeß mit einem Gemisch aus einem Tetraalkoxysilan und einem organisch substituierten Trialkoxysilan R'Si(OR)₃ durch und erhielten ein Alkogel [Gl. (3)].^[36, 129] Die R'-



substituierten Silane (R' = Alkyl, Aryl) werden im alkalischen Medium langsamer hydrolysiert und kondensiert als die entsprechenden Tetraalkoxysilane Si(OR)₄ und kondensieren deshalb in einer Art zweistufigem Prozeß auf dem aus dem Tetraalkoxysilan bereits gebildeten Netzwerk auf: Sie modifizieren so die innere Oberfläche, ohne die typischen Aerogel-Eigenschaften zu beeinflussen. Der Prozeß ist ähnlich der in Abschnitt 2.1.2 erwähnten Bildung von Core-shell-Strukturen bei der Herstellung von Mehrkomponenten-Oxid-Aerogelen. Hüsing et al. konnten diese Art des Netzwerkaufbaus mit Hilfe der Raman-Spektroskopie belegen. Aus den Spektren geht klar hervor, daß Si(OR)₄ mit einem deutlichen zeitlichen Vorsprung hydrolysiert und kondensiert und erst viel später (Stunden bis Tage) die R'-Silane auf das dann vorhandene Netzwerk kondensieren.^[135, 136] Diese Ergebnisse werden durch NMR-spektroskopische Befunde bestätigt, die zudem an entsprechenden unter Säurekatalyse erhaltenen gemischten Sol-Gel-Systemen erwartungsgemäß inverse Trends aufzeigen.

Die Integration funktioneller organischer Reste in die Aerogel-Matrix stellt eine nochmalige Erweiterung des Anwendungsspektrums von SiO₂-Aerogelen dar, etwa in Richtung Katalyse oder Sensorik, da nunmehr auch die chemischen Eigenschaften variiert werden können.^[136-140] Abbildung 13 zeigt eine Auswahl der funktionellen organischen Gruppen, die bisher erfolgreich in Aerogele eingebaut wurden. Auch in diesen Fällen konnte in

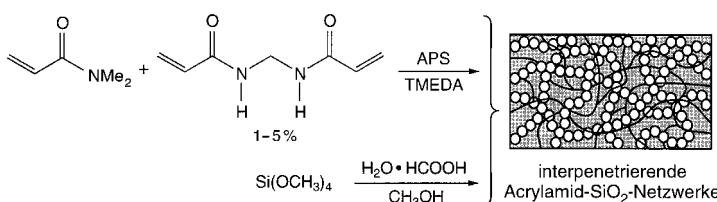


Abb. 12. Eine mit den Sol-Gel-Reaktionen simultan stattfindende Polymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid (in Gegenwart von *N,N'*-Methylenbisacrylamid) führt zur Bildung zweier interpenetrierender Netzwerke (anorganisch-organisch). APS = Ammoniumpersulfat (nach Lit.^[132]).

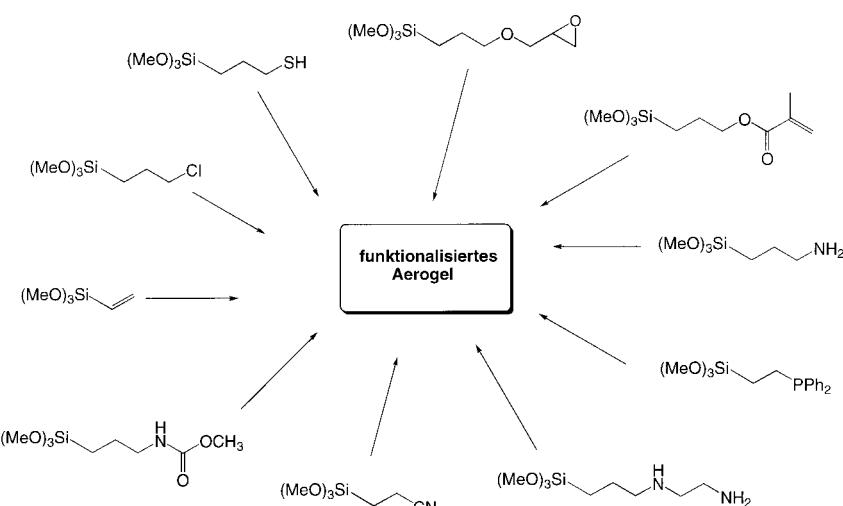


Abb. 13. Silanvorstufen mit organischen Substituenten, die für die Herstellung von funktionalierten SiO_2 -Aerogelen eingesetzt wurden.

den meisten Fällen ein zweistufiger Sol-Gel-Mechanismus festgestellt werden. Überraschenderweise werden Veränderungen der Aerogel-Struktur (Porosität, spezifische innere Oberfläche) durch die Funktionalisierung weniger durch die Art und die Eigenschaften der funktionellen Gruppe ausgelöst als vielmehr durch indirekte Einflüsse auf das gesamte Sol-Gel-System. Weil das Trialkoxysilan in der ersten Phase der Reaktion als Quasi-Lösungsmittel vorliegt, ist das Tetraalkoxysilan zum einen stärker verdünnt (was sich als Verringerung der Netzwerkdichte auswirkt), und zum anderen steht für seine Reaktionen eine größere Wasser- und Katalysatormenge zur Verfügung (was zu größeren Partikeln führt).^[140]

Ein anderer Ansatz hat zum Ziel, die Morphologie (Porogrößen, Oberflächen) der Aerogele nicht nur durch die Reaktionsbedingungen für den Sol-Gel-Prozeß, sondern bereits durch eine Verknüpfung der anorganischen Baugruppen in den Vorstufen maßzuschneidern.^[141] Dabei werden organische Gruppen variabler Länge (z.B. gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffketten oder Polyaryle) verwendet, die an beiden Enden mit $\text{Si}(\text{OR})_3$ -Gruppen substituiert sind. Beim Sol-Gel-Prozeß entsteht ein anorganisch-oxidisches Netzwerk, in dem die Kohlenwasserstoffketten die anorganischen Baugruppen verbrücken (Abb. 14).

Loy et al. setzten Vorstufen des Typs $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$ mit $n=2, 6, 8, 10, 14$ ohne Zusatz von $\text{Si}(\text{OR})_4$ sowohl unter basischen als auch sauren Bedingungen beim Sol-Gel-Prozeß ein. Sie zeigten, daß die Spacelänge n entscheidenden Einfluß auf die spätere Aerogel-Struktur hat.^[141] So sind Ethylen- und Hexamethylen-modifizierte Gele hochporös und weisen mit etwa $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ große spezifische Oberflächen auf. Mit zunehmender Länge des Spacers nimmt die spezifische Oberfläche ab, bis schließlich beim Tetradecylmethylene-modifizierten „Aerogel“ keine Porosität mehr gemessen werden kann und auch SEM-Aufnahmen eine deutlich andere Morphologie zeigen (inwieweit dieses Gel wirklich noch als Aerogel bezeichnet werden kann, soll hier nicht diskutiert werden – siehe Abschnitt 1).

2.3. Organische Aerogele

Eine interessante Alternative zu den anorganischen Aerogelen wurde ab 1987 von Pekala et al. entwickelt.^[142] Durch Polymerisation von multifunktionellen organischen Monomeren in verdünnter Lösung und anschließende überkritische Trocknung gelang es, rein organische Aerogele zu synthetisieren.^[143–145] Resorcin/Formaldehyd (RF) sowie Melamin/Formaldehyd (MF) waren die ersten Vorstufen-Mischungen für diese organische Sol-Gel-Chemie. Die Gelierung wurde durch Na_2CO_3 oder NaOH initiiert. Um den Vernetzungsgrad zu erhöhen und damit das Netzwerk zu stabilisieren, wurden die Gele anschließend noch einer verdünnten Säure ausgesetzt.

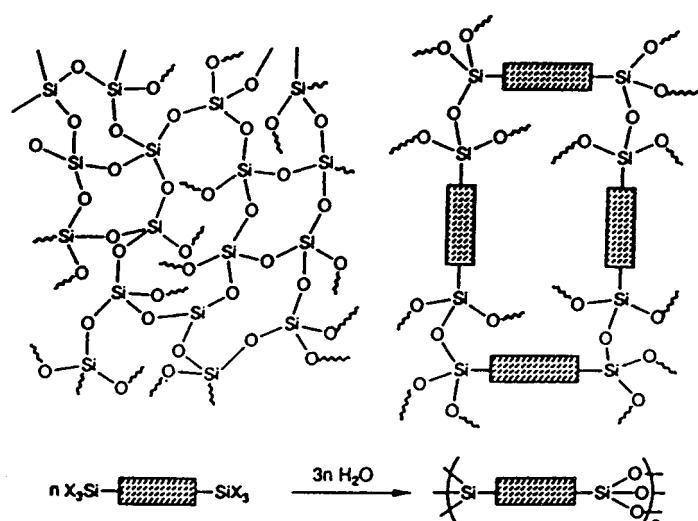
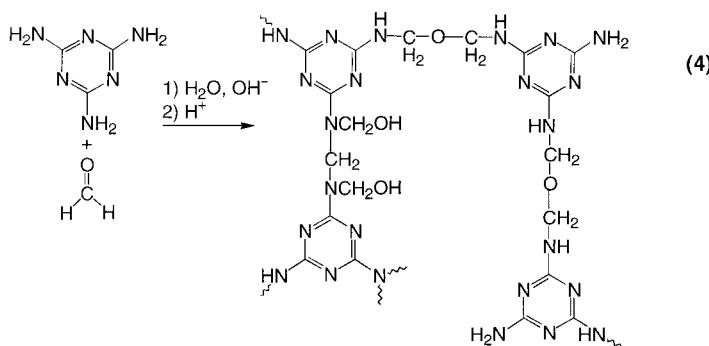


Abb. 14. Schematische Darstellung von Kieselgel (links) und anorganisch-organischen Hybrid-Silsesquioxanen (rechts) sowie deren Synthese (unten mit schematisch wiedergegebenen Arendiy-, Alkandiy- oder Alkindiy-Spacern) (genehmigter Nachdruck aus Lit.^[141]).

Resorcin ist ein trifunktionelles Monomer, das maximal drei Äquivalente Formaldehyd in einer elektrophilen aromatischen Substitution an den Benzolring binden kann. Diese Resorcin-Derivate kondensieren anschließend unter Bildung nanometergroßer Cluster, welche sich schließlich über ihre Oberflächengruppen (z.B. CH_2OH) quervernetzen. Für die Polymerisation von Melamin mit Formaldehyd können entweder die Monomere oder Melamin-Formaldehyd-Polymeren mit niedriger relativer Molekulmasse dienen, wobei vernetzte Polymere wie das in Gleichung (4) ausschnittweise gezeigt erhalten werden.^[146]

Aktuellere Entwicklungen bei organischen Aerogelen beruhen auf der Polymerisation von Furfural mit einem phenolischen Novolak-Harz (hergestellt durch Reaktion von Phenol mit Formaldehyd) zu den sogenannten PF-Gelen. Ein entscheidender Vorteil gegenüber der RF- oder MF-Poly-



merisation ist, daß hier in alkoholischer Lösung gearbeitet und somit ein aufwendiger Lösungsmittelwechsel vor der Trocknung vermieden werden kann.^[147]

Die wichtigsten Faktoren bei der Synthese rein organischer Gele sind die Katalysator-Konzentration und der pH-Wert der Lösung. Mit diesen Variablen lassen sich Struktur und Eigenschaften der organischen Gele, z.B. Dichte, spezifische Oberfläche oder Partikel- und Porengröße, gezielt beeinflussen.

Trotz der sich aus den unterschiedlichen Vorstufen zwangsläufig ergebenden strukturellen Unterschiede weisen alle organischen Aerogele gemeinsame Merkmale auf, wie eine durchgehende Porosität, kleine Porendurchmesser (≤ 50 nm), große spezifische Oberflächen ($400 - 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und eine feste Matrix, die aus verknüpften kolloidalen Partikeln oder polymeren Ketten von etwa 10 nm Durchmesser aufgebaut sein kann.

RF- und MF-Aerogele bestehen aus verknüpften kolloidalen Partikeln, die während des Sol-Gel-Prozesses gebildet werden. Dabei ist die Größe und Zahl der Cluster stark abhängig vom Resorcin/Katalysator-Verhältnis (R/C). Typische Werte für R/C liegen im Bereich von 50 bis 300. Hohe Katalysatorkonzentrationen (z.B. R/C 50) führen zu Partikeln mit Durchmessern von 3–5 nm, die über breite Teilchenhälse verknüpft sind (polymere Gele). Erhöht man den Wert für R/C, so vergrößert sich der Partikeldurchmesser bis auf 11–14 nm, und die Verknüpfung erfolgt perlenkettenartig (kolloidale Gele). Die Struktur von MF-Gele wurde von Ruben und Pekala mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.^[146] In Tabelle 9 sind repräsentative Daten für organische Aerogele aufgeführt.

Pekala und Schaefer versuchten, die für anorganische Gele entwickelten kinetischen Modelle des Netzwerkwachstums auf organische RF-Aerogele zu übertragen.^[148] SAXS-Experimente ergaben für diese Gele jedoch keinen fraktalen Charakter. Phasentrennung im Nanometerbereich, die durch Quervernetzung sowohl ausgelöst als auch limitiert wird, wurde deswegen als alternative Erklärung für den Netzwerk-aufbau herangezogen.^[3]

Tabelle 9. Einige typische Strukturdaten und Eigenschaften organischer Aerogele.

Parameter	RF-Aerogel	MF-Aerogel	PF-Aerogel ^[147]
Dichte [g cm^{-3}]	0.03–0.06	0.10–0.80	0.10–0.25
spezifische Oberfläche [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	350–900	875–1025	385
Porengröße [nm]	≤ 50	≤ 50	
Partikelmorphologie [nm]	3–20	2–10	unregelmäßige Form, ca. 10 nm
Verwendung	Vorstufe für Kohlenstoff-Aerogele	–	Vorstufe für Kohlenstoff-Aerogele
Farbe	dunkelrot, transparent	farblos, transparent	dunkelbraun

3. Trocknungsverfahren

Das Verdampfen der Flüssigkeit aus einem nassen Gel ist ein äußerst komplexer Vorgang, bei dem man mehrere Stadien unterscheiden kann. Beginnt man einem Gel die Flüssigkeit zu entziehen, dann schrumpft es zunächst um das gleiche Volumen, das die verdampfte Flüssigkeit vorher eingenommen hat. Flüssigkeit strömt aus dem Innern des Gelkörpers an dessen Oberfläche nach. Wenn das Gelnetzwerk nachgiebig ist (dies ist bei Gelen aus Alkoxiden der Fall), verformt es sich (Abb. 15).

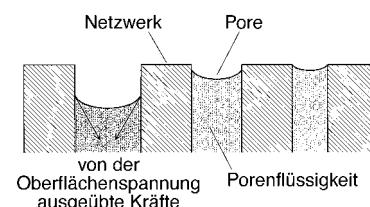


Abb. 15. Darstellung der kontraktiven Oberflächenkräfte während einer Trocknung in Poren unterschiedlicher Größe. Bei gleichem Druck ist die Krümmung der Menisken in den Poren gleich. Aus diesem Grund entleeren sich größere Poren zuerst (nach Lit.^[7]).

Wegen dieser Schrumpfung kommen sich OH-Gruppen auf der inneren Oberfläche räumlich nahe und können miteinander reagieren. So werden beispielsweise im Fall eines SiO_2 -Gels neue Siloxanbrücken gebildet. Mit fortschreitender Trocknung wird das Netzwerk immer steifer, und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nimmt wegen der kleiner werdenden Porenradien zu. Die zweite Stufe beginnt, wenn die Oberflächenspannung die Festigkeit des Netzwerks nicht mehr überwinden kann und der Gelkörper zu steif wird, um weiter schrumpfen zu können. Dieser Zeitpunkt wird auch als „kritischer Punkt“ bezeichnet.^[149] In diesem Stadium wird die Spannung im Gel so stark, daß die Wahrscheinlichkeit der Rißbildung am höchsten ist. In der zweiten Phase der Trocknung zieht sich die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche in das Innere des Gelkörpers zurück. Trotzdem bleibt ein kontinuierlicher Flüssigkeitsfilm an den Porenwandungen erhalten, d.h., die meiste Flüssigkeit verdampft immer noch von der äußeren Oberfläche des Gelkörpers. In der dritten Phase der Trocknung reißt dieser Film. Es ist schließlich nur noch in isolierten Poren Flüssigkeit vorhanden, die das Netzwerk einzig durch Diffusion über die Gasphase verlassen kann.^[7, 150]

Für das Kollabieren des Netzwerks spielen zwei Vorgänge eine Rolle: Zum einen entsteht durch das langsamere Schrumpfen des Netzwerks im Innern des Gelkörpers ein Druckgradient, der zu Rissen führt. Zum anderen werden

große Poren beim Trocknen schneller entleert als kleine, d.h., wenn Poren mit unterschiedlichem Radius vorliegen, sinkt der Meniskus in den großen Poren schneller (siehe Abb. 15). Dadurch wird die Wandung zwischen unterschiedlich großen Poren einer ungleichen Spannung ausgesetzt und bricht. Die Parameter, die diese Kapillarkräfte beeinflussen, sind sehr genau untersucht, und es wurden Strategien entwickelt, Rißbildung zu vermeiden. So sind unter anderem die Porengröße (große Poren sind vorteilhaft, da die Kapillarspannung umgekehrt proportional zum Porenradius ist),^[151, 152] die Alterung (Festigkeit des Netzwerks wird erhöht) und der Zusatz von Tensiden (Reduktion der Grenzflächenenergie führt zur Abnahme der Kapillarkräfte), organischen Templatoren oder DCCAs (drying control chemical additives) wichtige Optionen.^[153–157] Durch genaue Einstellung dieser Parameter ist es möglich, rissfreie, aber stark geschrumpfte Xerogele herzustellen.

Dies ist für die Herstellung von Aerogelen aber nicht ausreichend; es muß vielmehr ein Weg gefunden werden, die Porenstruktur der nassen Gele zu erhalten, also auch die Schrumpfung zu vermeiden. Möglichkeiten, die oben genannten Vorgänge bei der Trocknung und damit das Auftreten von Kapillarkräften zu vermeiden, sollen in den nächsten Abschnitten vorgestellt werden.

3.1. Die „überkritische Trocknung“

Dabei wird das Lösungsmittel in den überkritischen Zustand übergeführt und so das Auftreten von Flüssigkeit/Gas-Grenzflächen in den Poren während der Trocknung vermieden. Für die überkritische Trocknung wird das nasse Gel in einen Autoklaven plaziert und mit zusätzlichem Lösungsmittel bedeckt. Damit wird zum einen das Austrocknen der Proben verhindert (was zur Rißbildung führen würde) und zum anderen das kritische Volumen V_c erreicht. Nach Verschließen des Druckbehälters wird die Temperatur langsam erhöht, wodurch der Druck ansteigt (Weg A in Abb. 16). Sowohl die Temperatur als auch der Druck werden

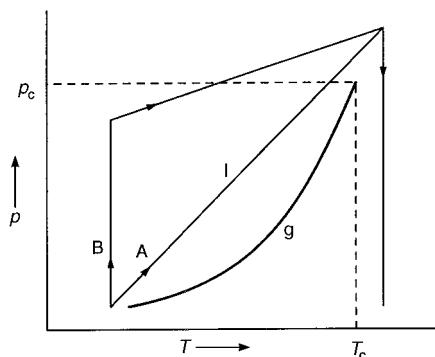


Abb. 16. Schematische Darstellung des Prinzips der überkritischen Trocknung. Am kritischen Punkt (T_c, p_c) sind die Dichten der Flüssigkeit (l) und des Gases (g) dieselben. Die überkritische Trocknung kann wahlweise auf Weg A oder B durchgeführt werden.

auf Werte über dem kritischen Punkt des entsprechenden Lösungsmittels (T_c, p_c) eingestellt und dort eine gewisse Zeit gehalten. Dadurch wird sichergestellt, daß der Autoklav

vollständig mit dem überkritischen Fluid gefüllt ist. Anschließend kann das Fluid bei konstanter Temperatur langsam abgelassen werden, wobei der Druck sinkt. Wenn der Umgebungsdruck erreicht ist, wird der Behälter wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und schließlich geöffnet. Häufig wird die Trocknung auch so durchgeführt, daß der Druckbehälter unter einem Stickstoffvordruck gesetzt wird, um ein Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern (Weg B in Abb. 16).^[158] Die Phasengrenze zwischen der Flüssigkeit und dem Gas darf im Verlauf der Trocknung nicht überschritten werden.

Prinzipiell können verschiedenste organische Lösungsmittel zur Trocknung verwendet werden. In Tabelle 10 sind die

Tabelle 10. Kritische Konstanten für einige Lösungsmittel.

Lösungsmittel	T_c [°C]	p_c [Mpa]	V_c [cm ³ mol ⁻¹]
Methanol	240	7.9	118
Ethanol	243	6.3	167
Aceton	235	4.7	209
2-Propanol	235	4.7	
H ₂ O	374	22.1	56
CO ₂	31	7.3	94
N ₂ O	37	7.3	97

kritischen Konstanten der gängigsten Trocknungsmedien aufgeführt. Je nach T_c unterscheidet man dabei zwischen „hot“ (organische Lösungsmittel) und „cold“ (CO₂) überkritischer Trocknung.

3.1.1. Trocknung in organischen Lösungsmitteln („hot“)

Dabei wird die Porenflüssigkeit als überkritisches Medium gewählt, bei der es sich aufgrund der Herstellungsbedingungen üblicherweise um Alkohole oder Aceton handelt. Man benötigt etwa 250 °C und 5–8 MPa, um das Lösungsmittel in den überkritischen Zustand zu überführen. Diese hohen Temperaturen, kombiniert mit dem hohen Druck und der Entzündlichkeit dieser Lösungsmittel, sind nicht unproblematisch. In einer Pilotanlage in Lund/Schweden mit einem 3000-L-Autoklaven zur Herstellung von 60 × 60 cm² großen Aerogel-Platten kam es im August 1984 zu einem Versagen der Hauptdichtung des Autoklaven. Mehr als 1000 L Methanol traten aus, und in einer großen Explosion wurde das gesamte Gebäude zerstört.^[159]

Zu den Risiken, die mit der Durchführung der überkritischen Trocknung in organischen Medien verbunden sind, kommt als weiteres Problem, daß wegen der hohen Temperaturen Umordnungsreaktionen im Gelnetzwerk sehr wahrscheinlich sind. So kann es in SiO₂-Aerogelen durch Umwandlung von Si-OH- in Si-OR-Gruppen zur Modifizierung der Oberfläche kommen, oder Vorgänge, wie sie bei der Alterung und Reifung von Gelen auftreten, laufen beschleunigt ab. Dadurch werden kleine Poren aufgefüllt und Teilchenhälse verstärkt. Als Folge davon haben die entstehenden Aerogele eine kleine spezifische Oberfläche, eine enge Porenradienverteilung (Eliminierung von Mikroporositäten) und ein steifes Netzwerk.^[160–163] Aerogele mit organischen Substituenten sind gegen die hohen Temperaturen besonders

empfindlich, wobei im Verlauf der Trocknung vor allem funktionelle organische Einheiten zerstört werden können.^[164] In Mehrkomponentengelen kann es zu Phasentrennung, Verlust der Stöchiometrie ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ ^[165]) oder Kristallisation ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ^[166]) kommen.^[1e, 167]

3.1.2. Trocknung mit CO_2 („cold“)

Eine Alternative zur Trocknung in organischen Lösungsmitteln ist die Verwendung von flüssigem Kohlendioxid.^[168–170] Diese Methode, die für elektronenmikroskopische Arbeiten von Biologen entwickelt wurde,^[171] hat den Vorteil einer sehr niedrigen kritischen Temperatur bei nicht zu hohem kritischem Druck, ist allerdings mit einem zeitaufwendigen Lösungsmittelaustausch verbunden. Die für den Austausch der ursprünglichen Porenflüssigkeit gegen flüssiges CO_2 benötigte Zeit wird durch die Diffusion des Kohlendioxids in das Gel bestimmt und ist damit abhängig von den Dimensionen des Gelkörpers. Eine weitere Randbedingung ist die Mischbarkeit der Porenflüssigkeit mit dem Kohlendioxid. Wasser und CO_2 sind beispielsweise nicht mischbar; hier ist dann ein zwischengeschalteter Lösungsmitteltausch (Wasser gegen z.B. Aceton) notwendig.^[107]

Strukturelle Veränderungen, wie sie bei der überkritischen Trocknung mit Alkoholen auftreten, sind bei der Trocknung mit CO_2 sehr viel weniger ausgeprägt – so läßt sich der Netzwerkaufbau des nassen Gels weitgehend unverändert konservieren.

Eine Variante dieser Methode und deren Anwendung in einer kontinuierlichen Anlage, bei der das CO_2 im Kreis geführt wird, wurde von van Bommel et al. beschrieben.^[172, 173] Das Aufheizen und Abkühlen des Autoklaven wird vermieden, indem das Lösungsmittel durch bereits überkritisches CO_2 ersetzt wird.

Brodsky und Ko konnten zeigen, daß durch Variation der Temperatur oberhalb von T_c während der überkritischen Trocknung mit CO_2 gezielte strukturelle Veränderungen an $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -, ZrO_2 - und Nb_2O_5 -Aerogelen ausgelöst werden können. So läßt sich das Verhältnis kristalliner zu amorpher Bereiche steuern, was für katalytische Anwendungen wichtig ist.^[174]

3.2. Gefriertrocknung

Eine andere Möglichkeit, während der Trocknung Phasengrenzen zwischen einer Flüssigkeit und einer Gasphase zu vermeiden, ist die Gefriertrocknung. Dazu wird die Porenflüssigkeit eingefroren und anschließend im Vakuum sublimiert.

Es gab einige Versuche, diese Methode zur Herstellung von Aerogelen zu verwenden.^[175–177] Allerdings ist es notwendig, die Alterungszeiten zu verlängern, um das Gelnetzwerk zu stabilisieren, das Lösungsmittel muß gegen eines mit einem niedrigen Expansionskoeffizienten und einem hohen Sublimationsdruck ausgetauscht werden, und durch die Zugabe von Salzen sollen niedrigere Gefriertemperaturen erzielt werden. Ein weiterer Nachteil ist, daß durch Kristallisation des in den Poren befindlichen Lösungsmittels das Gelnetzwerk zerstört wird und deshalb die entstehenden Kryogele nur in Pulverform anfallen.

3.3. Die „unterkritische Trocknung“

Um Aerogele auch für kommerzielle Anwendungen im größeren Maßstab interessant zu machen, ist es notwendig, den kostenintensivsten und risikoreichsten Schritt in der Herstellung – die überkritische Trocknung – zu umgehen. Dementsprechend ist das Interesse an Möglichkeiten, die Porenflüssigkeit in den Gelen auf andere Weise gegen Luft auszutauschen, sehr groß. Mit Blick auf die in den Abschnitten 3.1 und 3.2 skizzierten Vorgänge während einer Trocknung erscheint allerdings schon das Vorhaben als Widerspruch in sich.

Die Kapillarkräfte, die durch den Meniskus der Porenflüssigkeit ausgeübt werden, und die Druckgradienten durch die starke Schrumpfung des Netzwerks sind die Hauptursachen für das Kollabieren der filigranen Struktur (siehe Abschnitt 3). Will man daher Aerogele unter üblichen Bedingungen trocknen (wofür sich der Ausdruck „unterkritische Trocknung“ eingebürgert hat), muß man entweder das Netzwerk stärken, um ein Kollabieren (irreversibles Schrumpfen) zu verhindern, und/oder durch gezielte Modifizierung der inneren Oberfläche und Variation der Lösungsmittel den Randwinkel zwischen dem Meniskus der Porenflüssigkeit und den Porenwandungen so beeinflussen, daß die Kapillarkräfte minimiert werden.

Smith, Brinker und Deshpande beschrieben 1992 die erste Synthese von SiO_2 -Aerogelen mit Trocknung unter konventionellen Bedingungen.^[178] Ihr Verfahren beruht auf einer Reihe von Lösungsmittel-Austauschprozessen und einer Modifizierung der inneren Oberfläche.^[179] Das Wasser/Alkohol-Gemisch in den Poren des Gels wird zunächst gegen ein wasserfreies Lösungsmittel ausgetauscht, und die Si–OH-Gruppen auf der Oberfläche werden silyliert, z.B. mit Chlortrimethylsilan. Damit wird die Reaktivität der Oberfläche des Gels unter gleichzeitiger Hydrophobierung verringert. Nach einem erneuten Lösungsmittelaustausch beginnt der eigentliche Trocknungsprozeß. Beim Verdampfen des Lösungsmittels aus den Poren kommt es, wie erwartet, zu einer starken Schrumpfung des Gels. Da jetzt allerdings wegen des Silylierungsschrittes keine irreversible Verengung der Poren durch Ausbildung von Si–O–Si-Bindungen erfolgen kann, dehnt sich das Gel nach Erreichen des kritischen Punkts fast wieder auf die ursprüngliche Größe aus. Dies wird als „Springback-Effekt“ bezeichnet. Eine der Voraussetzungen für dieses Verfahren ist die Stärkung des Netzwerks durch genaue Kontrolle der Alterungsbedingungen. Das Netzwerk des modifizierten Gels muß stabil genug sein, um eine reversible Schrumpfung auf 28 % des Originalvolumens hinzunehmen!^[180]

Einarsrud et al. erzielten mit einer etwas anderen Methode ähnlich gute Ergebnisse:^[181, 182] Durch Alterung der nassen Gele in einer Lösung von Tetraalkoxysilanen in wäßrigen Alkoholen erhöhten sie die Stärke und Steifheit des Netzwerks drastisch und konnten so die Schrumpfung während der Trocknung vollständig vermeiden. Die beim Alterungsschritt zugegebenen Monomere kondensieren bevorzugt in den kleinsten Poren und an den Teilchenhälsen. Damit geht die Mikroporosität dieser Gele verloren. Wegen des steiferen Netzwerks lassen sie sich ebenfalls unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20–180 °C trocknen.

Die Herstellung von Aerogelen durch unterkritische Trocknung steckt noch in den Anfängen, ist aber zur Zeit ein hochaktuelles Gebiet, auf das sich viele Forschungsaktivitäten konzentrieren. Insbesondere da nun Firmen wie Hoechst in Deutschland und Nanopore in den USA dieses von Smith et al. entwickelte Verfahren der unterkritischen Trocknung aufgegriffen haben, steht ein technisch wesentlich vereinfachtes und damit kostengünstigeres Herstellungsverfahren zur Verfügung, das eine industrielle Anwendung von Aerogelen auch wirtschaftlich interessant macht.^[183]

4. Nachträgliche Modifizierung von Aerogelen oder: Gibt es noch Chemie nach dem kritischen Punkt?

Auch nach dem Trocknungsschritt sind noch chemische Modifizierungen möglich. Dieser Abschnitt soll einige Möglichkeiten aufzeigen, die besonders im Hinblick auf spezielle Anwendungen von Aerogelen eine Verbesserung oder Veränderung ihres Eigenschaftsprofils bewirken können. Die Beispiele zeigen, daß hier ein weiterer Ansatz für eine chemische Modifizierung von Aerogelen besteht, der aber bisher ebenfalls alles andere als erschöpfend genutzt wurde.

Die nachträgliche Dotierung von Aerogelen als Wirtmatrix mit aktiven Komponenten erscheint wegen der hohen Porosität der Aerogele attraktiv. Allerdings ist die Nachbehandlung mit einer flüssigen Phase schwierig, da dabei wieder nasse Gele entstehen. Es wurde bereits in Abschnitt 2.1.2 ausgeführt, daß man Metalle in Aerogele einbringen kann, indem man diese mit einem geeigneten Metallsalz imprägniert. Um das Aerogel-Netzwerk nicht zu zerstören, muß das Metallsalz in einem Alkohol gelöst eingebracht und das Lösungsmittel in einer erneuten überkritischen Trocknung wieder entfernt werden.^[122]

Eine zweite, allgemeiner anwendbare Möglichkeit zur nachträglichen Modifizierung von Aerogelen ist die Umsetzung mit gasförmigen Verbindungen. Frühe Versuche wurden mit gasförmigem Dichlordimethylsilan oder anderen Silylierungsreagentien durchgeführt, um die reaktiven Silanolgruppen auf der Oberfläche des Netzwerks zu entfernen und so das Aerogel permanent zu hydrophobieren.^[184] Dafür gibt es mittlerweile bessere Möglichkeiten. Die Dotierung von Aerogelen mit aus der Gasphase abscheidbaren Verbindungen erweist sich aber zunehmend als attraktiv. Sogar bei Monolithen kann eine gleichmäßige Verteilung erzielt werden.

Hunt et al. beschäftigten sich intensiv mit der Umsetzung von Aerogelen mit gasförmigen Reaktanten und bezeichneten diese Methode als CVI (Chemical Vapor Infiltration). Dabei stand zunächst im Vordergrund, durch Einlagerung von Kohlenstoff eine Verbesserung der thermischen Eigenschaften von Aerogelen zu erreichen (siehe Abschnitt 5.2).^[185–187] Die Aerogele wurden dazu mit Acetylen, Methan, Propan, Xylol oder Furfurylalkohol in einem Inertgasstrom bei hohen Temperaturen umgesetzt. Die zur Pyrolyse notwendigen Temperaturen sind abhängig vom Gas und liegen zwischen 350 und 850 °C. Die Aerogele begünstigen die thermische Zersetzung der organischen Verbindungen sehr

stark. Kohlenstoff scheidet sich in graphitischer Form auf der inneren Oberfläche der Aerogele ab. Es konnten sogar Kohlenstoff-Fasern, -Ringe und -Röhren im Nanometerbereich nachgewiesen werden.

Die CVI-Methode scheint relativ breit anwendbar zu sein. Ihr Potential wird in Reaktionen deutlich, in denen durch chemische, thermische oder photolytische Nachbehandlung neue Produkte entstehen. Durch Zersetzung von gasförmigen Silanen wie SiH₄ oder HSiCl₃ in SiO₂-Aerogelen gelang es Cao et al., SiO₂/Si-Nanoverbundstoffe herzustellen, die bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Photolumineszenz zeigten.^[188] Entsprechende Versuche mit Ferrocen führten zur Abscheidung von Eisenpartikeln in der Aerogel-Matrix und zu interessanten magnetischen Eigenschaften.^[188] Durch Umsetzung von SiO₂-Aerogelen mit [W(CO)₆], thermische Zersetzung der Carbonylmetallspezies im Aerogel zu metallischem Wolfram und Behandlung der metalldotierten Aerogele mit Ammoniak oder Schwefel wurden WN- bzw. WS₂-Partikel in Aerogelen erzeugt. In Analogie dazu wurden SiO₂-Aerogele gasförmigem [Fe(CO)₅] ausgesetzt, wobei sich in einer oxidierenden Atmosphäre amorphe Eisenoxid/SiO₂-Aerogele bildeten, die in Folgereaktionen umgesetzt werden konnten, z. B. mit zusätzlichem [Fe(CO)₅] zu Fe₃O₄/SiO₂- oder mit Schwefelwasserstoff zu Fe₉S₁₀/SiO₂-Aerogelen.^[189] Organische Verbindungen können ebenfalls über die Gasphase in das Netzwerk eingesublimiert werden, wie am Beispiel eines Porphyrinderivats gezeigt wurde.^[190]

Neben der Behandlung von Aerogelen mit gasförmigen Verbindungen ist die Pyrolyse von organischen Gruppen, die Bestandteil des Aerogels sind, eine Möglichkeit, Aerogele nachträglich zu modifizieren. Schwertfeger et al. pyrolysierten die organischen Gruppen anorganisch-organischer Hybrid-Aerogele (siehe Abschnitt 2.2) und konnten so das Aerogel-Netzwerk mit Kohlenstoff-Nanostrukturen beschichten.^[186a]

Die größte Bedeutung haben Pyrolysereaktionen für die Herstellung von Kohlenstoff-Aerogelen. Diese sind von ganz besonderem Interesse, da sie die ersten elektrisch leitenden Aerogele sind.^[191] Sie lassen sich durch Pyrolyse aus Resorcin/Formaldehyd- oder Phenol/Furfural-Aerogelen in einer inten-ten Atmosphäre herstellen (1050 °C/N₂). Ihre Struktur und Morphologie entspricht im wesentlichen der ihrer Vorstufen, d. h., es gibt kolloidale und polymere Gele (Tabelle 11). Die

Tabelle 11. Typische Strukturdaten von Kohlenstoff-Aerogelen.

Skelettdichte [g cm ⁻³]	2.06
Dichte [g cm ⁻³]	0.05–0.80
spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]	600–800
Porengröße [nm]	< 50
Partikelmorphologie [nm]	3–20, amorph
Aussehen	schwarz, opak

kolloidalen Gele bestehen aus runden Partikeln mit Durchmessern von 12–15 nm und sind lose mit bänderartigen graphitischen Einheiten verknüpft. Die polymeren Gele sind durch kleinere, durch breite Teilchenhälse verbundene Partikel (7–9 nm) charakterisiert. Zwei Faktoren beeinflussen die Eigenschaften von Kohlenstoff-Aerogelen wesentlich: das

Vorstufen/Katalysator-Verhältnis bei der Herstellung der organischen Gele und die Pyrolysetemperatur.

5. Eigenschaften und Anwendungen

SiO_2 -Aerogele sind zur Zeit sicherlich die Aerogele mit dem höchsten Anwendungspotential. Sie sind nicht nur bezüglich Herstellung, Struktur und Eigenschaften mit Abstand am besten untersucht, sondern auch kostengünstiger als andere Aerogele herzustellen (billigere Vorstufen). Es gibt bereits kommerzielle Anwendungen. In den letzten Jahren schritt die Entwicklung des Sol-Gel-Prozesses auch im Bereich nichtsilicatischer Materialien stürmisch voran. Als Folge davon wird die Variationsbreite bei Aerogelen ebenfalls immer größer. Besonders bei der Suche nach neuen Katalysatoren spielen nichtsilicatische Aerogele (siehe Abschnitt 2.1.2) eine zunehmend wichtigere Rolle. Bei organischen Aerogelen wiederum eröffnen hauptsächlich ihre Pyrolyseprodukte – Kohlenstoff-Aerogele – interessante neue Anwendungen.

Da der Schwerpunkt dieser Übersicht die Chemie von Aerogelen ist, soll im folgenden nur ein Abriß der Eigenschaften und der daraus resultierenden Anwendungen gegeben werden. Für ausführlichere Informationen wird auf mehr physikalisch orientierte Übersichtsartikel verwiesen.^[1]

5.1. Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von SiO_2 -Aerogelen und davon abgeleiteten anorganisch-organischen Hybrid-Aerogelen variieren in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen zwischen durchsichtig und lichtdurchlässig. Das bedeutet, daß die strukturbildenden Einheiten kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts sind. Durch Inhomogenitäten des Netzwerks im Nanometerbereich kommt es allerdings zu Rayleigh-Streuung, welche die Aerogele im Durchlicht gelb und vor einem dunklen Hintergrund blau erscheinen läßt (siehe Seite 22). Der Anteil der Rayleigh-Streuung hängt dabei direkt mit der Homogenität des Gelnetzwerks im Nanometerbereich zusammen. Betrachtet man Gegenstände durch eine Aerogel-Scheibe, fällt zusätzlich ein leicht verschwommenes Aussehen dieser Objekte auf. Für dieses Phänomen können Inhomogenitäten im Mikrometerbereich auf der äußeren Oberfläche des Aerogel-Körpers verantwortlich gemacht werden.^[192]

Im Hinblick auf Anwendungen von SiO_2 -Aerogelen in Cerenkov-Detektoren (siehe unten) oder in der transparenten Wärmedämmung (TWD), bei denen eine möglichst hohe Transparenz erforderlich ist, gab es zahlreiche Versuche, die optischen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen. Dabei standen anfänglich mehr physikalische Lösungsansätze im Vordergrund, wie Untersuchungen zum Einfluß des Trocknungsprozesses, des an Si-OH-Gruppen adsorbierten Wassers oder adsorbiert organischer Komponenten. So konnte festgestellt werden, daß die überkritische Trocknung mit CO_2 transparentere Materialien ergibt als die Trocknung in organischen Fluiden.^[169, 193] Ausheizen der Aerogele führt

wegen der Desorption von Wasser und des Verbrennens von organischen Komponenten ebenfalls zu einer Verbesserung der Transparenz.^[1d, 194]

Diese Bemühungen zäumen aber das Pferd vom Schwanz her auf. Da Streuphänomene, verursacht durch Inhomogenitäten im Netzwerk, der Grund für eine schlechtere Transparenz sind, scheint es logischer, durch Optimierung der Sol-Gel-Parameter die Transparenz ursächlich zu beeinflussen.^[195, 196]

Russo und Hunt versuchten, die Streuung in SiO_2 -Aerogelen zu quantifizieren. Dazu wurden die Aerogele unter einer Reihe von Bedingungen aus TMOS oder TEOS hergestellt, um die optimalen Ausgangszusammensetzungen und Gelierungsbedingungen zu finden.^[196] Sie konnten zeigen, daß die Transparenz durch Verringerung der Wasserkonzentration und Erniedrigung der Reaktionstemperatur verbessert werden kann. Außerdem ist eine Basenkatalyse zu favorisieren, und aus TMOS hergestellte Gele zeigen eine ungefähr neunfach geringere Streuung als die aus TEOS erhaltenen. Einschränkend muß allerdings gesagt werden, daß es sich hier nicht notwendigerweise um generelle Trends handelt, sondern um spezifische Aussagen über die in der Untersuchung verwendeten Systeme. Die Korrelation der Streulichtmessungen mit den Ergebnissen anderer Strukturuntersuchungen (N_2 -Sorption nach Brunauer, Emmett und Teller) gelang nicht.

Emmerling et al. untersuchten die pH-Abhängigkeit der Transparenz von Gelen auf TMOS-Basis. Sie zeigten, daß es zwei deutliche Extinktionsminima (hohe Transparenz) für die pH-Werte 1 und 13 gibt. Aus der Korrelation dieser Ergebnisse mit SAXS-Messungen schlossen sie, daß für eine hohe optische Qualität der Partikelradius klein gehalten werden muß. Interessanterweise konnte in diesem Fall die Transparenz verbessert werden, wenn Hydrolyse und Kondensation mit einer überstöchiometrischen Menge an Wasser erfolgten.^[197, 198] In weiterführenden Arbeiten verglich die gleiche Gruppe die Transparenzen von einstufig aus TMOS hergestellten SiO_2 -Aerogelen, Gelen aus Wasserglas und Gelen aus der Zweistufensynthese mit dem nanostrukturellen Aufbau der Netzwerke (SAXS, Ultra(U)-SAXS). Aerogele aus Wasserglas zeigen die niedrigste Transparenz, zum einen wegen der großen Partikel und zum anderen wegen der Anwesenheit von Natriumionen. Die zweistufig hergestellten Gele waren deutlich transparenter als die einstufig erhaltenen, wofür die Bildung von kleinen Clustern durch die Säurekatalyse im ersten Schritt verantwortlich ist.^[197]

Letztere Ergebnisse wurden von Cao und Hunt bestätigt.^[199] Auch sie zeigten, daß über den Zweistufenprozeß (saurer Hydrolyse mit anschließender basisch katalysierter Kondensation) synthetisierte Aerogele transparenter sind als die entsprechenden einstufig (sauer oder basisch katalysiert) hergestellten.

Cerenkov-Detektoren

Cerenkov-Strahlung wird von geladenen Teilchen wie Pionen, Myonen oder Protonen ausgesandt, wenn sie sich in einem Medium schneller bewegen als Licht. Dabei entsteht eine kegelförmige elektromagnetische Stoßwelle, aus der Licht

emittiert wird. Aus dem Öffnungswinkel des Kegels kann man auf die Geschwindigkeit der Teilchen schließen. Da die Lichtgeschwindigkeit vom Brechungsindex des Mediums abhängt, wurde nach Medien mit unterschiedlichen Brechungsindices gesucht. SiO_2 -Aerogele liegen mit Brechungsindices von 1.007 bis 1.24 in einem Bereich, der weder von den früher verwendeten komprimierten Gasen noch von Flüssigkeiten abgedeckt wird. Da Aerogele als feste Materialien zudem eine einfachere Konstruktion der Detektoren erlauben, sind sie geradezu ideale Materialien für diese Anwendung.^[200, 201] Inzwischen sind sie in mehreren Čerenkov-Detektoren installiert. Beeindruckend sind die Mengen an Aerogel-Blöcken, die für diese Anwendung produziert wurden. So wurden für ein Experiment am CERN in Genf 1000 Liter SiO_2 -Aerogel von Henning hergestellt, und Poeltz et al. statteten einen Detektor (TASSO) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg mit 1700 Liter SiO_2 -Aerogel aus.^[16a]

5.2. Wärmeleitfähigkeit

Aerogele haben eine außergewöhnlich niedrige Wärmeleitfähigkeit. Diese setzt sich aus drei Komponenten zusammen: dem Wärmetransport über die Gasphase, dem über die feste Phase und dem durch Strahlung. Abbildung 17 zeigt

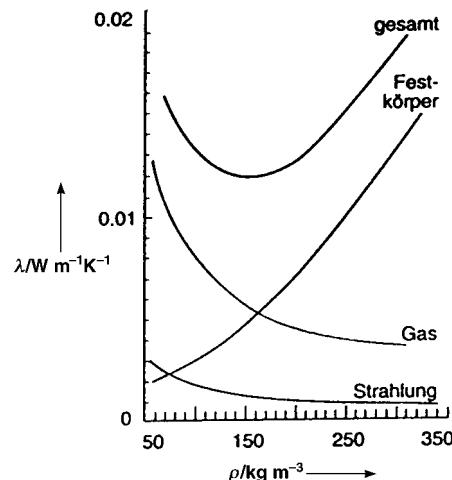


Abb. 17. Zusammensetzung der Wärmeleitfähigkeit von Aerogelen: Gas-, Festkörper- und Strahlungswärmeleitfähigkeit λ in Abhängigkeit von der Bulkdichte ρ des Materials (genehmigter Nachdruck aus Lit.^[200]).

schematisch die Beiträge dieser Komponenten in Abhängigkeit von der Bulkdichte. Es wird deutlich, daß die Festkörperwärmeleitfähigkeit mit zunehmender Dichte ansteigt, während für den Gas- und den Strahlungstransport das Umgekehrte gilt. Das Minimum für die Gesamtwärmeleitfähigkeit liegt etwa bei einer Dichte von 0.150 g cm^{-3} .^[200] Der Wärmetransport über die Gasphase kann durch Evakuieren des Systems verhindert werden. So zeigt ein evakuiertes SiO_2 -Aerogel bei einer Temperatur von etwa 300 K eine Wärmeleitfähigkeit von nur $0.010 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, im Unterschied zu

$0.020 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ an Luft.^[202] Daß diese geringe Wärmeleitfähigkeit keine spezielle Eigenschaft von SiO_2 -Aerogelen ist, zeigen Messungen an organischen RF-Aerogelen, bei denen Wärmeleitfähigkeiten bis herab zu $0.012 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ im nicht evakuierten Zustand gemessen wurden.^[203]

Eine weitere Möglichkeit, die Wärmeleitfähigkeit von SiO_2 -Aerogelen zu verringern, ist, den Wärmetransport durch Strahlung zu reduzieren. Dies ist hauptsächlich bei höheren Temperaturen wichtig, da sich dann das Strahlungsmaximum in einem Wellenlängenbereich befindet, in dem SiO_2 nicht ausreichend absorbiert (3–5 μm). Eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bei diesen Temperaturen ist durch Dotieren der Aerogele mit im Infrarotbereich schlecht durchlässigen („trübenden“) Substanzen, z. B. Ruß oder TiO_2 , möglich. Diese können in feinverteilter Form bereits während des Sol-Gel-Prozesses der Vorstufen-Lösung oder dem Sol zugesetzt werden.^[203] Eine weitere Möglichkeit ist die Erzeugung von Kohlenstoff im Aerogel durch Pyrolyse organischer Gase oder kovalent gebundener organischer Gruppen von Hybrid-Aerogelen (siehe Abschnitt 4). Letztere Methode führt zu einer besonders effizienten Verringerung der Wärmeleitfähigkeit ($0.012 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in Luft bei 300 K), da das Aerogel-Skelett teilweise mit nm-großen Kohlenstoffstrukturen bedeckt wird.^[204] Die Verbesserung der Dämmeigenschaften ist weiterhin Gegenstand intensiver Forschung.^[16]

Aerogele haben die niedrigsten Wärmeleitfähigkeiten von allen Festkörpern (Abb. 18). Es steht außer Frage, daß sie mit

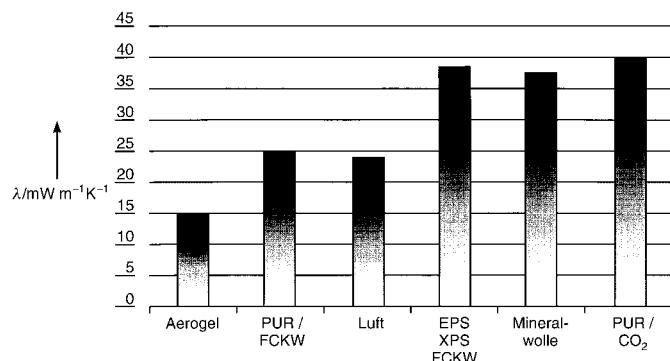


Abb. 18. Vergleich der Dämmeigenschaften von kommerziell erhältlichen Isolierungsmaterialien. PUR: geschäumtes Polyurethan; FCKW: Fluor-chlorkohlenwasserstoffe; EPS, XPS: expandiertes bzw. extrudiertes Polystyrol (genehmigter Nachdruck aus Lit.^[183]).

zu den besten Wärmedämmungsmaterialien gehören, die es zur Zeit gibt. Dazu kommen als weitere Vorteile die Nichtentflammbarkeit und die Durchsichtigkeit (siehe Seite 22 und Abb. 1).

Ein großes Problem bei der Wärmedämmung von Fenstern ist allerdings die Produktion großer Aerogel-Platten.^[205] Mit dem üblicherweise hergestellten Granulat, das wegen Oberflächenrauhigkeiten nicht transparent ist, können keine konventionellen Fenstersysteme ausgerüstet werden, wohl aber sogenannte Tageslichtfenster (z. B. Bad-, Flur-, Deckenfenster). Hier ist die Streuung des Sonnenlichts in der Granulatschicht eher vorteilhaft, da eine diffuse Beleuchtung der Räume erreicht wird.

Neben Anwendungen als transparente Wärmedämm-Materialien sind natürlich auch Verwendungen bei einer Vielzahl anderer Isolierungsprobleme denkbar: in Kühl- oder Heizsystemen, Hochtemperaturbatterien usw., bei denen eine Transparenz des Isoliermaterials nicht notwendig ist.^[206, 207]

Außer zur reinen Wärmeisolierung können Aerogele auch zur passiven Nutzung von Sonnenenergie verwendet werden, z.B. vor Hauswänden (Abb. 19) oder als Beschichtung auf

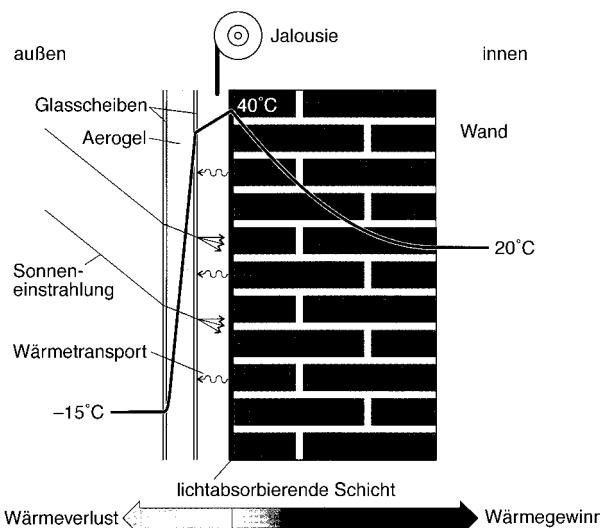


Abb. 19. Konzept zur Energieeinsparung durch passive Nutzung von Sonnenenergie (genehmigter Nachdruck aus Lit.^[200]).

Sonnenenergie-Kollektoren.^[208, 209] So wurde in der Cité Solaire in Ardon/Schweiz ein Haus unter Verwendung von Aerogel-Granulat als durchscheinendem Isolierungsmaterial gebaut. Eine Schicht aus dem transparenten Aerogel erlaubt den Durchtritt der Sonnenstrahlung an eine geschwärzte Hauswand, nicht aber den Austritt der dort erzeugten Wärme.^[210]

5.3. Hydrophobie

Eines der großen Probleme gerade bei der technischen Anwendung von unmodifizierten SiO_2 -Aerogelen ist deren Langzeitstabilität in feuchter Atmosphäre. Durch die große Zahl an Silanolgruppen auf der inneren Oberfläche des Materials kommt es zur Adsorption und Kapillarkondensation von Wasser und durch die dadurch auftretenden Kapillarkräfte zum Zerreißen des Gelkörpers. Deshalb wurde frühzeitig nach Lösungsansätzen zur permanenten Hydrophobierung von Aerogelen gesucht. Die Möglichkeit, das Aerogel nachträglich mit einem Silylierungsreagens wie Chlortrimethylsilan umzusetzen, hat den Nachteil einer aufwendigen Prozeßführung, da diese Art von Modifizierung nur über die Gasphase möglich ist (siehe Abschnitt 4).

Hydrophobierung im Alkogelzustand ist zeitaufwendig, da die Geschwindigkeit der Diffusion des Silylierungsreagens in die Poren ein limitierender Faktor ist. Dieser Vorgang ist allerdings der Schlüsselschritt bei der sich durchsetzenden

unterkritischen Trocknung von Aerogelen (siehe Abschnitt 3.3), d.h., auf diese Weise hergestellte Aerogele sind inhärent hydrophob.

Schwertfeger et al. stellten permanent hydrophobe Aerogele in einem einstufigen Prozeß her:^[36] Sie setzten beim Sol-Gel-Prozeß ein Gemisch aus einem Tetraalkoxysilan und einem organosubstituierten Trialkoxysilan ein (siehe Abschnitt 2.2) und gelangten so unter Erhaltung des typischen Netzwerks zu Aerogelen, die noch nach Monaten auf Wasser schwimmen (siehe Seite 22).

5.4. Mechanische und akustische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften ist ein weit gefaßter Begriff. Man muß unterscheiden zwischen Festigkeit, Sprödigkeit, Formstabilität usw. und natürlich auch die Art der Meßmethode in Betracht ziehen.

Aufgrund ihrer Struktur und der Sprödigkeit der SiO_2 -Partikel ist die Festigkeit von Aerogelen niedrig, für praktische Anwendungen allerdings meist ausreichend. Die Druckfestigkeit von monolithischem SiO_2 -Aerogel liegt dichteabhängig bei etwa $0.15\text{--}0.30\text{ N mm}^{-2}$, bei einer elastischen Stauchung von etwa 2–4 %. Die Festigkeit ist im Vakuum deutlich höher. Die Zugfestigkeit beträgt etwa 0.020 N mm^{-2} .^[211]

Einer der entscheidenden Parameter für die mechanischen Eigenschaften ist die Verknüpfung des Netzwerks im Nanometerbereich. Diese ist wiederum stark von den Herstellungsbedingungen abhängig. So sind Aerogele, die unter sauren oder neutralen Bedingungen hergestellt wurden, ungefähr doppelt so steif wie die entsprechenden basenkatalysiert hergestellten Proben.^[212] Daß sich die elastischen Eigenschaften von SiO_2 -Aerogelen auch durch chemische Veränderungen an den Vorstufen verbessern lassen, ergaben Untersuchungen an organomodifizierten Aerogelen. Als Meßmethode dienten hier Ultraschallmessungen, wobei die longitudinale Schallgeschwindigkeit mit einer elastischen Konstanten, die wiederum ungefähr mit dem Young-Modul korreliert, und der Dichte des Aerogel-Körpers verknüpft ist. Der Grund für die Verbesserung der elastischen Eigenschaften von Hybrid-Aerogelen ist vermutlich, daß die Versteifung der Teilchenhälse durch Ostwald-Reifung in Anwesenheit von Alkyl- oder Arylgruppen auf der Oberfläche der Sekundärpartikel beeinträchtigt wird.^[137]

Durch Cokondensation von flexiblen Polydimethylsiloxanen (PDMS) mit TEOS konnten Kramer et al. Aerogele herstellen, die sehr gute elastische Eigenschaften zeigen. Eine elastische Stauchung bis zu 30 % konnte an Aerogelen beobachtet werden, in denen 20 Gew.-% PDMS eingebaut waren.^[213]

Aerogele haben aufgrund ihrer besonderen Netzwerkstruktur beeindruckende akustische Eigenschaften, die, wie oben erwähnt, mit den elastischen Eigenschaften korrelieren.^[214] Die Schallgeschwindigkeiten in SiO_2 -Aerogelen sind mit $100\text{--}300\text{ ms}^{-1}$ unter den niedrigsten für anorganische Festkörper (dies ist beachtlich, wenn man bedenkt, daß in Quarzglas Schallgeschwindigkeiten von 5000 ms^{-1} gemessen wurden).^[215, 216]

Das Produkt aus Dichte und Schallgeschwindigkeit ist die akustische Impedanz. Da beide sehr klein sind, weisen SiO_2 -Aerogele unter allen festen Materialien die kleinsten Impedanzen auf ($Z = 10^4 - 10^5 \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$). Daraus ergeben sich interessante Anwendungen. Beispielsweise können Aerogel-Filme als $\lambda/4$ -Schichten zur Anpassung der hohen akustischen Impedanz von Piezokeramiken an die niedrige Impedanz von Luft verwendet werden. Durch Verminderung der Reflexionsverluste an dieser Grenzfläche kann die Effizienz der Impedanzwandler erheblich gesteigert werden.^[217, 218]

5.5. Anwendungen in der Katalyse

Alle Vorteile des Sol-Gel-Prozesses zur Herstellung von Katalysatoren oder Katalysatorträgern, besonders die kontrollierbare Dispersion der aktiven Komponenten und die gezielte Beeinflussung der Mikrostruktur, gelten natürlich auch für Aerogele. Dazu kommen die für sie typischen Struktureigenschaften, die sie für diese Anwendungen geradezu prädestinieren. Dies sind insbesondere die extrem große innere Oberfläche, die wegen der offenen Porosität leicht zugänglich ist, große Porenvolumina, eine exzellente Temperaturbeständigkeit und hohe Selektivitäten in katalytischen Prozessen. Nahezu alle für katalytische Anwendungen relevanten Oxide sind in Form von Aerogelen herstellbar. Dies gilt auch für binäre oder ternäre Zusammensetzungen, Gemische von Metalloxiden und Metallpartikeln auf Oxid-Trägern. Die Aerogele können außerdem als Pulver, Granulate oder Monolithe und entweder amorph oder mit kristallinen Anteilen (siehe Abschnitt 2) hergestellt werden.

Trotz der offensichtlichen Vorteile wurden erst seit 1974 verstärkt Untersuchungen zur Anwendung von Aerogelen in der Katalyse durchgeführt; die Zahl der Veröffentlichungen nimmt jährlich drastisch zu. Dabei wurden auch erhebliche Fortschritte bei der Lösung der Probleme erzielt, die aus der geringen Dichte und der schlechten Wärmeleitfähigkeit resultieren, nämlich Druckabfälle und schlechte Wärmeableitung am Katalysatorbett. So können wärmeableitende Materialien zugemischt werden oder die Aerogele bereits bei der Herstellung, also im Autoklaven, auf einen Träger, z.B. Raschig- oder Metallringe, Cordierit-Wabenträger, Drahtgitter oder Siedesteine, aufgebracht werden.^[84]

Es ist hier nicht möglich, alle untersuchten Systeme aufzuzählen; dazu wird auf die spezielleren Übersichtsartikel von Pajonk^[1c] sowie Schneider und Baiker verwiesen.^[1e] Die folgende unvollständige Auswahl soll nur einen Eindruck von den vielfältigen Möglichkeiten geben: Nitroxidation von Kohlenwasserstoffen zu Nitrilen ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit SiO_2 und MgO , PbO/ZrO_2),^[105, 112] Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin und von Toluol zu Methylcyclohexan (Ni/SiO_2 , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$),^[126] Hydrierung und Hydrogenolyse nach Wasserstoff-„Spillover“-Aktivierung (ZrO_2 , SiO_2 , MgO , Al_2O_3),^[219] Isomerisierungen (Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$),^[91, 92] Fischer-Tropsch-Synthesen ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$),^[102] Polymerisation von Ethen oder Propen ($\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$),^[220] deNO_x -Reaktionen ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/C),^[143, 221] Katalysatoren für die vollständige Verbrennung von Autoabgasen ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$),^[124, 222] und Fluorierungen (Cr_2O_3)^[85].

5.6. Aerogel-Filme

Filme (Beschichtungen) sind eine der wichtigsten Anwendungen von Sol-Gel-Materialien. Dabei handelt es sich meist um vollständig dichte oder partiell verdichtete Filme. Es gibt aber auch zahlreiche Anwendungen, in denen poröse Filme benötigt werden. Aerogele sind mit ihren hohen Porositäten und ihren sich daraus ergebenden einzigartigen physikalischen Eigenschaften für solche Anwendungen hochinteressant. Prinzipiell lassen sich Aerogele auch in Form von Filmen herstellen, allerdings ist dabei die überkritische Trocknung ein äußerst heikler Punkt. Trotzdem wurden in einigen Laboratorien Aerogel-Filme synthetisiert.^[223, 224] Mit den Möglichkeiten der unterkritischen Trocknung (siehe Abschnitt 3.3) steht der Herstellung von hochporösen Filmen allerdings kein grundsätzliches Hindernis mehr im Weg.^[225-227] Die Entwicklung und Nutzung von Aerogel-Filmen befindet sich aber noch in den Anfängen.

Anwendungen als $\lambda/4$ -Schichten bei Impedanzwandlern oder als katalytisch aktive Schichten auf Trägern wurden bereits erwähnt. Aerogel-Filme aus dem Lawrence Livermore National Laboratory in Kalifornien werden wegen ihres niedrigen Brechungsindex auch für optische Anwendungen genutzt, z.B. als Verkleidungen für Solarzellen (hierfür hergestellte Aerogel-Filme werden nachträglich auf der Oberfläche der Solarzelle gebunden).^[228] Dabei können die bisherigen Glasverkleidungen mit hohen Brechungsindices gegen Aerogele ausgetauscht werden. Wegen geringerer Verluste durch Fresnel-Beugung erreicht mehr Licht die aktive Oberfläche, wodurch die Effizienz der Solarzelle gesteigert wird. Thermische Anwendungen sind ebenfalls interessant. So können IR-Detektoren beschichtet werden, um eine Art Hitzeschutz gegen die vom Substrat abgestrahlte Wärme zu bieten.

Weitere Anwendungen, bei denen Aerogel-Filme zu bereits existierenden Verfahren konkurrenzfähig sind, gibt es in der Mikroelektronik. Hier spielt die niedrige Dielektrizitätskonstante von Aerogelen eine besonders große Rolle. Mit einem Wert kleiner als 2.0 können sie bedeutende Fortschritte in der Geschwindigkeit von elektrischen Schaltkreisen bewirken. Zusätzlich ist die Dielektrizitätskonstante leicht einstellbar, da sie direkt mit der Porosität und damit der Dichte des Materials zusammenhängt.

Dies ist nur eine kurze Liste interessanter möglicher Anwendungen für hochporöse Filme, von denen man in Zukunft sicherlich noch einiges hören wird.

5.7. Kohlenstoff-Aerogele

Aufgrund ihres geringen spezifischen elektrischen Widerstands ($< 40 \text{ m}\Omega \text{ cm}$), ihrer einstellbaren Porengrößenverteilung (1–50 nm) und ihrer großen spezifischen Oberfläche lassen sich Kohlenstoff-Aerogele sehr gut als Elektrodenmaterial nutzen. Beim Anlegen einer Spannung bildet sich auf der großen Oberfläche eine dünne Polarisationsschicht mit hoher Kapazität aus. Da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei den Aerogelen sehr groß ist, lässt sich mehr Ladung speichern als mit konventionellen Kondensatoren.

Zudem haben die Aerogele gegenüber anderen Materialien (Kohlenstoffpulvern oder -fasern) den großen Vorteil, daß sie als Monolithe hergestellt werden können.^[191]

5.8. Weitere Anwendungen

Aerogele lassen sich bei sehr niedrigen Temperaturen sintern und können daher zu hochreinen und völlig homogenen Gläsern verarbeitet werden.^[229, 230] Während des Sinterns nehmen die innere Oberfläche und die Porosität ab. Durch partielle Sintern läßt sich daher die Porenstruktur auf kontrollierte Weise verändern. Dies wurde beispielsweise zur Herstellung von Gasfiltern mit Poren im Bereich von 20–100 nm genutzt.^[231] Da während des Sinterns auch die Textur verstärkt wird, können partiell gesinterte Aerogele den Spannungen einer Gas/Flüssigkeits-Grenzfläche standhalten und daher zur Speicherung, Verdickung oder zum Transport von Flüssigkeiten, z.B. Raketentreibstoffen, verwendet werden. Dabei ist das geringe Gewicht von Aerogelen besonders vorteilhaft.^[16]

Bei weiteren möglichen Anwendungen von Aerogelen sind der Phantasie keine Grenzen gesetzt. Daß dabei auch an exotischere Anwendungen gedacht werden kann, sollen die beiden abschließenden Beispiele zeigen:

SiO_2 -Aerogele eignen sich als ökologisch unbedenkliche Insektizide gegen Schädlinge in Korn oder Samen oder auf dem Boden, z.B. Termiten, Küchenschaben, Zecken, Flöhe oder Silberfische.^[232, 233] Als chemisch inerter Staub mit einer sehr kleinen Partikelgröße und einer großen spezifischen Oberfläche können Aerogele die schützende Lipidschicht der Insekten abrasiv entfernen oder adsorbieren, so daß diese dann durch schnellen Verlust der Körperflüssigkeit sterben.

SiO_2 -Aerogele sind inzwischen eines der Standardmedien, um kosmischen Staub einzusammeln,^[234] wozu sie außen an Raumschiffen befestigt werden.^[235] Sie haben den Vorteil, daß sie ein ultraleichtes Material mit einer einzigartigen Mesosstruktur sind, das außerdem transparent ist. Dies ermöglicht eine „weiche Landung“ von hyperschnellen extraterrestrischen Partikeln, die mit einer Geschwindigkeit von mehr als 3 km s^{-1} auftreffen, und zudem ihre spätere Untersuchung mit optischen Methoden.

6. Schlußbemerkungen

Die Herstellung von Aerogelen ist „Nanotechnologie“, denn ihre einzigartigen optischen, thermischen, akustischen und mechanischen Eigenschaften entstehen durch die Kombination einer festen Matrix (mit einer bestimmten chemischen Zusammensetzung) mit luftgefüllten Poren im Nanometerbereich. Wir wollten in diesem Beitrag zeigen, daß einerseits zwischen der Chemie des Sol-Gel-Prozesses und der Struktur der Gele und andererseits zwischen der Struktur und den Eigenschaften der Aerogele ein unmittelbarer Zusammenhang besteht. Mit der Wahl der Vorstufen und der Reaktionsparameter werden also bereits die Weichen für die physikalischen Eigenschaften des Endmaterials gestellt.

Bei den Aerogelen hat zur Zeit die physikalische Forschung starkes Übergewicht. Die einzigartigen physikalischen Phänomene wurden und werden intensiv untersucht und sind in

vielen Fällen bereits gut verstanden. Dagegen erfolgt die Herstellung von Aerogelen bisher weitgehend empirisch. Obwohl die chemischen Zusammenhänge im Ansatz bekannt sind, ist man von einem chemischen „Design“ von Aerogel-Eigenschaften und einem Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen meist noch weit entfernt. Es tut sich also ein weites Betätigungsfeld für die angewandte chemische Forschung auf. Dies gilt ganz besonders für die Übertragung der an chemisch einfach zusammengesetzten Systemen, meist aus SiO_2 , erforschten physikalischen Effekte auf chemisch komplexere Systeme. Durch Kombination neuer chemischer Zusammensetzungen mit gezielt hergestellten Mikro- und Nanostrukturen sind poröse Materialien mit völlig neuen Eigenschaftsprofilen und Anwendungen zu erwarten.

Ein großer Schub ist in den nächsten Jahren zu erwarten. Die Möglichkeit der unterkritischen Trocknung wird gerade der chemisch-präparativen Forschung starke Impulse verleihen, da nunmehr Aerogelen mit Labor-Standardausrüstung herstellbar sind. Die neuen Trocknungsmethoden haben den Herstellungsprozeß noch „chemischer“ gemacht. Um so mehr Raum ist nun für chemische Modifizierungen des Eigenschaftsprofils von Aerogelen.

Auch in ökonomischer Hinsicht versprechen die neuen Trocknungsmethoden einen großen Schritt vorwärts. Sieht man von Spezialanwendungen ab, bei denen Materialkosten nur eine geringe Rolle spielen, stand der vergleichsweise hohe Preis von überkritisch getrockneten Aerogelen einer breiteren Anwendung entgegen. Als wichtigstes Einsatzgebiet für Aerogele werden alle Arten von Wärme- und Schalldämmung gesehen. Die physikalischen und ökologischen Vorteile (ungiftig, nicht brennbar, leicht entsorgbar) von SiO_2 -Aerogelen gegenüber den meisten auf dem Markt befindlichen Materialien sind unbestritten. Nach einer Studie der Österreichischen Akademie der Wissenschaften^[236] waren jedoch bei Berücksichtigung der Stoff- und Energieströme über den gesamten Herstellungsprozeß (einschließlich der Vorleistungsproduktion) die Amortisationszeiträume für die Aerogel-Isolierungen auch in günstigen Anwendungsfällen (z.B. Tageslichtelemente) relativ lang. Die neuen Trocknungsmethoden werden die technische Herstellung vermutlich stark verbilligen und damit Aerogele konkurrenzfähig machen.

Unsere eigenen Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung, Bonn, vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, und von der Hoechst AG, Frankfurt, gefördert. Wir möchten an dieser Stelle auch Professor J. Fricke (Physikalisches Institut der Universität Würzburg) sowie Professor P. Fratzl (Institut für Materialphysik der Universität Wien) und deren Mitarbeitern, Professor W. Kiefer und Bernhard Riegel (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Würzburg) für eine außerordentlich gute Zusammenarbeit und wertvolle Diskussionen herzlich danken.

Eingegangen am 5. Februar 1997 [A 208]

[1] a) R. J. Ayen, P. A. Iacobucci, *Rev. Chem. Eng.* **1988**, 5, 157; b) H. D. Gesser, P. C. Goswami, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 765; c) G. M. Pajonk, *Appl. Catal.* **1991**, 72, 217; *Catal. Today* **1997**, 35, 319; d) J. Fricke, A. Emmerling, *Struct. Bonding (Berlin)* **1992**, 77, 37; e) M. Schneider, A. Baiker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, 37, 515; *Catal. Today* **1997**, 35, 339.

[2] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1682.

[3] D. W. Schaefer, *MRS Bull.* **1994**, 19 (4), 14.

[4] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, F. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739.

[5] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Hahn, L. Moscau, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.

[6] D. W. Hua, J. Anderson, J. Di Gregorio, D. M. Smith, G. Beauchage, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 186, 141.

[7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, **1990**.

[8] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.

[9] a) „Better Ceramics Through Chemistry“: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1984**, 32; b) „Better Ceramics Through Chemistry II“: *ibid.* **1986**, 73; c) „Better Ceramics Through Chemistry III“: *ibid.* **1988**, 121; d) „Better Ceramics Through Chemistry IV“: *ibid.* **1990**, 180.

[10] a) „Better Ceramics Through Chemistry V“: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271; b) „Better Ceramics Through Chemistry VI“: *ibid.* **1994**, 346; c) „Better Ceramics Through Chemistry VII“: *ibid.* **1996**, 435.

[11] a) *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* (Hrsg.: J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich), Wiley, New York, **1988**; b) *Ultrastructure Processing of Advanced Materials* (Hrsg.: D. R. Uhlmann, D. R. Ulrich), Wiley, New York, **1992**; c) *Chemical Processing of Advanced Materials* (Hrsg.: L. L. Hench, J. K. West), Wiley, New York, **1992**.

[12] H. Dislich in *Sol-Gel Technology of Thin Films, Fibers, Preforms, Electronic and Speciality Shapes* (Hrsg.: L. C. Klein), Noyes, Park Ridge, **1988**, S. 50.

[13] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33.

[14] Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß eine gewisse Schrumpfung im Verlauf der Trocknung (Volumenänderungen) nicht immer auszuschließen ist und es sich manchmal um eine Ermessensfrage handelt, ob man diese Gele noch als Aerogele bezeichnet.

[15] S. S. Kistler, *Nature (London)* **1931**, 127, 741; *J. Phys. Chem.* **1932**, 36, 52.

[16] a) „Aerogels“: *Springer Proc. Phys.* **1986**, 6; b) *Rev. Phys. Appl.* **1989**, 24 (Proc. 2nd Int. Symp. Aerogels, Colloque C4, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex); c) *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 145 (Proc. 3rd Int. Symp. Aerogels); d) *ibid.* **1995**, 186 (Proc. 4th Int. Symp. Aerogels).

[17] D. M. Smith, D.-W. Hua, W. L. Earl, *MRS Bull.* **1994**, 19 (4), 44.

[18] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.

[19] S. J. Gregg, S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, **1982**.

[20] G. W. Scherer, D. M. Smith, D. Stein in *Lit.*^[16d], S. 309.

[21] T. Woignier, J. Phalippou, *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, 93, 17.

[22] E. W. Washburn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1921**, 7, 115.

[23] G. A. Nicolaon, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 3555.

[24] J. Fricke, G. Reichenauer, *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, 95/96, 1135.

[25] M. Kerker, *The Scattering of Light*, Academic Press, New York, **1969**.

[26] A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York, **1955**.

[27] O. Glatter, G. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London, **1982**.

[28] H. Dachs, *Neutron Diffraction*, Springer, Berlin, **1978**.

[29] G. Kostorz, *Neutron Scattering in Material Science*, Academic Press, New York, **1978**.

[30] a) R. A. Assink, B. D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 99, 359; b) T. Ho, J. Fraissard, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5225.

[31] F. Devreux, J. P. Boilot, F. Chaput, B. Savopal, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 614.

[32] D. W. Schaefer in *Lit.*^[16b], S. 121.

[33] A. Borne, B. Chevalier, J. L. Chevalier, D. Quenhard, E. Elaloui, J. Lambard, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 235.

[34] Mit Cluster sind in der Sol-Gel-Literatur und in diesem Beitrag nicht, wie in der Chemie üblich, Metallcluster gemeint, sondern die primären oligomeren Spezies (Primärpartikel) des Sol-Gel-Prozesses. Diese können kettenförmig, ringförmig oder dreidimensional gebaut sein.

[35] D. W. Schaefer, *Science* **1989**, 243, 1023.

[36] F. Schwertfeger, W. Glaubitt, U. Schubert, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 145, 85.

[37] G. A. Nicolaon, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 1900; *ibid.* **1968**, 1906.

[38] G. Orcel, R. W. Gould, L. L. Hench in *Lit.*^[9b], S. 289.

[39] T. Lours, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 207.

[40] A. Hasmy, R. Jullien in *Lit.*^[16d], S. 442.

[41] P. I. Pohl, J.-L. Faulon, D. M. Smith in *Lit.*^[16d], S. 449.

[42] E. A. Chandler, D. F. Calef in *Lit.*^[16d], S. 456.

[43] D. W. Schaefer, K. D. Keefer in *Fractals in Physics* (Hrsg.: L. Pietronero, E. Tosatti), North-Holland, Amsterdam, **1986**, S. 39.

[44] D. W. Schaefer, *MRS Bull.* **1994**, 19 (4), 49.

[45] K. D. Keefer, D. W. Schaefer, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 1383.

[46] K. D. Keefer, D. W. Schaefer, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 2376.

[47] K. D. Keefer, D. W. Schaefer, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 2199.

[48] K. D. Keefer in *Lit.*^[9a], S. 1.

[49] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, 18, 259.

[50] T. Heinrich, U. Klett, J. Fricke, *J. Porous Mater.* **1995**, 1, 7.

[51] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 48, 47.

[52] T. M. Tillotson, L. W. Hrubesh, I. M. Thomas in *Lit.*^[9c], S. 658.

[53] T. M. Tillotson, L. W. Hrubesh in *Lit.*^[16c], S. 44.

[54] E. Elaloui, Dissertation, Lyon, **1994**.

[55] G. M. Pajonk, E. Elaloui, P. Archard, B. Chevalier, J.-L. Chevalier, M. Durant in *Lit.*^[16d], S. 1.

[56] G. M. Pajonk, E. Elaloui, M. Durant, B. Chevalier, J.-L. Chevalier, P. Archard in *Sol-Gel Processing and Applications* (Hrsg.: Y. A. Attia), Plenum, New York, **1994**, S. 275.

[57] R.-M. Jansen, B. Kessler, J. Wonner, A. Zimmermann (Hoechst AG), DE-A 431 6540 A1, **1993** [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 65331r].

[58] R.-M. Jansen, A. Zimmermann (Hoechst AG), EP-A 690023 A2, **1993** [*Chem. Abstr.* **1996**, 124, 150025e].

[59] G. Herrmann, R. Iden, M. Mielke, F. Teich, B. Ziegler, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 186, 380.

[60] H. Dolhaine, J. Wolf-Leistikow (Henkel AG), EP-B 409083, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, 114, 188475x].

[61] C. A. M. Mulder, J. G. van Lierop in *Lit.*^[16a], S. 68.

[62] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007.

[63] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.

[64] J. Livage, C. Sanchez in *Lit.*^[16c], S. 11.

[65] G. Kickelbick, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 473.

[66] M. A. Vicarini, G. A. Nicolaon, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 1466; D. J. Suh, T.-J. Park, J.-H. Kim, K.-L. Kim, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1903.

[67] S. J. Teichner, G. A. Nicolaon, M. A. Vicarini, G. E. E. Gardes, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1976**, 5, 245.

[68] S. J. Teichner in *Lit.*^[16a], S. 22.

[69] „Preparation of Catalysts“: G. Tournier, M. Lacroix-Repellin, G. M. Pajonk, S. J. Teichner in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 31 (Hrsg.: B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, G. Poncelet), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 333.

[70] Y. Mizushima, M. Hori, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 167, 1.

[71] Y. Mizushima, M. Hori, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 170, 215.

[72] E. J. Markel, E. Reddick, L. A. Napper, J. W. van Zee, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 180, 32.

[73] S. J. Teichner, *Rev. Phys. Appl.* **1989**, 24, 1.

[74] a) C. J. Brodsky, E. I. Ko, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 651; b) L. K. Campbell, B. K. Na, E. I. Ko, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1329; c) D. A. Ward, E. I. Ko, *ibid.* **1993**, 5, 956.

[75] M. Schneider, A. Baiker, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 587.

[76] a) Z. Zhu, M. Tomkiewicz in *Lit.*^[10b], S. 751; b) Z. Zhu, Y. Tsung, M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15945; c) Z. Zhu, M. Lin, G. Dagan, M. Tomkiewicz, *ibid.* **1995**, 99, 15950.

[77] H. Vesteghem, T. Jacoon, A. Lecomte in *Lit.*^[16b], S. 59.

[78] A. Benedetti, G. Fagherazzi, P. Riello, Y. W. Zeng, F. Pinna, M. Signoretto, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 717.

[79] Y. W. Zeng, P. Riello, A. Benedetti, G. Fagherazzi, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 185, 78.

[80] F. Chaput, B. Dunn, P. Fugua, K. Salloux, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 11.

[81] a) H. Hiroshima, K. Sudoh in *Lit.*^[10a], S. 573; b) H. Hiroshima, K. Sudoh in *Lit.*^[16c], S. 51; c) K. Sudoh, H. Hiroshima, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 147/148, 386.

[82] H. D. Foster, D. B. Keyes, *Ind. Eng. Chem.* **1937**, 29, 1254.

[83] K. Kearby, S. S. Kistler, S. Swann, *Ind. Eng. Chem.* **1938**, 30, 1082.

[84] J. N. Armor, E. J. Carlson, *Appl. Catal.* **1985**, 19, 327.

[85] E. J. Carlson, J. N. Armor, W. J. Cunningham, A. M. Smith (Allied-Signal Inc.), US-A 4828818, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, 111, 96640t].

[86] D. Bianchi, H. Batis-Landonsli, C. O. Bennett, G. M. Pajonk, P. Vergnon, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1981**, 345.

[87] H. Zarrouk, A. Ghorbel, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1982**, 71.

[88] F. Blanchard, B. Pommier, J. P. Reymond, S. J. Teichner, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1983**, 16, 395.

[89] M. Astier, A. Bertrand, D. Bianchi, A. Chenard, G. E. E. Gardes, G. M. Pajonk, M. B. Taghavi, S. J. Teichner, B. Villemain, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1976**, 1, 315.

[90] M. Astier, A. Bertrand, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1980**, 191.

[91] S. M. Maurer, E. I. Ko, *J. Catal.* **1992**, 135, 125.

[92] S. M. Maurer, D. Ng, E. I. Ko, *Catal. Today* **1993**, 16, 319.

[93] E. C. DeCanio, V. P. Nero, E. I. Ko, *J. Catal.* **1994**, 146, 317.

[94] D. J. Suh, T.-J. Park, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 509.

[95] G. E. E. Gardes, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 1321.

[96] G. E. E. Gardes, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 1327.

[97] B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 38, 81.

[98] D. C. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker, *J. Catal.* **1995**, 153, 165.

[99] R. Hutter, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **1995**, 153, 177.

[100] F. Chaput, A. Lecomte, A. Dauger, J. P. Boilot in Lit.^[16b], S. 137.

[101] T. Heinrich, F. Raether, H. Marsmann, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 168, 14.

[102] F. Blanchard, J. P. Reymond, B. Pommier, S. J. Teichner, *J. Mol. Catal.* **1982**, 17, 171.

[103] R. Marinangelli, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *Proceedings of the 7th Simposio Iberoamericano de Catalisis* (La Plata, Argentinien) **1980**, S. 126.

[104] S. Abouarnadasse, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *Actas Xe Simposio Iberoamericano de Catalisis, Vol. II* (Merida, Venezuela) **1986**, S. 615.

[105] G. M. Pajonk, T. Manzalji, *Catal. Lett.* **1993**, 21, 361.

[106] Y. Mizushima, M. Hori, *J. Mater. Res.* **1994**, 9, 2272.

[107] C. J. Brinker, K. J. Ward, K. D. Keefer, E. Holupka, P. J. Bray, R. K. Pearson in Lit.^[16a], S. 57.

[108] P. Löbmann, W. Glaubitt, J. Gross, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 186, 59.

[109] P. Löbmann, J. Gross, W. Glaubitt, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, 201, 66.

[110] A. Sayari, A. Ghorbel, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1981**, 220.

[111] J. N. Armor, E. J. Carlson, W. C. Conner, *React. Solids* **1987**, 3, 155.

[112] G. M. Pajonk, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, 55, 229.

[113] G. Dagan, M. Tomkiewicz, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 175, 294.

[114] B. Himmel, T. Gerber, H. Bürger, G. Holzhüter, A. Olbertz in Lit.^[16d], S. 149.

[115] J. C. Pouixviel, J. P. Boilot in Lit.^[11a], S. 197.

[116] T. Heinrich, F. Raether, W. Tappert, J. Fricke in Lit.^[16c], S. 55.

[117] H. Hiroshima, M. Gengyo, C. Kojima, H. Imai in Lit.^[16d], S. 54.

[118] G. M. Pajonk, M. B. Taghavi, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 983.

[119] M. B. Taghavi, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, 71, 451.

[120] M. Astier, A. Bertrand, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1980**, 218.

[121] B. Heinrichs, J.-P. Pirard, R. Pirard (Solvay GmbH), EP-A 0629442 A1 **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 84259q].

[122] B. Pommier, S. J. Teichner, *Proc. Int. Congr. Catal. 9th* **1988**, 2, 610.

[123] Y. Mizushima, M. Hori, *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 1424.

[124] C. Hoang-Van, B. Pommier, R. Harivololona, P. Pichat in Lit.^[16c], S. 250.

[125] M. Schneider, D. G. Duff, T. Mallat, M. Wildberger, A. Baiker, *J. Catal.* **1994**, 147, 500.

[126] J. N. Armor, E. J. Carlson, P. M. Zambri, *Appl. Catal.* **1985**, 19, 339.

[127] L. M. Hair, L. Owens, T. Tillotson, M. Fröba, J. Wong, G. J. Thomas, D. L. Medlin in Lit.^[16d], S. 168.

[128] K. Balakrishnan, R. D. Gonzales, *J. Catal.* **1993**, 144, 395.

[129] F. Schwertfeger, N. Hüsing, U. Schubert, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, 2, 103.

[130] M. Bockhorst, K. Heinloth, G. M. Pajonk, R. Begag, E. Elaloui in Lit.^[16d], S. 388.

[131] L. Zhu, Y. Li, J. Wang, J. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 239, 393.

[132] B. M. Novak, D. Auerbach, C. Verrier, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 282.

[133] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.

[134] B. M. Novak, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 422.

[135] B. Riegel, S. Plittersdorf, W. Kiefer, N. Hüsing, U. Schubert, *J. Mol. Struct.* **1997**, 410/411, 157.

[136] N. Hüsing, U. Schubert, B. Riegel, W. Kiefer in Lit.^[10c], S. 339.

[137] U. Schubert, F. Schwertfeger, N. Hüsing, E. Seyfried in Lit.^[10b], S. 151.

[138] N. Hüsing, U. Schubert, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, 8, 807.

[139] W. Cao, A. J. Hunt in Lit.^[10b], S. 631.

[140] N. Hüsing, Dissertation, Universität Würzburg, **1997**; N. Hüsing, U. Schubert, K. Misof, P. Fratzl, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.

[141] D. A. Loy, G. M. Jamison, B. M. Baugher, E. M. Russick, R. A. Assink, S. Prabakar, K. J. Shea, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 186, 44.

[142] a) R. W. Pekala (US Dept. of Energy), US-A 4873218, **1989** [*Chem. Abstr.* **1990**, 112, 57435f]; b) R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 3221; c) R. W. Pekala (US Dept. of Energy), US-A 4997804, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, 115, 94043j]; d) R. W. Pekala in Lit.^[11b], S. 711.

[143] R. W. Pekala, F. M. Kong in Lit.^[16b], S. 33.

[144] R. W. Pekala, F. M. Kong, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1989**, 30, 221.

[145] R. L. Ward, R. W. Pekala, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1990**, 31, 167.

[146] G. C. Ruben, R. W. Pekala in Lit.^[16d], S. 219.

[147] R. W. Pekala, C. T. Alviso, X. Lu, J. Gross, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 34.

[148] R. W. Pekala, D. W. Schaefer, *Macromolecules* **1993**, 26, 5487.

[149] Der „kritische Punkt“ des Trocknungsprozesses ist nicht mit dem „kritischen Punkt“ zu verwechseln, bei dem eine Flüssigkeit in den überkritischen Zustand übergeht.

[150] C. J. Brinker, R. Sehgal, S. L. Hietala, R. Deshpande, D. M. Smith, D. Loy, C. S. Ashley, *J. Membr. Sci.* **1994**, 94, 85.

[151] P. J. Davis, C. J. Brinker, D. M. Smith, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 142, 189.

[152] T. Mizuno, H. Nagata, S. Manabe, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 236.

[153] H. Chen, E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 145, 581.

[154] J. B. Chan, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 126, 79.

[155] C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 1111.

[156] J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, *J. Mater. Sci.* **1982**, 17, 3371.

[157] L. L. Hench in *Science of Ceramic Chemical Processing* (Hrsg.: L. L. Hench, D. R. Ulrich), Wiley, New York, **1986**, S. 52.

[158] J. G. van Lierop, A. Huizing, W. C. P. M. Meermann, C. A. M. Mulder, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 82, 265.

[159] S. Henning in Lit.^[16a], S. 38.

[160] A. H. Boonstra, J. M. E. Baken, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, 109, 1.

[161] P. Wang, A. Emmerling, W. Tappert, O. Spormann, J. Fricke, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 777.

[162] T. Woignier, J. Phalippou, H. Hdach, G. W. Scherer in Lit.^[9d], S. 1087.

[163] K. Tajiri, K. Igashri, T. Nishio, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 186, 83.

[164] N. Hüsing, F. Schwertfeger, W. Tappert, U. Schubert in Lit.^[16d], S. 37.

[165] T. Woignier, J. Phalippou in *Proceedings of the 1st International Workshop on Non-Crystalline Solids* (Hrsg.: M. D. Baro, N. Clavaguera) San Feliu de Guixols, World Scientific, Singapore, **1986**, S. 415.

[166] M. Prassas, L. L. Hench in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites* (Hrsg.: L. L. Hench, D. R. Ulrich), Wiley, New York, **1984**, S. 100.

[167] T. Woignier, J. Phalippou, J. F. Quinson, M. Pauthe, F. Laveissiere in Lit.^[16c], S. 25.

[168] P. H. Tewari, A. J. Hunt, K. D. Lofftus, *Mater. Lett.* **1985**, 3, 363.

[169] P. H. Tewari, A. J. Hunt, K. D. Lofftus in Lit.^[16a], S. 31.

[170] P. H. Tewari, A. J. Hunt (US Dept. of Energy), US-A 4610863, **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, 105, 214727c].

[171] P. J. Lea, S. A. Ramjohn, *Microscop. Acta* **1980**, 83, 291.

[172] M. J. van Bommel, A. B. de Haan, *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 943.

[173] M. J. van Bommel, A. B. de Haan in Lit.^[16d], S. 78.

[174] C. J. Brodsky, E. I. Ko, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 186, 88.

[175] E. Degn Egeberg, J. Engell in Lit.^[16b], S. 23.

[176] D. Klvana, J. Chaouki, M. Repellin-Lacroix, G. M. Pajonk in Lit.^[16b], S. 29.

[177] G. M. Pajonk in Lit.^[16b], S. 13.

[178] D. M. Smith, R. Deshpande, C. J. Brinker in Lit.^[10a], S. 567.

[179] R. Deshpande, D. M. Smith, C. J. Brinker (University of New Mexico), WO-B 94/25149, **1994** [Chem. Abstr. **1995**, 122, 171104d].

[180] D. M. Smith, D. Stein, J. M. Anderson, W. Ackerman in Lit.^[16d], S. 104.

[181] M. A. Einarsrud, S. Hæreid (Sinvent A/S), WO-B 92/20623, **1992** [Chem. Abstr. **1993**, 118, 62629a].

[182] S. Hæreid, M. Dahle, S. Lima, M. A. Einarsrud in Lit.^[16d], S. 96.

[183] F. Schwertfeger (Hoechst AG), Future Special Science – das Hoechst Magazin, **1997**, 2, 28.

[184] M. Mielke (BASF AG), persönliche Mitteilung; Lit.^[1d].

[185] a) A. J. Hunt, W. Cao in Lit.^[10b], S. 451; b) W. Cao, X.-Y. Song, A. J. Hunt, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1994**, 349, 87; c) X.-Y. Song, W. Cao, A. J. Hunt, *ibid.* **1994**, 349, 269; d) X.-Y. Song, W. Cao, M. R. Ayers, A. J. Hunt, J. Mater. Res. **1995**, 10, 1995; e) A. J. Hunt, M. R. Ayers, W. Cao, J. Non-Cryst. Solids **1995**, 185, 227; f) D. Lee, P. C. Stevens, S. Q. Zeng, A. J. Hunt in Lit.^[16d], S. 285.

[186] a) F. Schwertfeger, U. Schubert, Chem. Mater. **1995**, 7, 1909; b) J. Kuhn, V. Bock, M. C. Arduini-Schuster, E. Seyfried, U. Schubert, J. Fricke, Therm. Conduct. **1994**, 22, 589.

[187] a) J. Kuhn, T. Gleissner, M. C. Arduini-Schuster, S. Korder, J. Fricke in Lit.^[16d], S. 291; b) P. Wang, J. Kuhn, X. Lu in Lit.^[16d], S. 296.

[188] W. Cao, A. J. Hunt, Appl. Phys. Lett. **1994**, 64, 2376.

[189] M. R. Ayers, X.-Y. Song, A. J. Hunt, J. Mater. Sci. **1996**, 31, 6251.

[190] S. Reul, W. Richter, D. Haarer in Lit.^[16c], S. 149.

[191] a) R. W. Pekala, S. T. Mayer, J. L. Kaschmitter, F. M. Kong in *Gel Processing and Applications* (Hrsg.: Y. A. Attia), Plenum, New York, **1994**, S. 369; b) S. T. Mayer, R. W. Pekala, J. L. Kaschmitter, J. Electrochem. Soc. **1993**, 140, 446; c) S. T. Mayer, J. L. Kaschmitter, R. W. Pekala, ECS Symp. Proc. **1993**, 93, 38; d) „Novel Forms of Carbon II“: R. W. Pekala, S. T. Mayer, J. F. Poco, J. L. Kaschmitter in Lit.^[10b], S. 79.

[192] P. Wang, W. Körner, A. Emmerling, A. Beck, J. Kuhn, J. Fricke in Lit.^[16c], S. 141.

[193] P. H. Tewari, A. J. Hunt, K. D. Lofftus, J. G. Lieber in Lit.^[9b], S. 195.

[194] G. Poeltz, R. Riethmüller, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **1982**, 195, 491.

[195] S. Henning, L. Svensson, Phys. Scr. **1981**, 23, 697.

[196] R. E. Russo, A. J. Hunt, J. Non-Cryst. Solids **1986**, 86, 219.

[197] A. Emmerling, R. Petricevic, A. Beck, P. Wang, H. Scheller, J. Fricke, J. Non-Cryst. Solids **1995**, 185, 240.

[198] A. Emmerling, P. Wang, G. Popp, A. Beck, J. Fricke, J. Phys. IV **1993**, 3, C8-360.

[199] W. Cao, A. J. Hunt, J. Non-Cryst. Solids **1994**, 176, 18.

[200] J. Fricke, Spektrum der Wissenschaft **1988**, 7, 60; *ibid.* **1992**, 11, 14; Sci. Am. **1988**, 256(5), 92.

[201] G. Poeltz in Lit.^[16a], S. 176.

[202] P. Scheuerpflug, R. Caps, D. Büttner, J. Fricke, Int. J. Heat Mass Transfer **1985**, 28, 2299.

[203] X. Lu, P. Wang, M. C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, D. Büttner, O. Nilsson, U. Heinemann, J. Fricke in Lit.^[16c], S. 207.

[204] J. Kuhn, F. Schwertfeger, M. C. Arduini-Schuster, J. Fricke, U. Schubert in Lit.^[16d], S. 184.

[205] V. Wittwer in Lit.^[16c], S. 233.

[206] J. Fricke, Phys. Unserer Zeit **1989**, 20, 189.

[207] J. Fricke, M. C. Arduini-Schuster, D. Büttner, H.-P. Ebert, U. Heinemann, J. Hetfleisch, E. Hümmer, J. Kuhn, X. Lu, Thermal Cond. **1990**, 21, 235.

[208] K. I. Jensen in Lit.^[16c], S. 237.

[209] a) J. Fricke, J. Sol. Energy Mater. **1987**, 16, 267; b) L. F. Jesch, Transparent Insulation Materials for Passive Solar Energy Utilization, Franklin, Birmingham, **1987**; c) M. Rommel, V. Wittwer, A. Goetzberger, Adv. Sol. Energy Technol. **1988**, 4, 1553; d) A. J. Hunt, K. D. Lofftus, Adv. Sol. Energy Technol. **1988**, 4, 3146.

[210] B. Wolff, G. Seybold, F. E. Krueckau (BASF AG), EP-B 340707, **1989** [Chem. Abstr. **1990**, 112, 82924x].

[211] A. J. Hunt, K. D. Lofftus, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1988**, 121, 663.

[212] T. Woignier, J. Phalippou, R. Vacher, J. Mater. Res. **1989**, 4, 688.

[213] S. J. Kramer, F. Rubio-Alonso, J. D. Mackenzie in Lit.^[10c], S. 295.

[214] M. Gronauer, J. Fricke, Acustica **1986**, 59, 177.

[215] M. Gronauer, A. Kadur, J. Fricke in Lit.^[16a], S. 167.

[216] J. Gross, R. Goswin, R. Gerlach, J. Fricke in Lit.^[16b], S. 185.

[217] J. Gross, J. Fricke, L. W. Hrubesh, J. Acoust. Soc. Am. **1992**, 91, 2004.

[218] V. Gibiat, O. Lefevre, T. Woignier, J. Pelous, J. Phalippou in Lit.^[16d], S. 244.

[219] W. C. Conner, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, Adv. Catal. **1986**, 34, 1.

[220] A. J. Fanelli, J. V. Burlew, G. B. Marsh, J. Catal. **1989**, 116, 318.

[221] R. J. Willey, J. Olmstead, V. Djuhadi, S. J. Teichner, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1988**, 111, 359.

[222] Y. Mizushima, M. Hori, Appl. Catal. **1992**, 88, 137.

[223] R. Sempere, D. Bourret, A. Sivade, R. Etienne, J. Bouaziz, J. Non-Cryst. Solids **1992**, 148, 499.

[224] L. W. Hrubesh, J. F. Poco, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1995**, 371, 195.

[225] D. M. Smith, J. Anderson, C. C. Cho, B. E. Gnade, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1995**, 371, 261.

[226] S. S. Prakash, C. J. Brinker, A. J. Hurd, J. Non-Cryst. Solids **1995**, 190, 264.

[227] S. S. Prakash, C. J. Brinker, A. J. Hurd, S. M. Rao, Nature (London) **1995**, 374, 439.

[228] L. W. Hrubesh, J. F. Poco, J. Non-Cryst. Solids **1995**, 188, 46.

[229] a) J. Phalippou, T. Woignier, J. Zarzycki in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Glasses and Composites* (Hrsg.: L. L. Hench, D. R. Ulrich), Wiley, New York, **1984**, S. 70; b) M. Prassas, J. Phalippou, J. Zarzycki in *Science of Ceramic Chemical Processing* (Hrsg.: L. L. Hench, D. R. Ulrich), Wiley, New York, **1986**, S. 156; c) T. Woignier, J. Phalippou, M. Prassas, J. Mater. Sci. **1990**, 25, 3118; d) C. A. M. Mulder, J. G. van Lierop, G. Frens, J. Non-Cryst. Solids **1986**, 82, 92; e) E. Papanikolau, W. C. P. M. Meerman, R. Aerts, T. L. van Roy, J. G. van Lierop, T. P. M. Meeuwsen, J. Non-Cryst. Solids **1988**, 100, 247.

[230] a) J. Iura, T. Kawaguchi in Lit.^[16b], S. 53; b) M. N. Rahaman, L. C. de Jonghe, S. L. Shinde, P. H. Tewari, J. Am. Ceram. Soc. **1988**, 71, C338.

[231] A. Emmerling, J. Gross, R. Gerlach, R. Goswin, G. Reichenauer, J. Fricke, H.-G. Haubold, J. Non-Cryst. Solids **1990**, 125, 230.

[232] a) W. Ebeling, D. A. Reiterson, R. J. Pence, M. S. Viray, Pestic. Biochem. Physiol. **1975**, 5, 81; b) P. K. Sen-Sarma, S. C. Mishra, Indian J. Entomol. **1976**, 38, 77; c) C. H. Vrba, H. P. Arai, M. Nosal, Can. J. Zool. **1983**, 61, 1481.

[233] a) S. R. Loschiavo, J. Econ. Entomol. **1987**, 81, 1231; b) *ibid.* **1988**, 81, 1237.

[234] P. Tsou, D. E. Brownlee, A. L. Albee, LPSC **1988**, 19, 1205.

[235] P. Tsou in Lit.^[16d], S. 415.

[236] W. Schramm, *Technikbewertung von Aerogelen*, Österreichische Akademie der Wissenschaften, Wien, **1994**.