



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 002 594 A1** 2008.07.17

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 002 594.9**

(22) Anmeldetag: **12.01.2007**

(43) Offenlegungstag: **17.07.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 7/04** (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

B32B 5/22 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayerisches Zentrum für Angewandte
Energieforschung e.V., 97074 Würzburg, DE**

(72) Erfinder:

**Reichenauer, Gudrun, Dr., 97218 Gerbrunn, DE;
Wiener, Matthias, 97711 Thundorf, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE10 2004 060261 A1

DE 199 38 822 A1

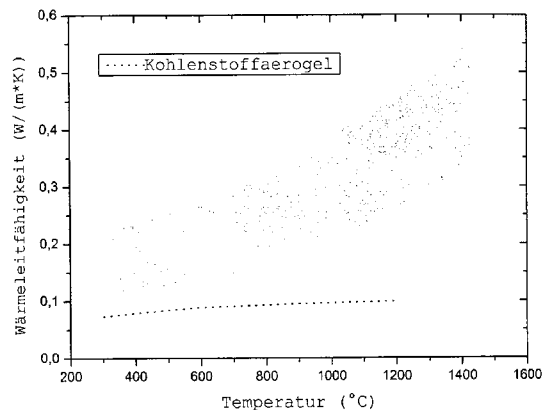
DE 101 26 865 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Beschichtete kohlenstoffhaltige Aerogelplatte und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Sandwichelement, bestehend aus einem kohlenstoffhaltigen Aerogelkern und einer ein- oder beidseitig aufgetragenen Deckschicht, sowie das Verfahren zu seiner Herstellung.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine kohlenstoffhaltige Aerogelplatte mit wenigstens einer ein- oder beidseitig aufgebrachtten Deckschicht sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

[Stand der Technik]

[0002] Seit Mitte der Achtziger Jahre werden Kohlenstoff-Aerogele durch Pyrolyse von Resorcin-Formaldehyd-Precursoren hergestellt. Diese organischen Aerogele werden durch eine basisch katalysierte Polykondensation von Resorcinol (1,3-Dihydroxy-Benzen) mit Formaldehyd in einer wässrigen Lösung hergestellt [R. W. Pekala, MRS Bulletin 15(12) (1990) p.32] und anschließend getrocknet. Diese Syntheseroute wird als Sol-Gel-Prozess bezeichnet. Die so hergestellten Resorcin-Formaldehyd-Aerogele lassen sich aufgrund eines stark bindenden aromatischen Polymers unter inerter Atmosphäre pyrolysieren. Dadurch entstehen amorphe, poröse Kohlenstoffe (Kohlenstoff-Aerogele), die sich wegen ihrer thermischen Stabilität (oberhalb 500°C unter sauerstofffreier bzw. -armer Atmosphäre) und ihrer hohen Porosität als Hochtemperaturdämmmaterialien anbieten, sich jedoch aufgrund ihrer mechanischen Instabilität (geringe Bruchfestigkeit) nur schwer weiterverarbeiten lassen. Es gibt Versuche Kohlenstoff-Aerogele mit Fasern zu verstärken, dies verschlechtert allerdings die Wärmedämmeigenschaften aufgrund des zusätzlichen Wärmetransports über die Fasern.

[0003] Zur thermischen Isolation bei hohen Temperaturen kommen häufig Matten, Filze oder Vliese aus verschiedenen temperaturbeständigen Materialien zum Einsatz. Die Firma Kynol stellt aus Phenolharzfäden [DE2331213C3] Gewebe für Anwendungen im Hochtemperaturbereich her. Auch mehrdimensionale flächige Gebilde aus z. B. Polyacrylnitrilfasern (PAN) werden als Hochtemperatur-Isoliermaterial angewandt [EP0743381B1]. Verschiedentlich werden Verbundwerkstoffe hergestellt, wie z. B. ein nichtbrennbarer Silikonschaum mit einem aufgeklebten Aramid-Gewebe [DE10332765A1] oder ein Nadelfilz aus Mineralfasern mit einer temperaturbeständigen, ausgehärteten Deckschicht [DE4212842].

[0004] Die Verwendung von solchen Sandwichelementen bestehend aus einem gut wärmedämmenden Kern und einer entweder mechanisch oder thermisch stabilisierenden Deckschicht sind Stand der Technik. Die Verbindung der Einzelwerkstoffe reicht von Verkleben der Deckschicht bis hin zu Aufschlänmen des späteren Deckschichtmaterials.

[Beschreibung der Erfindung]

[0005] Die vorliegende Erfindung besteht nach der

Pyrolyse aus einem kohlenstoffhaltigen Aerogelmonolithen mit einer ein- oder beidseitig aufgebrachtten Deckschicht. Zum einen dient die Deckschicht zur mechanischen Stabilisierung des Aerogel-Formkörpers und verändert die tribologischen Eigenschaften an der Oberfläche des Formkörpers. Das Reibungs-, Verschleiß- und Schmierverhalten wird durch die Eigenschaften der Deckschicht bestimmt. Zum anderen beeinflusst die Deckschicht die thermische und elektrische Leitfähigkeit parallel zur Oberfläche des Formkörpers. Eine beispielsweise Kohlenstofffasern enthaltende Deckschicht hat sowohl eine hohe thermische als auch elektrische Leitfähigkeit in Faserichtung. Dies bringt den Vorteil lokal auftretende Wärmequellen, z. B. Hot Spots, durch die gute Quereitfähigkeit der Deckschicht entlang der Oberfläche abführen zu können und dies bei gleichzeitig guter Wärmedämmung des Trägermaterials senkrecht dazu. Daraus ergibt sich eine große Temperaturhomogenität im thermisch isolierten Raum. Dieselben Vorteile zeigen sich auch hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit.

[0006] Die vorliegende Erfindung erreicht eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit als die besten kommerziell erhältlichen Hochtemperaturmaterialien bei gleichzeitig sowohl hoher thermischer als auch mechanischer Stabilität. In [Fig. 1](#) ist die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur unter Schutzgas für kommerziell erhältliche Hochtemperaturmaterialien (schraffierter Bereich) und für den im Ausführungsbeispiel 1 gezeigten kohlenstoffhaltigen Aerogel-Formkörper (gestrichelte Linie) dargestellt. Die aufgebrachtte temperaturbeständige Gewebeschicht macht es möglich, Monolithe aus Kohlenstoff-Aerogel als Dämmkacheln mit guter Handhabbarkeit für den Hochtemperaturbereich einzusetzen.

[0007] Das Verfahren zur Herstellung des Formkörpers beinhaltet den Aufbau eines Sandwichelementes und die anschließende Pyrolyse des Gesamtelementes. Hierfür wird ein Resorcin-Formaldehyd-Aerogel-Formkörper (1) mit einem Haftvermittler (Kleber (2)) beaufschlagt, auf den ein Kaschiermaterial (3), z. B. ein Vlies oder Gewebe, aufgebracht ([Fig. 2](#)) oder in den das Kaschiermaterial eingebettet ([Fig. 3](#)) wird. Auch ein Einbetten des Kaschiermaterials in das Sol und somit ein Verzicht auf den Haftvermittler ist möglich. Abhängig von der Viskosität des Klebers, den Oberflächeneigenschaften und Porengrößen des Aerogels kommt es zu einem Eindringen des Haftvermittlers in die Poren an der Oberfläche des Aerogel-Formkörpers. Diese Durchdringungsschichtdicken liegen im Größenordnungsbereich von 20 nm bis zu 50 µm je nach Porengröße des Aerogels. Dies hat hohe Haftfestigkeiten der Schicht bzw. der Schichten zur Folge. Das Sandwichelement wird pyrolysiert. Entscheidend hierbei ist ein ähnliches Schrumpfungsverhalten von Trägermaterial und Deckschicht. Ein Versetzen des Haftvermittlers mit

Funktionspartikeln ermöglicht auch den Verzicht auf ein Kaschiermaterial, beispielsweise lassen sich lose Fasern oder Pulver in den Haftvermittler einbringen und bilden nach der Pyrolyse die entsprechende Funktionsschicht.

[0008] Der Aufbau des Formkörpers ist auch aus einem pyrolysierten, nanoporösen Kern und einer temperaturbeständigen Deckschicht möglich. Dazu wird ein Kohlenstoff-Aerogel-Formkörper (pyrolysiertes Resorcin-Formaldehyd-Aerogel) mit einer temperaturbeständigen Kaschierung verbunden. Dies erfolgt über einen organischen Haftvermittler und erneuter Pyrolyse oder einen anorganischen Haftvermittler, z. B. auf SiO_2 -Basis. Darüber hinaus sind auch organisch modifizierte anorganische oder anorganisch modifizierte organische Haftvermittler einsetzbar.

[0009] Durch entsprechende Anwendung des Haftvermittlers bzw. entsprechendes Deckschichtmaterial lässt sich auch eine gasdiffusionsdichte bzw. gasdiffusionshemmende Schicht herstellen. Hierfür kann beispielsweise auf ein Kaschiermaterial verzichtet werden und nur ein Haftvermittler zur Schichtenbildung verwendet werden. Ein SiO_2 -haltiger Haftvermittler führt durch Pyrolyse zu einer SiC-haltigen Oxidationsschutzschicht, welche den Kohlenstoff-Formkörper bei Temperaturen über 500°C unter Sauerstoff vor einem Abbrand schützt.

[0010] Ein anderes Verfahren zur Herstellung der Funktionsschicht ist die Gasabscheidung (CVD, Chemical Vapor Deposition) auf dem Kohlenstoff-Aerogel. Bei Verwendung von Methan oder Propan entsteht eine Deckschicht aus reinem Kohlenstoff, bei Verwendung von Siliziumtetrachlorid entsteht eine SiC-haltige Deckschicht.

[0011] Aufgrund der Herstellungsverfahren ist es somit möglich Kohlenstoff-Aerogele ohne Faserverstärkung im Volumen des Formkörpers zu verwenden, das heißt die gewünschte niedrige Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems wird in Richtung der Temperaturgradienten senkrecht zur Platte nicht erhöht.

[Ausführungsbeispiel 1]

[0012] Eine Resorcin-Formaldehyd-Platte (1) wird mit einem mit Phenolharz (2) getränkten oder bestrichenen Gewebe aus Phenolharzfäden (3) belegt. Zum Aushärten des Phenolharzes und zur besseren Ankopplung der Kontaktflächen wird die so belegte Platte für 5 Minuten in einer beheizten Presse bei einer Temperatur zwischen 150°C und 350°C gepresst und dabei das Phenolharz ausgehärtet. Anschließend wird die kaschierte Platte in einem Temperaturbereich zwischen 800°C bis 1200°C unter inerter Atmosphäre pyrolysiert. Hierbei ist auf eine langsame Aufheizgeschwindigkeit von etwa $2^\circ\text{C}/\text{min}$ zu achten,

damit Spannungen zwischen Deckschicht und Platte vermieden werden. Die Endtemperatur wird mindestens für 60 Minuten gehalten.

[Ausführungsbeispiel 2]

[0013] Eine Resorcin-Formaldehyd-Platte (1) wird mit einem SiO_2 -haltigen Phenolharz (2) beaufschlagt und bei 1200°C bis 1450°C pyrolysiert. Die Haltezeit der Endtemperatur beträgt mindestens 60 Minuten. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten betragen maximal 2°C pro Minute. SiO_2 wird beispielsweise in Form von Aerosil in das Phenolharz eingerührt und als Paste auf die Resorcin-Formaldehyd-Platte aufgebracht. Durch Pyrolyse entsteht aus dieser Mischung eine SiC-haltige Kohlenstoffdeckschicht. Wichtig ist dabei, dass das molare Verhältnis von $\text{SiO}_2:\text{C}$ im Phenol $\leq 0,5$ ist.

Bezugszeichenliste

- | | |
|---|--|
| 1 | Formkörper aus Resorcin-Formaldehyd-Aerogel |
| 2 | Kleber (z. B. Phenolharz) |
| 3 | Kaschiermaterial (Vlies, Gewebe) oder Funktionspartikel (Fasern, Pulver) |
| 4 | Kohlenstoffcluster |
| 5 | Funktionspartikel |

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 2331213 C3 [0003]
- EP 0743381 B1 [0003]
- DE 10332765 A1 [0003]
- DE 4212842 [0003]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- R. W. Pekala, MRS Bulletin 15(12) (1990) p.32 [0002]

Patentansprüche

1. Formkörper aus hochporösem kohlenstoffhaltigen Aerogel, **dadurch gekennzeichnet**, dass wenigstens einseitig eine Deckschicht aufgebracht ist.

2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht durch Pyrolyse eines kohlenstoffhaltigen oder anorganischen oder organisch modifiziert anorganischen oder anorganisch modifiziert organischen Haftvermittlers und einer damit an das Trägermaterial gebundenen Kaschierung entsteht.

3. Formkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kaschierung in den Haftvermittler eingebettet ist.

4. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht durch Pyrolyse eines kohlenstoffhaltigen oder anorganischen oder organisch modifiziert anorganischen oder anorganisch modifiziert organischen Haftvermittlers entsteht.

5. Formkörper nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kaschierung aus temperaturstabilem Gewebe oder temperaturstabilem Vlies besteht.

6. Formkörper nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kaschierung aus losen Fasern besteht.

7. Formkörper nach einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht carbidhaltig ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers (1) nach einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein Resorcin-Formaldehyd-Aerogel mit einer Deckschicht beaufschlagt ist, die während der Pyrolyse ein vergleichbares Schrumpfungsverhalten wie das Resorcin-Formaldehyd-Aerogel zeigt.

9. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht durch Gasabscheidung von Methan, Propan oder Siliziumtetrachlorid entsteht.

10. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers (1) nach einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kaschierung in das Sol eingebracht wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Anzahl Anhängende Zeichnungen: 4

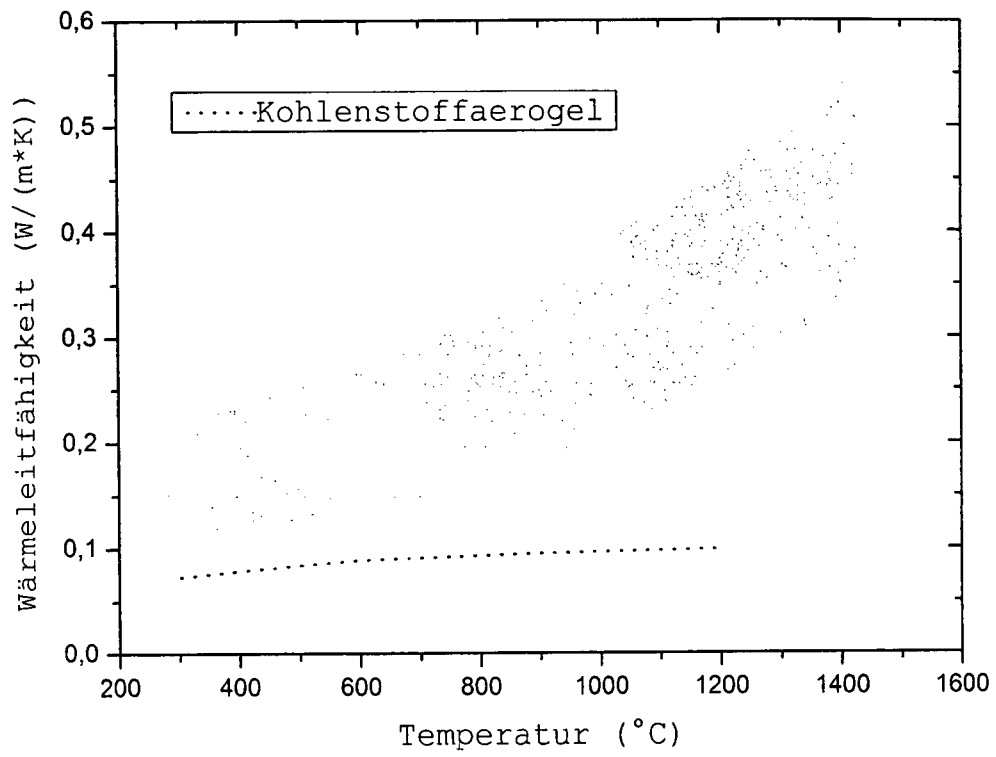


Fig.1.

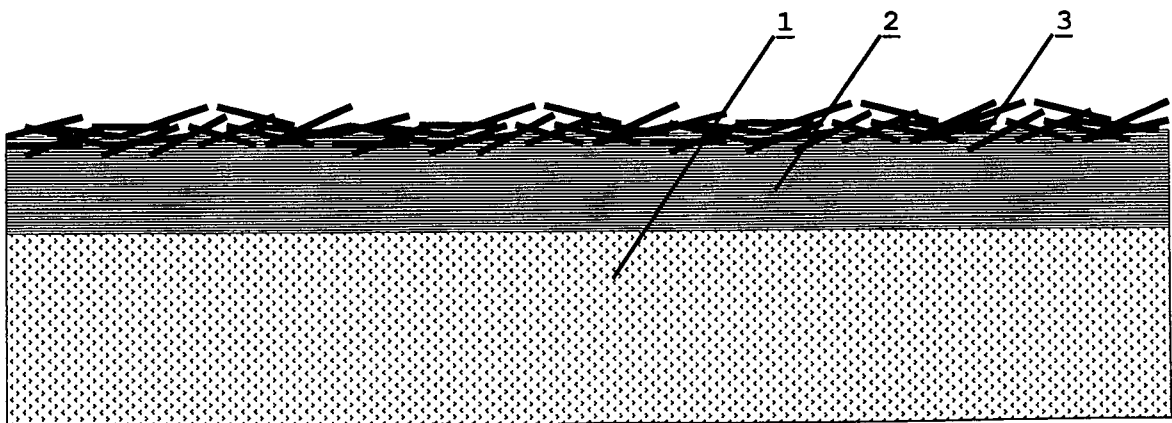


Fig.2.

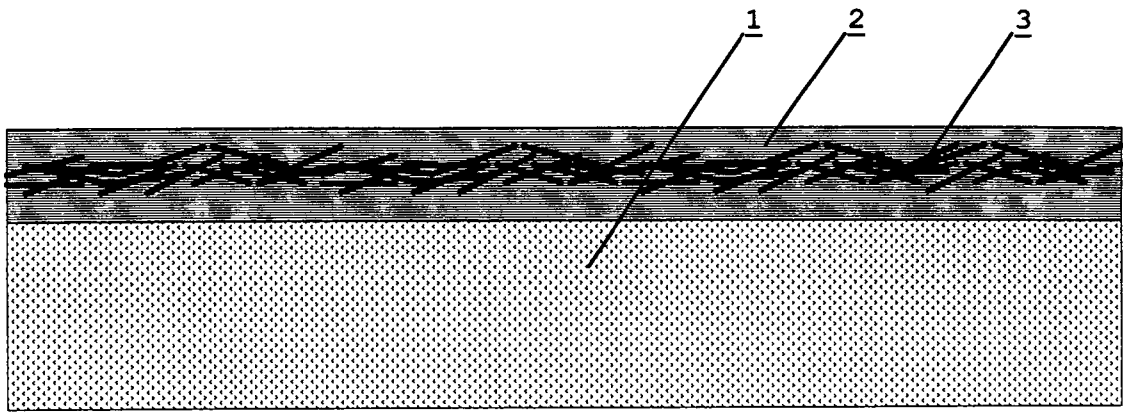


Fig3.

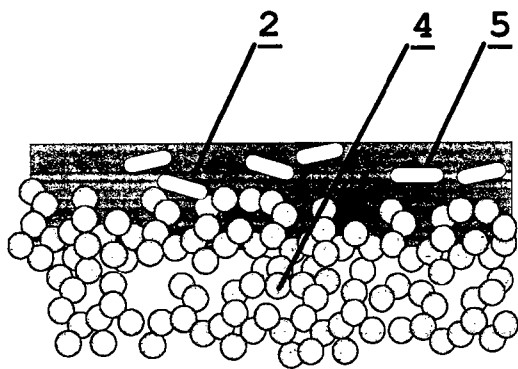


Fig. 4