Industrielle Gemeinschaftsforschung

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 20136 N (Laufzeit 01.07.2019 – 31.12.2021)

Thema

Entwicklung photokatalytischer Eloxalschichten zur Erzeugung funktionaler Aluminium-oberflächen

Berichtszeitraum

01.07.2019 bis 31.12.2021

Forschungsvereinigungen

Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie e.V.

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

GfKORR Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V.

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1: fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie, Katharinenstraße 17, 73525 Schwäbisch Gmünd

Forschungseinrichtung 2: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Institut für Technische Chemie, Callinstr. 3, 30167 Hannover

Forschungseinrichtung 3: DECHEMA-Forschungsinstitut, Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Inhalt

Thema 1

Berichtszeitraum 1

Forschungsvereinigungen 1

Forschungseinrichtung(en) 1

Zusammenfassung 3

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags 4

1. Motivation und Ziel des Projektes 6

2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse 8

2.1. Herstellung und Modifikation lösemittelhaltiger Nanopartikel-systeme (TCI) ...8

2.2. Herstellung und Modifikation wasserbasierter Nanopartikel-systeme (TCI) ..14

2.3. Charakterisierung von Nanopartikelsystemen (DFI und TCI) 17

2.4. Herstellung von definierten Eloxalschichten aus konventionellen Anodisationselektrolyten für die elektrophoretische Einlagerung (fem) 21

2.5. Herstellung von definierten Eloxalschichten mittels MPAA-Prozess für die Tauchimprägnierung (DFI) 29

2.6. Elektrophoretische Einlagerung der modifizierten Nanopartikel (fem) 37

2.7. Tauchimprägnierung (Dip-Coating) zur Einlagerung der modifizierten Nanopartikel (DFI) 57

2.8. Charakterisierung der funktionalisierten Eloxalschicht (fem & DFI) 65

2.9. Untersuchung der Schichteigenschaften für die industrielle Anwendung (fem) 76

Schlussfolgerungen und Ausblick 81

Bezug zum Verwendungsnachweis 83

Nutzen für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen 83

Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft 84

Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts 86

Förderhinweis 86

Zusammenfassung

Im Rahmen des IGF-Vorhabens 20136 N wurden photokatalytisch aktive, anodisierte Aluminiumoberflächen entwickelt, die zu einer Verringerung der Luftverschmutzung, insbesondere der Stickoxidbelastung in urbanen Regionen, beitragen können. Zur Erreichung des Projektziels wurden neben kommerziell erhältlichen Titandioxidpartikeln auch unterschiedlich modifizierte, photokatalytisch aktive Nanopartikel mit möglichst geringen Partikeldurchmessern (5-25nm) in lösemittelhaltigen sowie wässrigen Systemen synthetisiert und daraufhin mit zwei verschiedenen Imprägnierverfahren in die Eloxalporen eingelagert.

Dazu wurden Eloxalschichtsysteme für eine typische Fassadenlegierung (EN AW-5005) auf Basis eines herkömmlichen Schwefelsäureverfahrens, eines Oxalsäureverfahrens und eines Phosphorsäureverfahrens mit für eine Einlagerung hinreichend großen Porenweiten ($d_{Pore}(H_2SO_4)$ 10-20 nm; $d_{Pore}(C_2H_2O_4)$ 40-60 nm; $d_{Pore}(H_3PO_4)$ 100-160 nm) entwickelt. Die technische Herausforderung bei der Entwicklung der Schichten bestand darin, diese so zu applizieren, dass die nachfolgende Einlagerung der Nanopartikel deren hohe photokatalytische Aktivität gewährleistet und ein fester Verbund zwischen Eloxal und dem photokatalytisch aktiven Titanoxid entsteht.

Die dabei verfolgten Verfahren zur Imprägnierung beruhen auf dem Prinzip der elektrophoretischen Einlagerung aus lösemittelhaltigen Dispersionen und der ultraschallunterstützten Tauchimprägnierung zur Einlagerung der Nanopartikel aus wässrigen Systemen. Für beide Verfahren können neuartige, funktionelle Eigenschaften des Eloxals erzeugt werden, die eine hohe photokatalytische Aktivität der Eloxaloberflächen aufweisen. Die erzeugten Schichten erreichen, in Abhängigkeit des Verfahrens und der verfahrensspezifischen Parameter zur Einlagerung der Partikel, eine relative photokatalytische Effizienz (rPCE-Wert) von bis zu 13, wobei ein rPCE-Wert > 2 bereits als „photokatalytisch aktiv zur Luftreinigung“ gilt.

Korrosionsuntersuchungen an anodisierten und mit TiO_2-Partikeln imprägnierten Schichten in einem handelsüblichen Aluminium- und Fassadenreiniger belegen eine sehr

hohe Korrosionsbeständigkeit aller Eloxalschichten, die sich in Impedanzwerten im MΩ*cm^2-Bereich und Korrosionsstromdichten im Nanoampere-Bereich äußert. Im Rahmen der Korrosions- und Korrosionsklimawechselstests konnte dies bestätigt werden. Durch die Einlagerung von TiO_2-Partikeln konnte keine Verschlechterung der Korrosionseigenschaften festgestellt werden.

Durch die Forschungsarbeiten steht interessierten KMU ein neuartiges photokatalytisch aktives Eloxalschichtsystem zur Verfügung, welches u.a. für die Anwendung im Fassadenbereich verwendet werden kann.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Ziele:

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, anodisch oxidierte Aluminiumsubstrate mit photokatalytischen Eigenschaften zu versehen, um einerseits die Stickoxidbelastung in Städten zu verringern und andererseits die Oberflächen mit selbstreinigenden und antibakteriellen Eigenschaften auszustatten.

Das geplante Projekt beinhaltete drei grundsätzliche Schritte, nämlich die gezielte Strukturierung von Eloxaloberflächen, die Synthese von photokatalytisch aktiven Titandioxid-Partikeln sowie deren Einlagerung in die Eloxalporen. Entscheidend war dabei die Herstellung von möglichst kleinen, photoaktiven TiO_2 Nanopartikeln (ideal: Partikelgrößen ≤20 nm), bei gleichzeitiger Variation der Oberflächenladung (Zeta-Potential) in unterschiedlichen Lösemitteln. Im Rahmen des Projektes sollten zwei unabhängige Prozessvarianten entwickelt werden, bei denen photokatalytisch wirksame TiO_2 Nanopartikel einerseits elektrophoretisch und andererseits per Tauchverfahren in die Porenstruktur des eloxierten Aluminiums eingelagert werden. Dazu sollten am fem definierte Eloxalschichten aus konventionellen Anodisationselektrolyten für die elektrophoretische Einlagerung hergestellt werden, während am DFI Eloxalschichten mit Hilfe eines modifizierten Phosphorsäure-Anodisationsprozesses für die Tauchimprägnierung optimiert werden sollten. Schließlich sollten die photokatalytische Aktivität sowie die Korrosionseigenschaften der erzeugten Schichtsysteme untersucht werden.

Ergebnisse:

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens konnten Titandioxidpartikel, in der photokatalytisch aktiven Anatas-Form, sowohl in lösemittelhaltigen als auch in wässrigen Systemen erfolgreich mit geringen Partikeldurchmessern synthetisiert werden. Dabei ist der Feststoffgehalt an Partikeln aus der lösemittelhaltigen Synthese um ein Vielfaches höher im Vergleich zu wässrigen Dispersionen.

Für die Fassadenlegierung EN AW-5005 wurden vier Anodisierverfahren entwickelt, welche auf einem Schwefelsäure- (GS), einem Oxalsäure- (GX), einem Phosphorsäure- (PA) und auf einem modifizierten Phosphorsäureprozess (MPAA) beruhen. Durch den Einsatz eines zweistufigen Verfahrens können bei konventionellen Anodisations-verfahren (fem) hochgeordnete Eloxalstrukturen mit geringem Verzweigungsgrad erzeugt werden. Es werden Porenweiten zwischen 10 nm und 160 nm erhalten. Im Falle des einstufigen modifizierten Phosphorsäureverfahrens (DFI) betragen die erzeugten Porenweiten ca. 100 nm bei Schichtdicken von etwa 2 µm.

Die nachfolgende Imprägnierung wurde mittels elektrophoretischer Einlagerung (EPD) aus lösemittelhaltigen Systemen, im Falle der konventionellen Anodisationsverfahren, durchgeführt. In Abhängigkeit von den EPD-Parametern und den eingesetzten Suspensionen konnte in den hochgeordneten Eloxalschichten Einlagerungsergebnisse bis zur vollständigen Porenfüllung erzielt werden.

Die Tauchimprägnierung eignet sich als alternatives Verfahren für die Imprägnierung großporiger Strukturen und kann damit zur Verfüllung des MPAA-Eloxals eingesetzt werden. In Abhängigkeit der Ziehparameter werden Füllgrade von ca. 30-40 % erzielt. Eine vollständige Füllung kann hier nicht erreicht werden. Das liegt v.a. daran, dass parallel Belagsbildung auf der Oberfläche des Eloxals einsetzt, was die weitere Einlagerung behindert. Der Belag hat jedoch keinen Einfluss auf das optische Erscheinungsbild des Eloxals.

Die Bewertung nach DeNox-Test gemäß ISO 22197-1 bescheinigt den imprägnierten Eloxalschichten eine hohe photokatalytische Aktivität mit rPCE-Werten von bis zu 13, wobei ein Wert > 2 als „photokatalytisch aktiv zur Luftreinigung“ gilt.

Gegenüber einem handelsüblichen Aluminium- und Fassadenreiniger besteht eine sehr hohe Korrosionsbeständigkeit aller Eloxalschichten, die sich in Impedanzwerten im MΩ*cm^2-Bereich und Korrosionsstromdichten im Nanoampere-Bereich äußert.

Die erzielten Ergebnisse werden nachfolgend ausführlich dargestellt.

1. Motivation und Ziel des Projektes

Die Luftverschmutzung durch Stickoxide stellt aktuell eines der Hauptprobleme für die Luftqualität in Städten dar. Zu diesem Ergebnis kommt das Umweltbundesamt (UBA) in seinem Bericht 2016, wonach über die Hälfte aller verkehrsnah gelegenen Messstationen die europäischen Grenzwerte von Stickstoffdioxid (NO_2) im Jahresmittel überschreiten [1,2].

Aluminium als Fassadenmaterial gilt im Bauwesen als bedeutender Konstruktionswerkstoff und stellt das „Gesicht" eines jeden Gebäudes dar, wo großflächige Bleche und Profile als Fassadenverkleidungen Anwendung finden. In Zukunft könnten diese großen Flächen nicht nur als „Gesicht", sondern auch als nachhaltige Oberfläche zur Verringerung der Luftverschmutzung eingesetzt werden. Generell wird bei eloxiertem Fassadenmaterial mit Hilfe einer elektrochemisch erzeugten Oxidschicht der Grundwerkstoff Aluminium vor Witterungs- und Korrosionseinflüssen geschützt und kann bei Bedarf mit Farbstoffen eingefärbt werden. Allein durch diese beiden Eigenschaften prägen Aluminiumfassaden derzeit den urbanen Raum. Damit Aluminiumfassaden auch zukünftig die speziellen Anforderungen im urbanen Raum erfüllen können, ist die Entwicklung einer funktionellen Aluminiumfassade notwendig, die genau wie andere Baustoffe zur Verbesserung der Luftqualität beitragen soll und sich zudem leicht reinigen lässt. Im Rahmen dieses Projekts sollen photokatalytische Nanopartikel in die meso- bzw. makroporöse Struktur des anodisierten Aluminiums eingelagert werden. Dadurch soll eine Verstärkung der Barrierewirkung der Eloxalschicht im Sinne des Korrosionsschutzes mit den schadstoffabbauenden Eigenschaften des Photokatalysators kombiniert werden sowie der Photokatalysator vor Abrasion effektiv geschützt werden.
Die Eignung photokatalytischer Partikel zur Reduktion von schädlichen Stickoxiden in Innenstädten wurde auch im Rahmen des Kolloquiums bestätigt, welches von der Bundesanstalt für Straßenwesen (BaSt) und dem Fachverband Photokatalyse (FAP) im

Sept. 2015 ausgerichtet wurde. Diese Funktionalisierung führt nicht nur zu einer Erhöhung der Nachhaltigkeit von Aluminiumfassaden, sondern auch zu einem technologischen Vorsprung der deutschen, größtenteils kleinen und mittelständischen (KMU) Beschichtungsunternehmen im internationalen Vergleich, der wiederum die Wettbewerbsfähigkeit steigert. Besonders interessant ist dieses Forschungsvorhaben, da seit dem 1. Januar 2015 neue EU-Grenzwerte u.a. für die Stickoxid-Belastung der Luft gelten. Hauptverursacher für die Bildung und den Ausstoß von Stickoxiden (NO_x) sind der Straßenverkehr sowie Verbrennungsprozesse aus Haushalten, Industrie und Energiewirtschaft. Aus dem Luftqualitätsreport 2016 [3] geht hervor, dass mindestens 56 % der verkehrsnahen Messstationen den Jahresmittelwert für NO_2 überschreiten [4,5]. Aus diesem Grund sind andere Möglichkeiten zur Reduzierung der Stickoxidbelastung gefordert, die im Rahmen dieses Projekts erarbeitet werden sollten. Durch den Einsatz neuartiger, photokatalytischer Aluminiumfassaden entstehen in Städten großflächige, funktionelle Oberflächen, die in der Lage sind, die NO_X-Konzentration signifikant zu reduzieren und somit die resultierenden Gefahren für Mensch und Umwelt zu minimieren. Im Vergleich zu anderen Baustoffen wie z.B. Zement oder Ziegeln, findet die Photokatalyse im Bereich der eloxierten Aluminiumfassaden derzeit noch keine Anwendung, was einen Wettbewerbsnachteil für diesen Baustoff darstellt. Das ist umso erstaunlicher, da die hochstrukturierten elektrolytisch oxidierten Aluminiumoberflächen (Eloxal) eine prädestinierte Oberfläche für die dauerhafte Einlagerung von photokatalytischen Nanopartikeln darstellen.

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, anodisch oxidierte Aluminiumsubstrate mit photokatalytischen Eigenschaften zu versehen, um die Stickoxidbelastung in Städten zu verringern. Die technische Herausforderung bei der Entwicklung der Schichten besteht darin, diese so zu applizieren, dass die hohe photokatalytische Aktivität nicht beeinträchtigt wird und ein fester Verbund zwischen Substrat und dem photokatalytisch aktiven Titanoxid gewährleistet ist. Das geplante Forschungsprojekt beschreibt daher die konkrete Entwicklung von zwei unabhängigen Prozessvarianten, bei denen photokatalytisch wirksame TiO_2 Nanopartikel einerseits elektrophoretisch und andererseits per Tauchverfahren in die Porenstruktur des eloxierten Aluminiums eingelagert werden sollen. Dabei ist es der Anspruch der Forschungsstellen, die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren zu untersuchen, um den anwendungsgerechten Einsatz der jeweiligen Prozessvariante zu ermitteln. Dabei wird angenommen, dass

durch elektrophoretische Einlagerung mehr Partikel in die Porenstruktur eingebracht werden können, als beim Tauchverfahren. Unter anderem der Füllgrad der Eloxalporen ist dabei wichtig, da einige Oberflächen (z.B. Aluminiumfassaden) in regelmäßigen Abständen einem abrasiven Reinigungsprozess unterliegen. Die photokatalytische Aktivität resultiert nach solchen Reinigungsprozessen lediglich aus dem eingelagerten photokatalytischen Material, wodurch die elektrophoretisch imprägnierten Oberflächen im Vorteil sind. Dahingegen eignet sich das kostengünstigere, ggf. ultraschallunterstützte Tauchverfahren besser für Oberflächen aus dem Bereich der Hygiene-, Sanitär- und Medizinaltechnik, die eher selten einem abrasiven Reinigungsprozess ausgesetzt werden. Um die finanzielle Belastung der KMUs bei der Umsetzung der Projektergebnisse so gering wie möglich zu gestalten, sind beide Verfahrensvarianten in die bestehenden Anodisationslinien integrierbar.

2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

2.1. Herstellung und Modifikation lösemittelhaltiger Nanopartikelsysteme (TCI)

Ziel der Arbeiten in diesem Arbeitspaket war die Herstellung kolloidaler Titandioxid-Lösungen in organischen Lösemitteln. Die Lösungen sollten einen hohen Feststoffgehalt aufweisen und arm an Wasser und Chlorid sein. Bekannt waren verschiedene Herstellungsmethoden kolloidaler Titandioxid-Lösungen auf nicht-hydrolytischen Synthesewegen. Ausgangsstoffe für diese Synthesen sind dabei üblicherweise Titantetrachlorid und Titantetraalkoxide. Zahlreiche Veröffentlichungen nutzten die nicht-hydrolytische Umsetzung von Titantetrachlorid mit Benzylalkohol gemäß:

$$TiCl_4 + 4\ Ph\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \rightarrow TiO_2 + 4\ Ph\text{-}CHCl\text{-}CH_3 + 2\ H_2O \qquad (1)$$

Die analoge Umsetzung von Titantetrachlorid mit tert-Butanol (2-Methylpropan-2-ol) gemäß:

$$TiCl_4 + 4\ (CH_3)_3COH \rightarrow TiO_2 + 4\ (CH_3)_3CCl + 2\ H_2O \qquad (2)$$

war ebenfalls bekannt [6]. Da Benzylchlorid als krebserregend (Kategorie 1B) eingestuft ist und die Aufnahme über Haut und Atemtrakt als Kontaminationswege gelten, konzentrierten sich die Arbeiten am Institut für Technische Chemie auf die Umsetzung

von Titantetrachlorid mit tert-Butanol. Untersucht wurde der Einfluss der Synthesebedingungen (Temperatur, Konzentrationsverhältnis zwischen Titantetrachlorid und tert-Butanol, Einfluss eines niedrigsiedenden inerten Lösemittels wie Toluol, Ethanol und 2-Chlor-2-methylpropan) auf die Partikelgröße und andere physikalische Eigenschaften des Produktes.

Die Synthese kolloidaler Titandioxid-Lösungen in tert-Butanol wurde soweit ausgearbeitet, dass im kleinen Maßstab optisch transparente Lösungen mit einem Titandioxidgehalt von bis zu 30 Gewichts-% erhalten werden konnten. In einer typischen Synthese wurden 784,98 g (10,591 mol) tert-Butanol vorgelegt und eine Mischung aus 201,22 g (2,174 mol) 2-Chlor-2-methylpropan und 71,44 g (0,377 mol) Titantetrachlorid langsam hinzugetropft. Die Lösung wurde 12 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung für etwa 1 h unter Rückfluss (63 °C) erhitzt und erneut über Nacht für 12 h gerührt. Im Anschluss wurde 2-Chlor-2-methylpropan langsam abdestilliert. Bei der Temperaturerhöhung der Reaktionslösung auf 78 °C kam es zum Ausfallen eines weißen Niederschlags und die Destillation wurde gestoppt. Der Niederschlag verschwand nach 12 h Rühren bei Umgebungstemperatur.

Aus den Lösungen in tert-Butanol wurde durch Zugabe von n-Hexan ein weißer Feststoff ausgefällt, der bei 60 °C getrocknet wurde. Das Röntgenpulverdiffraktogramm (XRD; Bruker AXS D8 Advance mit Cu K_α-Strahlungsquelle [λ = 1,5406 Å]) eines so gewonnenen Pulvers ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Das Diffraktogramm zeigt die für Titandioxid in seiner Anatas-Modifikation typischen Reflexe bei 25°, 37°, 47° und 55°. Das Diffraktogramm zeigt ein starkes Grundrauschen und breite Signale, woraus sich schließen lässt, dass das Produkt aus kleinen Anatas-Partikeln mit einem erheblichen Anteil an amorphem Material handelt. Messungen der Teilchengröße in den Lösungen in tert-Butanol direkt nach der Synthese mittels der dynamischen Lichtstreuung (DLS, Anton-Paar Litesizer 500) ergaben einen Partikeldurchmesser von 6,3 nm (Abbildung 2a; Tabelle 1).

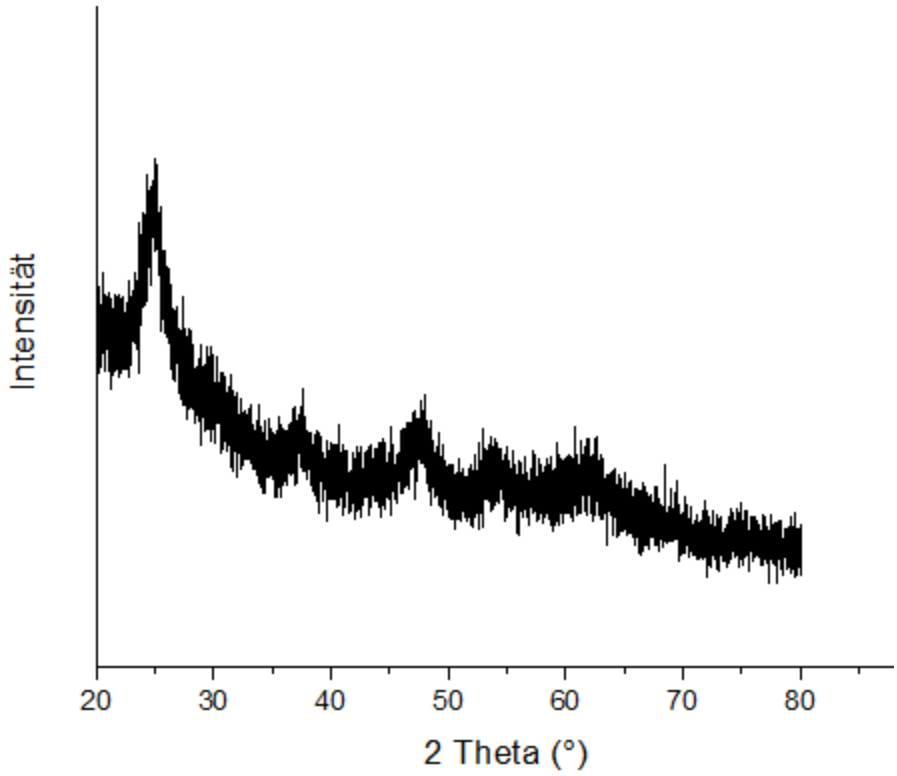


Abbildung 1: *Röntgenpulverdiffraktogramm eines Titandioxids, das durch Umsetzen von Titantetrachlorid mit tert-Butanol synthetisiert wurde.*

Tabelle 1: *Kolloidale Titandioxid-Lösungen, die dem Projektpartner fem zur Verfügung gestellt wurden.*

Lösemittel	Feststoffgehalt Gew.-%	Partikeldurchmesser nm	Zeta-Potential mV
tert-Butanol	19	6,3	
Propylenglykol	21	7,5	
Ethylenglykol	5,5	5,5	
Acetylaceton	21	3,5	
Dimethylsulfoxid	2,1 2,7	37 59	22,6 19,6

Durch Zusatz von Lösemitteln mit Siedepunkten größer 100°C zu den Titandioxid-Lösungen in tert-Butanol und anschließendem Abdestillieren des tert-Butanols wurden Lösungen in anderen Lösemitteln (Ethylenglykol, Propylenglykol, Acetylaceton, Dimethylsulfoxid, …) hergestellt. Kolloidale Titandioxid-Lösungen mit Feststoffgehalten bis etwa 20 Gewichts-% waren zugänglich (Tabelle 1). Die Gehaltsbestimmung erfolgte

durch Verdampfen des Lösemittels eines Aliquot der kolloidalen Lösung bekannter Masse und Wiegen des Trocknungsrückstandes. Fällung aus den Lösungen führte zu Feststoffen, die nach Trocknen mittels XRD ebenfalls als Anatas-Titandioxid identifiziert wurden. Die Partikelgrößen lagen gemäß den Ergebnissen der DLS-Messungen in der Regel bei deutlich unter 20 nm (Abbildung 2b-d, Tabelle 1).

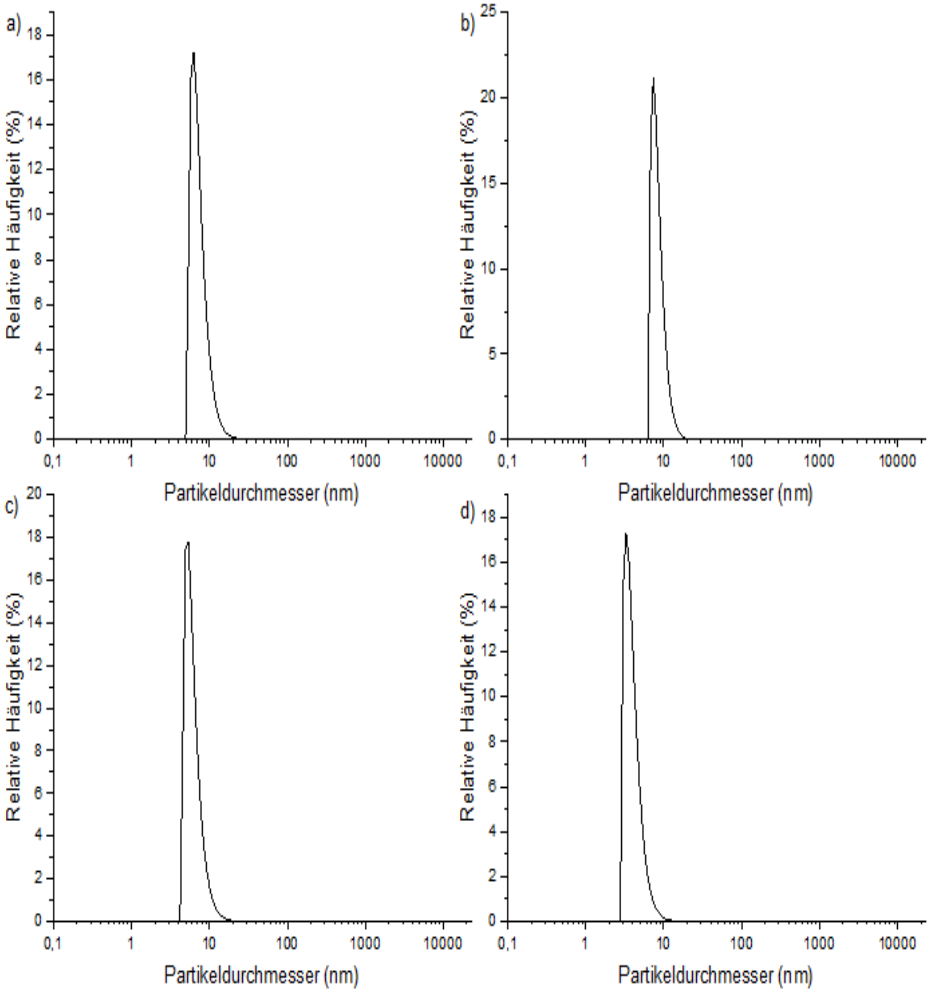


***Abbildung 2**: Teilchengrößenverteilung kolloidaler Titandioxide, die durch nicht-hydrolytische Synthese aus Titantetrachlorid in tert-Butanol hergestellt wurden, in Butanol (a), Propylenglykol (b), Ethylenglykol (c) und Acetylaceton (d).*

Auf Wunsch des Projektpartners fem wurden auf dem skizzierten Syntheseweg auch Lösungen in Dimethylsulfoxid hergestellt. Mit diesem Lösemittel waren auf dem gewählten Syntheseweg jedoch nur Suspensionen mit einem Feststoffgehalt kleiner 3 Gewichts-% zugänglich. Die Größe der Anatas-Partikel in den Dimethylsulfoxid war mit 37 nm bis 59 nm deutlich größer als bei den Lösungen in den anderen, in Tabelle 1 genannten, Lösemitteln.

Des Weiteren wurde Titandioxid durch Umsetzen von Titantetrachlorid mit Benzylalkohol nach einer bekannten Synthesevorschrift hergestellt und nach Ausfällen in Wasser dispergiert [7]. In einer typischen Synthese wurden 120,93 g (1,135 mol) Benzylalkohol vorgelegt und ein Gemisch aus 30,93 g (0,678 mol) Ethanol und 12,36 g (0,066 mol) Titantetrachlorid hinzugetropft. Die Lösung wurde anschließend unter Rückfluss erhitzt bis sich eine trübe, gelbe Lösung bildete. Anschließend wurde das Titandioxid mit Diethylether (etwa 700–1000 mL) ausgefällt. Der Feststoff wurde abzentrifugiert, mehrfach mit Diethylether gewaschen und anschließend mit Wasser aufgenommen. Auf diesem Weg wurden Lösungen mit einem TiO_2-Gehalt von bis etwa 20 Gewichts-% hergestellt (Tabelle 2). Die hydrodynamischen Durchmesser der Teilchen in den synthetisierten Lösungen lagen bei etwa 20 nm und die Zeta-Potentiale in der Regel zwischen 30 und 40 mV (Tabelle 2 und Abbildung *3*).

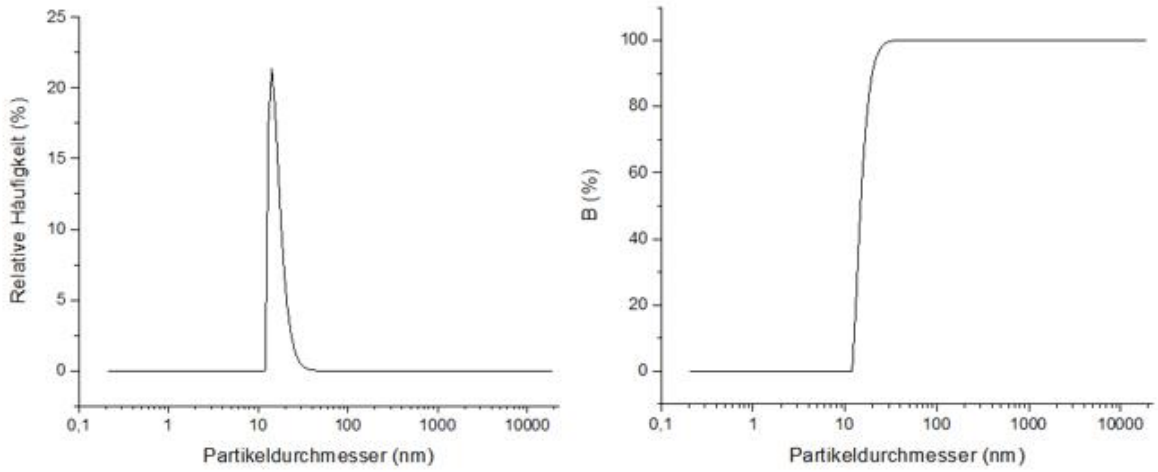


Abbildung 3: *Teilchengrößenverteilung kolloidalen Titandioxids, das durch nicht-hydrolytische Synthese aus Titantetrachlorid in Benzylalkohol hergestellt wurde, in Wasser.*

Versuche, durch Variation der Mengenverhältnisse von Titantetrachlorid/Ethanol/Benzylalkohol, der Temperatur und der Reaktionszeit Titandioxide mit Durchmessern deutlich kleiner 10 nm herzustellen, blieben erfolglos. Alle Variationen der genannten Parameter hatten ausschließlich Einfluss auf die Produktausbeute, jedoch nicht auf den Partikeldurchmesser und das Zeta-Potential der Kolloide in den gewonnenen wässrigen Lösungen. So wurden bei einem Ansatz mit einem Mengenverhältnis Ethanol:Benzylalkohol von 1:1 mittels DLS Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 5 nm direkt in der Reaktionslösung detektiert. Titandioxid konnte mit Diethylether jedoch nicht mehr ausgefällt werden; die Ausbeute betrug also 0%.

Tabelle 2: *Konzentration, hydrodynamischer Durchmesser und Zeta-Potential von kolloidalen Titandioxid-Lösungen in Wasser, die durch Umsetzen von Titantetrachlorid in Benzylalkohol, Ausfällen des Produktes und Redispergieren hergestellt wurden.*

#	Konzentration Gewichts- %	Hydrodynamischer Durchmesser nm	Zeta- Potential mV
1	7,6	26,3	18,2
2	16,9	24,1	21,6
3	22,7	22,1	33,0
4	16,1	21,5	33,2
5	18,9	20,2	35,3
6	4,8	29,5	42,3
7	14,7	20,8	34,5
8	19,5	23,4	37,0
9	22,8	20,7	37,2
10	24,5	23,1	39,0
11	16,4	17,3	40,9
12	15,2	17,7	40,4
13	12,6	21,1	35,5
14	14,0	17,6	35,9
15	21,2	17,6	37,0
16	19,8	17,7	34,0
17	17,4	17,5	34,2
18	10,8	15,3	39,6
19	17,7	23,6	39,1
20	16,3	23,6	41,2
21	8,9	24,5	44,4
22	14,2	23,7	40,1
23	15,7	20,9	38,5
24	12,3	19,6	39,7
25	12,6	20,6	39,9

2.2. Herstellung und Modifikation wasserbasierter Nanopartikelsysteme (TCI)

Ziel der Arbeiten in diesem Arbeitspaket war die Herstellung kolloidaler Titandioxid-Lösungen in Wasser, die Isolierung der Nanoteilchen und ggf. ihre Überführung in organische Lösemittel.

Bahnemann und Mitarbeiter, aber auch andere Arbeitsgruppen, hatten kolloidale Titandioxid-Lösungen durch Hydrolyse von Titantetrachlorid und Titantetraisopropoxid hergestellt. Dabei wurde in sehr stark verdünnten sauren Lösungen gearbeitet [8]. Auf diesem Wege konnten optisch transparente, kolloidale Lösungen mit einem Feststoffgehalt von etwa 1 Gewichts-% gewonnen werden.

Kolloidale wässrige Titandioxid-Lösungen wurden durch Hydrolyse von Titantetraisopropoxid (gelöst in 2-Propanol) in verdünnten Säuren (HCl, HNO_3) hergestellt. In einer typischen Synthese wurden 500 mL säurehaltigen Wassers mit pH 1,5 in einem Rundkolben vorgelegt und eine Lösung aus 36,1 g (0,601 mol) Propan-2-ol sowie 2,2 g (0,008 mol) Titantetraisopropoxid über einen Zeitraum von drei Stunden zugetropft. Die Lösung wurde über den Zeitraum des Zutropfens stetig trüber. Die Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur gerührt bis sie klar war (ca. 66 h). Das organische Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Auf diesem Wege wurden kolloidale Lösungen mit Feststoffgehalten bis etwa 1 Gewichts-% erhalten. In salzsaurer Lösung hatten die Teilchen einen Durchmesser von etwa 7 nm (Abbildung 4). In salpetersaurer Lösung waren die direkt nach der Synthese mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmten Teilchendurchmesser mit etwa 20 nm deutlich größer.

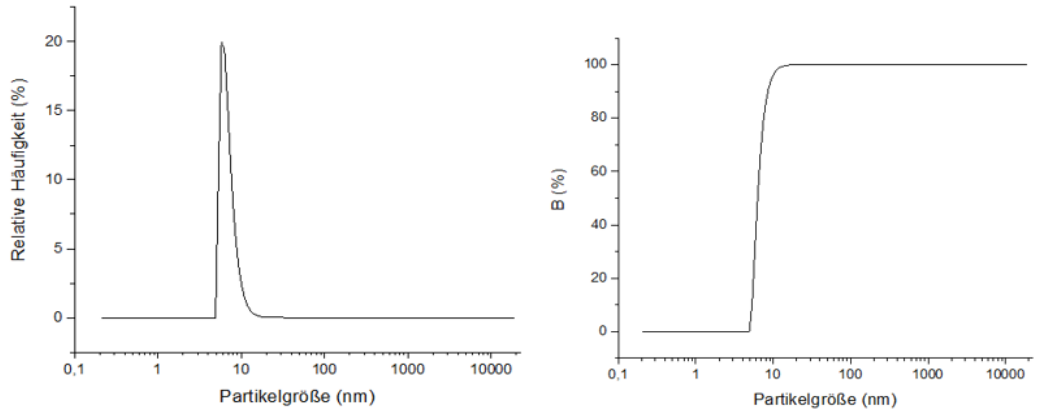


Abbildung 4: *Teilchengrößenverteilung kolloidalen Titandioxids in salzsaurer Lösung.*

Abbildung 5 zeigt ein typisches UV-VIS-Spektrum für Titandioxid in einem wässrigen Medium. Die Absorption setzt bei etwa 390 nm ein, was einer für Anatas typischen Bandlücke von 3,2 eV entspricht. Ein Größenquantisierungs-Effekt (Zunahme der Bandlücke bei abnehmender Größe des Halbleiterpartikels) wurde nicht beobachtet.

Röntgendiffraktogramme der durch Eindampfen der sauren wässrigen Lösungen und anschließendem Trocknen gewonnenen Feststoffe bestätigten, dass die Lösungen kolloidales Anatas enthielten (Abbildung 6).

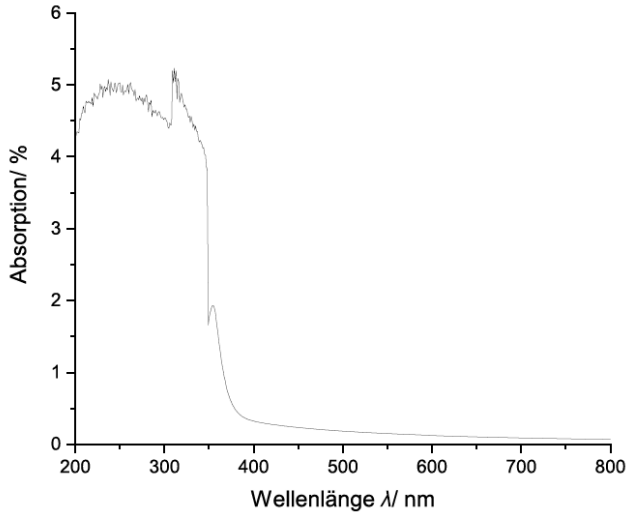


Abbildung 5: *UV-VIS-Spektrum einer salzsauren kolloidalen Titandioxid-Lösung*

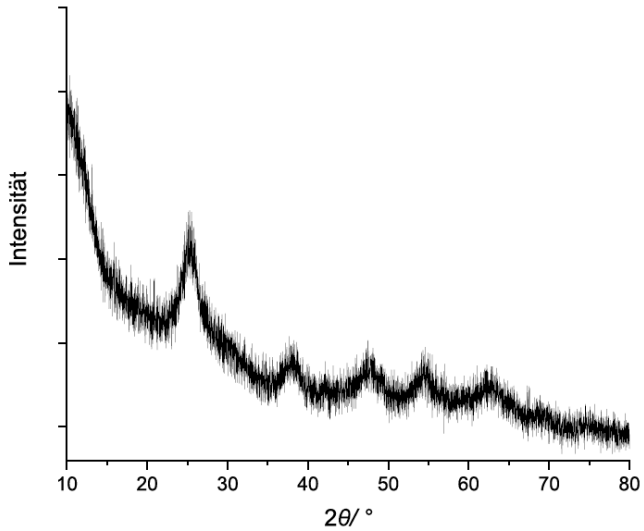


Abbildung 6: *Röntgenpulverdiffraktogramm eines Titandioxids, das durch Hydrolyse von Titantetraisopropoxid in salzsaurem Wasser synthetisiert wurde.*

Aus salzsauren Lösungen isolierte Anatas-Feststoffe wurden in verschiedenen organischen Lösemitteln redispergiert (Tabelle 3). In allen untersuchten Lösemitteln bildete sich anfangs eine Suspension. Nach drei Tagen war der dispergierte Feststoff ausgefallen und das Lösemittel bildete einen klaren Überstand.

Tabelle 3: *Lösungsverhalten von Titandioxid-Nanopartikeln in verschiedenen Lösemitteln.*

Lösemittel	TiO_2-Gehalt mg/mL Lösemittel direkt	Beobachtung
Methanol	11,5	milchige Lösung, Niederschlag
Ethanol	9,9	milchige Lösung, Niederschlag
Propan-2-ol	10,1	trübe Lösung, Niederschlag
Propan-1,2-diol	9,3	klare Lösung, Niederschlag
Toluol	11,2	trübe Lösung, Niederschlag
n-Hexan	11,3	klare Lösung, Niederschlag
Dimethylformamid	10,0	trübe Lösung, Niederschlag

Ausgehend von diesen Synthesen wurde am Institut für Technische Chemie daran gearbeitet, die Herstellungsvorschriften so zu modifizieren, dass Lösungen mit einem deutlich höheren Feststoffgehalt erhalten werden. Dazu wurden in umfangreichen Versuchsreihen die molaren Verhältnisse zwischen dem TiO_2-Precursor, dem Lösemittel und der Säure variiert. Abhängig vom molaren Verhältnis zwischen dem TiO_2-Precursor, dem organischen Lösemittel und der Säure wurde reines Anatas sowie mit Brookit oder Rutil verunreinigtes Anatas gewonnen. Reine Brookit- und Rutil-Phasen konnten nicht synthetisiert werden. Ebenso gelang es nicht, optisch transparente, kolloidale Titandioxid-Lösungen in Wasser mit einem TiO_2-Gehalt deutlich höher als 1 Gewichts-% herzustellen. Eine Erhöhung der Menge des Titan-Precursors führte bei pH-Werten größer 1 zur Bildung milchig weißer Suspensionen. Nur bei pH-Werten deutlich kleiner 1 konnten transparente Lösungen mit höheren Gehalten an Titan-Verbindungen hergestellt werden, wobei es offenbleibt, ob es sich dabei um Titandioxid oder um amorphe Titanhydroxide handelt.

2.3. Charakterisierung von Nanopartikelsystemen (DFI und TCI)

a) Teilchengröße und Zetapotential

Alle TiO_2-Nanopartikel Dispersionen und Lösungen, die für die Imprägnierung der Anodisierschichten mittels Dip-Coating verwendet werden sollen, wurden zunächst hinsichtlich ihrer Partikelgröße und des Zetapotentials der Partikel charakterisiert. Die Messungen erfolgten mit einem ZetasizerNano der Firma Malvern, welcher die Methode der dynamischen Lichtstreuung nutzt. Die Ausgangsdispersionen wurden schrittweise verdünnt, bis Doppelstreueffekte, die die Messergebnisse verfälschen können, weitgehend ausgeschlossen werden konnten. Neben den vom TCI synthetisierten 1%igen Lösungen in HCl bzw. HNO_3, standen drei weitere kommerzielle Dispersionen mit deutlich höheren Feststoffgehalten zur Verfügung, zwei Dispersionen der Firma Evonik (Aerodisp® W740X und W2730X mit 40 bzw. 30 % Feststoffgehalt) sowie eine Dispersion der Firma Tronox (CristalACTiV™ PC-S7 mit einem Feststoffgehalt von 10%). Das Titandioxid liegt lt. Hersteller-Angaben in allen Dispersionen in der Anatas-Modifikation vor. Die Primärpartikelgröße wird mit 21 nm (W740X) bzw. 14 nm (W2730X) angegeben. Die Firma Tronox gibt für ihr Produkt nur die spez. Oberfläche des Pulvers an, aus dem die Dispersion hergestellt wird. Diese liegt bei 300 m^2/g.

In Abbildung 7 sind die Teilchengrößenverteilungen, die für Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 1% gemessen wurden, dargestellt.

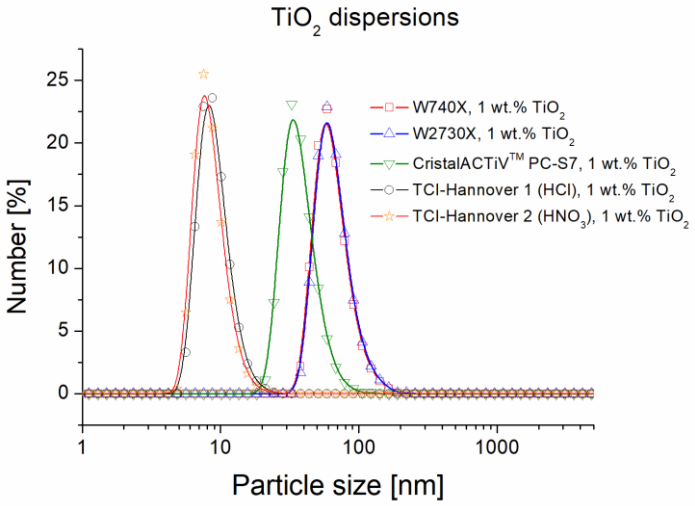


Abbildung 7: *Mittels dynamischer Lichtstreuung gemessene Partikelgrößenverteilung (Anzahlverteilung) aller TiO_2-Dispersionen*

Die beiden Dispersionen der Firma Evonik unterscheiden sich kaum voneinander. Die gemessene mittlere Teilchengröße der Anzahlverteilung beträgt etwa 70 nm. Die mittlere Partikelgröße in der Dispersion der Firma Tronox liegt mit etwa 38 nm deutlich darunter. In allen Dispersionen sind die Werte deutlich größer als die Primärpartikelgrößen der Titandioxidpulver. Das lässt auf eine Agglomeration der Partikel in den Dispersionen schließen. Mit Werten von 8-9 nm weisen die vom TCI synthetisierten Lösungen die geringsten Teilchengrößen auf. Um die Titandioxidpartikel in die Anodisierschichten einzubringen, müssen sie möglichst klein und wenig agglomeriert sein. Nach den vorliegenden Ergebnissen erscheint dazu neben den vom TCI synthetisierten Partikeln die kommerzielle Dispersion von Tronox eher geeignet zu sein, als die Dispersionen von Evonik.

Neben der Partikelgrößenverteilung wurde auch das Zetapotential der Partikel in den Dispersionen gemessen. Dieses hängt vom pH-Wert der Dispersionen ab.

In Tabelle 4 sind die ermittelten pH-Werte und Zetapotentiale der kommerziellen Produkte sowie der am TCI hegestellten Dispersionen zusammenfassend dargestellt.

***Tabelle 4**: pH-Werte der Dispersionen und Zetapotential der TiO_2-Partikel*

Dispersion	**Hersteller/Lieferant**	**pH-Wert**	**Zetapotential [mV]**
Aerodisp® W740X	Evonik	6,5	-30
VP Disp. W2730X	Evonik	7,1	-44
CristalACTiV™ PC-S7	Tronox	7,9	-41
TiO_2-TCI 1 (HCl)	TCI-Hannover	1,4	+29
TiO_2-TCI 2 (HNO_3)	TCI-Hannover	1,6	+25

Die pH-Werte der kommerziellen Dispersionen liegen im Bereich von 6,5 bis 8. Da der isoelektrische Punkt von Titandioxid weiter im sauren Bereich liegt, tragen die Partikel bei diesen pH-Werten eine negative Ladung. Die gemessenen Zetapotentiale der 1%igen Dispersionen lagen zwischen -33 mV und -44 mV. Dies deutet auf eine gute Stabilisierung hin. Die Zetapotentiale der TiO_2-Partkel in den mit Säure stabilisierten Lösungen des TCI weisen dagegen positive Werte auf. Mit Werten von +25 und +29 mV wird auch hier eine gute Stabilisierung erreicht.

Ob die Partikel bei der Imprägnierung der Anodisierschichten eher an den Porenwänden oder im Porengrund eingelagert werden, ist von der Wandladung der Poren der Anodisierschicht abhängig. Im Fall der am TCI synthetisierten Partikel in den sehr sauren Lösungen ist mit einer Einlagerung am Porengrund zu rechnen, da bei den niedrigen pH-Werten sowohl die Partikel als auch die Porenwände eine positive Ladung tragen werden und sich daher abstoßen (siehe Abbildung 8).

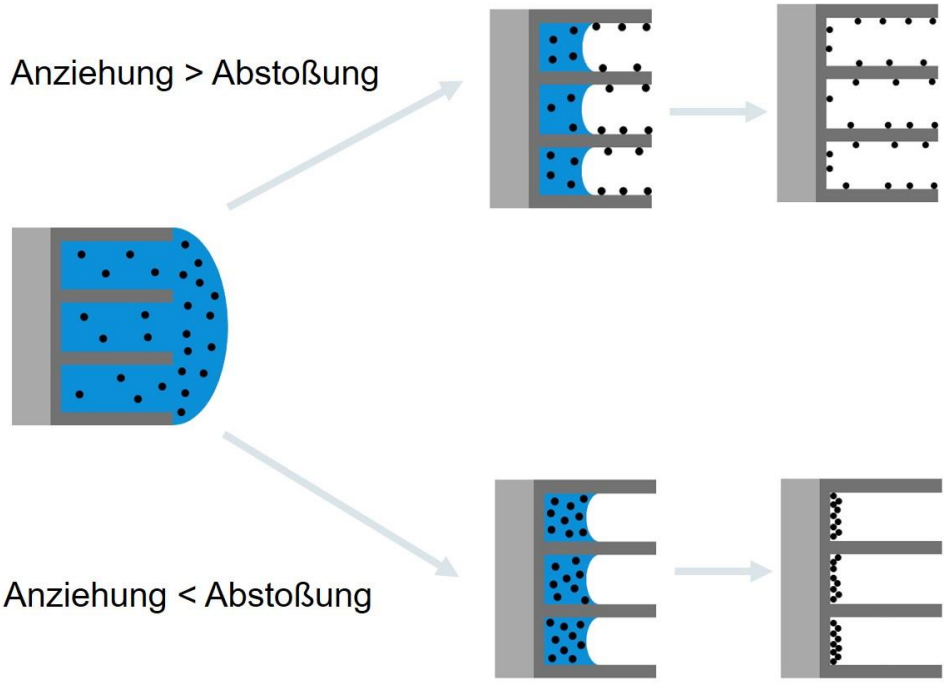


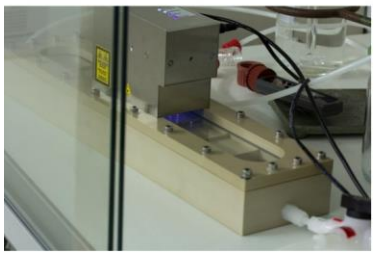
Abbildung 8: *Schema zur Einlagerung von Partikeln in Poren einer Anodisierschicht in Abhängigkeit der Partikel- und Porenwandladung*

Im Fall der kommerziellen Dispersionen, die eher neutrale bis leicht basische pH-Werte besitzen, ist die Art der überwiegenden Wechselwirkung vom isoelektrischen Punkt (IEP) der Aluminiumoxid-Porenwände abhängig. Der IEP von Aluminiumoxid wird – je nach Modifikation – mit Werten von 7-9,5 angegeben [9,10,11], d.h. dass bei den mittleren pH-Werten sowohl eine positive als auch eine negative Wandladung möglich ist. Somit könnten die Partikel – bei unterschiedlicher Ladung zu den Porenwänden – auch an den Wänden haften bleiben.

b) Photokatalytische Grundaktivität der TiO_2-Partikel

Um später die photokatalytische Aktivität der imprägnierten Anodisierschichten beurteilen zu können, wurde zunächst die Grundaktivität der unterschiedlichen Partikelsysteme untersucht. Dazu wurden die Partikel auf unterschiedliche Probensubstrate aufgebracht

und der NO_x-Abbau gemäß ISO 22197-1 untersucht. Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau der dazu verwendeten Messapparatur, in der auch später die imprägnierten Anodisierschichten auf ihre photokatalytische Aktivität hin untersucht wurden.



NO_x-Abbau gemäß ISO 22197-1

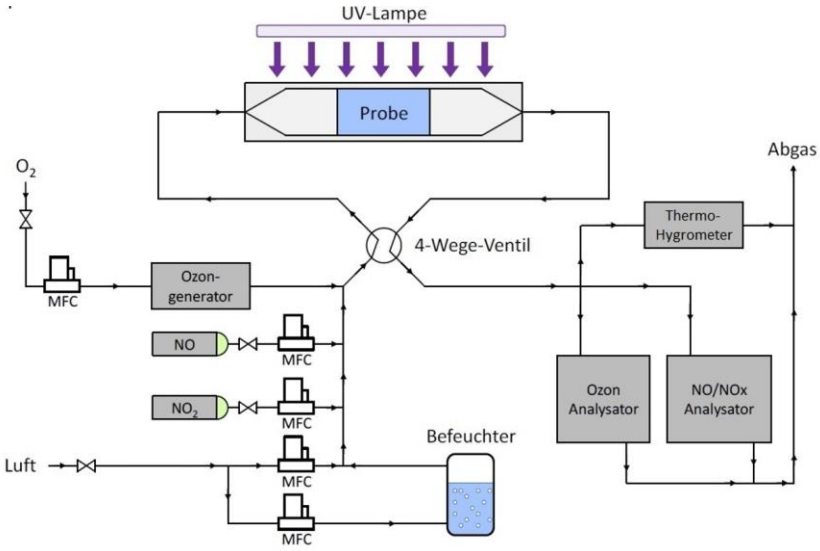


Abbildung 9: *Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von Partikeln und Schichten*

Abbildung 10 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse, die für die unterschiedlichen Partikel-Dispersionen gemessen wurden.

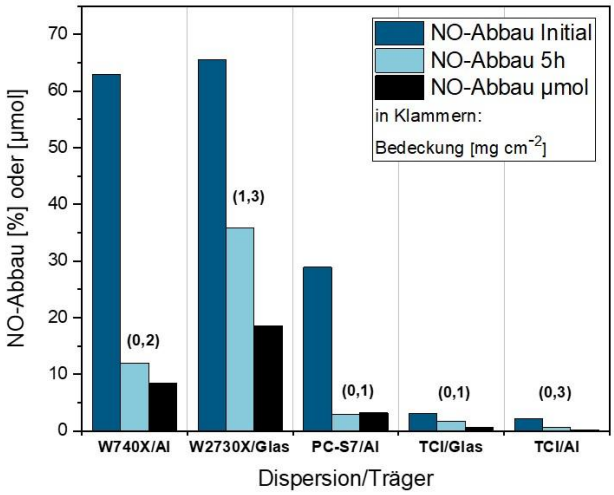


Abbildung 10: *Vergleich der NOx-Abbauraten der unterschiedlichen TiO2-Partikelsysteme*

Beim Vergleich der photokatalytischen Grundaktivität aller Dispersionen vor dem Anodisierprozess wurde die höchste Abbauaktivität gegenüber NO für beide EVONIK-

Dispersionen beobachtet (initialer NO-Abbau bis 66 %), gefolgt von der Tronox-Dispersion (29 %) und der TCI-Dispersion (3 %). Grundsätzlich wurden nur sehr geringe TiO_2-Beladungen auf den Trägern erreicht - bedingt durch die schlechte Haftung der kommerziellen Dispersionen auf unbehandelten Substraten (Al und Glas). Grund dafür sind in den Dispersionen vorhandene organische Stabilisatoren, die zu einer Ausbildung nadelartiger Strukturen beim Trocknen geführt haben. Dieser Effekt wurde nicht beobachtet für die TCI-Dispersion. Bei dieser sollte aber die Beständigkeit des Substrates (Al) gegenüber der sauren Lösung beachtet werden. Für behandelte Substrate (nach Beizen und Dekapieren) wurde eine etwas bessere Haftung beobachtet.

2.4. Herstellung von definierten Eloxalschichten aus konventionellen Anodisationselektrolyten für die elektrophoretische Einlagerung (fem)

Eloxalschichten weisen in Abhängigkeit vom Elektrolyten und den Abscheide-bedingungen eine mehr oder weniger geordnete, parallel gerichtete Porenstruktur auf und besitzen bekanntlich eine hohe offene Porosität. Die Porenstruktur soll hierbei als „Container“ für die elektrochemisch abgeschiedenen Titandioxid-Nanopartikel fungieren, damit auch nach einer abrasiven Reinigung der Fassade die photokatalytischen Eigenschaften erhalten bleiben. Zur Herstellung von strukturierten Aluminiumoxidschichten wurden Aluminium-Bleche aus der Legierung AlMg1 (EN AW-5005) verwendet. Tabelle 5 gibt die chemische Zusammensetzung der Legierung gemäß dem Legierungsschlüssel [12] wieder:

Tabelle 5: *Chemische Zusammensatzung des Aluminium-Blechs in %*

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Al
≤ 0,3	≤ 0,7	≤ 0,2	≤ 0,2	0,50 - 1,1	≤ 0,1	≤ 0,25	Rest

Vor der Anodisation wurden die Aluminiumteile vorbehandelt. Dabei werden die Probenbleche in einer alkalischen Abkochenentfettung bei 50 °C für 4 min entfettet, in einer Natronlauge (E6-Beize) gebeizt und in einem schwefelsauren Prozess neutralisiert. Das Beizen erfolgte für 5 min bei 50 °C, während die Dekapierung für 1 min in Nabudur 160a bei RT erfolgt. Zwischen den Vorbehandlungsschritten wurden die Bleche gründlich mit VE-Wasser gespült. Die Haftwassertrocknung erfolgte bei 70 °C für 5 min.

Im Anschluss an die Vorbehandlung erfolgte die Anodisation mittels Gleichstrom. Dazu wurde ein Edelstahlblech (V2A) als Kathode geschaltet, wohingegen das zu anodisierende Aluminiumblech die Anode darstellt. Die Fläche der Kathode beträgt 135 cm² und die Fläche der Aluminiumprobe 25 cm² im Kleinmaßstab und 125 cm² bei der Hochskalierung. Die Kontaktierung der Elektroden erfolgte oberhalb des Badspiegels.

Wie im dazugehörigen Arbeitspaket des Projektantrags beschrieben, kamen für die Anodisation des Aluminiumsubstrats Elektrolyte aus Schwefelsäure (H_2SO_4), Oxalsäure ($H_2C_2O_4$) bzw. Phosphorsäure (H_3PO_4) zum Einsatz. Ziel dieses Arbeitspakets war die Erzeugung meso- und makroporöser Oberflächen mit definierten Porengrößen zwischen 10-120 nm. Durch Parameterversuche wurden die nachfolgenden Prozessparameter (Konzentration, Temperatur, Spannung) ermittelt. Die Anodisationsbedingungen orientieren sich an mehreren Publikationen [13,14,15,16,17] und wurden im Rahmen dieser Arbeit empirisch weiterentwickelt.

Tabelle 6: *Elektrochemische Bedingungen der Anodisation von Aluminium*

Anodisationselektrolyt	Konzentration [g/l]	Spannung [V]	Temperatur [°C]	Porendurchmesser [nm]
Schwefelsäure	180	14	20	10 - 20
Oxalsäure	57	46	20	40 - 60
Phosphorsäure	41	118	20	120 - 160

Die Morphologie der Eloxalschicht hängt dabei stark von der Formierungsspannung ab [18]. Diese hängt wiederum mit dem Elektrolytparametern und der Badtemperatur zusammen. Um den Einfluss der Badtemperatur möglichst gering zu halten, wurde die Temperatur mithilfe eines Kryostaten konstant bei 20 °C gehalten. In Abhängigkeit von der Anodisationszeit konnten unterschiedlich dicke Schichten erzeugt werden, mit dessen Hilfe wiederum unterschiedliche Aspektverhältnisse zwischen Porendurchmesser und Porenlänge eingestellt werden konnten. Die Dicke der porösen Eloxalschicht ist proportional zur Ladung, die an der elektrochemischen Oxidation beteiligt ist [19]:

$$\text{Schichtdicke } (\mu\text{m}) = \frac{\text{Stromdichte } \left(\text{A/dm}^2\right) \times \text{Zeit (min)}}{3}$$

Bei der erzeugten Eloxalschicht stellt sich dabei ein Porenabstand ein, der proportional zur Formierungsspannung verläuft [20]. Dieses Verhältnis zwischen Porenabstand (Di)

und Spannung (U) kann durch Zuhilfenahme einer Proportionalitätskonstante k (k ca. 2.5 nm/V bei Anodisation zwischen 18-25 °C) dargestellt werden:

$$D_i = k \times U$$

Die Art des Elektrolyten und die daraus resultierende Badspannung bestimmt ebenfalls die Sperrschichtdicke der Eloxalschicht. Dabei stellen die elektrische Leitfähigkeit und die Säurestärke die wichtigsten Einflussgrößen bei der Auswahl des Elektrolyten dar [21]. Grundsätzlich beträgt dabei die Sperrschichtdicke (DB) ungefähr die Hälfte des Porenabstands [18].

$$D_i = 2 \times D_B$$

Bei der Anodisation in H_2SO_4 resultiert, aufgrund der hohen Säurestärke des Elektrolyten, eine niedrige Badspannung zwischen ungefähr 5 – 40 V. Die geringere Formierungsspannung hat eine geringere Sperrschichtdicke und gleichzeitig einen geringeren Porenabstand zur Folge. Dahingegen resultiert bei schwachen Säuren eine höhere Formierungsspannung, wodurch größere Poren mit gleichzeitig höherer Sperrschichtdicke erzeugt werden können [13,20]. In Abbildung 11 ist der Zusammenhang zwischen Porenabstand und Formierungsspannung bei Temperaturen von 18 – 25 °C dargestellt:

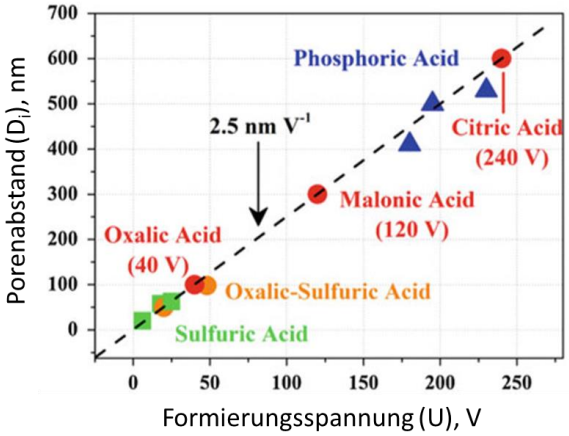


***Abbildung 11**: Zusammenhang zwischen Porenabstand und Formierungsspannung [26] nach [33,37,39]*

Generell können die Eigenschaften über die Art, Konzentration sowie die Variation der Prozessparameter (Spannung, Zeit, Badumwälzung, Temperatur) gesteuert werden,

wobei Spannung sowie Elektrolyttemperatur als priorisierende Stellschrauben im Anodisierprozess angesehen werden können.

Im Rahmen dieses Arbeitspakets konnten Porendurchmesser zwischen 10-200 nm erzeugt werden. Die kleinsten Porendurchmesser resultierten aus schwefelsauren Elektrolyten und lagen zwischen 5-20 nm. Mittels Oxalsäure-Elektrolyten können Porendurchmesser bis 70 nm bei 20 °C erzielt werden. Die größten Porendurchmesser lieferten Eloxalschichten aus Phosphorsäure-Elektrolyten, bei denen, in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung, maximale Porenweiten von 200 nm gemessen werden konnten. Die Porendurchmesser der im Rahmen dieses Projekts eingesetzten Elektrolyte sind in Tabelle 6 dargestellt.

Des Weiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit definierte Verzweigungsgrade der Eloxalschichten eingestellt. Dazu kamen zwei Verfahren zum Einsatz, einerseits die zuvor beschriebene industrielle, einstufige Anodisation mit Verzweigungen und die zweistufige Anodisation ohne Verzweigung. Ein weiterer Vorteil der zweistufigen Anodisation ist die Bildung hochgeordneter Porenstrukturen [13,18], mit dessen Hilfe ein idealisierter Oberflächenzustand für die EPD (Electrophoretic Deposition) erzeugt werden kann. Realisiert wird dies über eine Vorstrukturierung des Grundaluminiums durch die sogenannte zweistufige Anodisation. Beschrieben wurde dies auch bereits von Masuda und Fukuda [22,23] die hochgeordnete meso- und makroporöse Aluminiumoberflächen durch Anodisation von Aluminium in Schwefelsäure-, Oxalsäure- oder Phosphorsäureelektrolyten erzeugten [13,18,24]. Als Grundlage für die Erzeugung hochstrukturierter Poren wurden die zuvor genannten Prozessparameter der einstufigen Anodisation herangezogen. Nach dem ersten Anodisationsschritt erfolgt die Ablösung der Oxidschicht mit einer Chromphosphorsäure (20 g/l CrO_3 und 35 ml/l 85%iger H_3PO_4) bei 50 °C. Die Ablösezeit hängt von der Schichtdicke der Eloxalschicht ab und wurde empirisch ermittelt. Bei diesem Schritt werden die ungeordneten Poren entfernt. Wie bereits in der Literatur [25] beschrieben, kommt es durch dieses Ablöseverfahren zur Freilegung einer vorstrukturierten Eloxaloberfläche, welche auf Rücklosungseffekte bei der Porenbildung der Eloxalschicht zurückzuführen ist. Dadurch können im nachfolgenden Schritt hochstrukturierte Eloxalporen ohne Querverzweigungen erzeugt werden. Die zweite Anodisation erfolgte unter den identischen Anodisationsbedingungen wie die erste Anodisation. Der gesamte Prozessablauf ist in Abbildung 12 dargestellt.

Zusätzlich erfolgte im Nachgang ein Tauchprozess in 41 g/l Phosphorsäure über 90 Sekunden, um den Belag von der Oberfläche zu entfernen. Zur Vermeidung von Verschleppungen zwischen den Prozessbädern, wurden die Proben zwischen den Prozessschritten einem intensiven Spülprozess in VE-Wasser ausgesetzt.

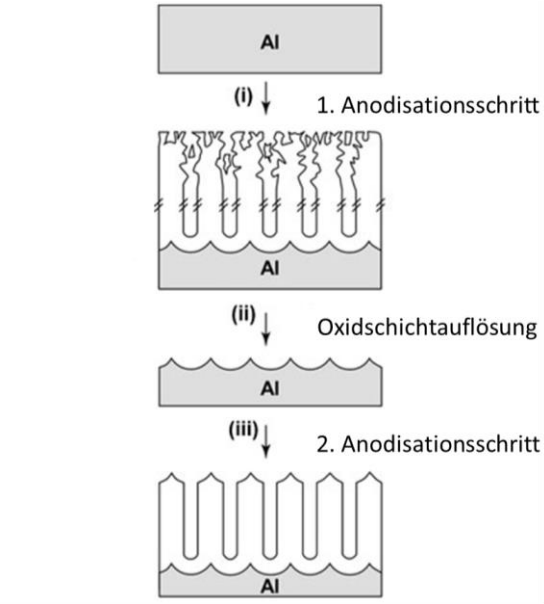


Abbildung 12: *Schematische Darstellung des Schichtbildungsmechanismus bei der zweistufigen Anodisation [25]*

Die Charakterisierung der erzeugten Eloxaloberfläche erfolgte anhand von REM-Untersuchungen-. Abbildung 13 zeigt die Porenstrukturen zweistufig anodisierter Proben in Abhängigkeit vom Anodisationselektrolyten.

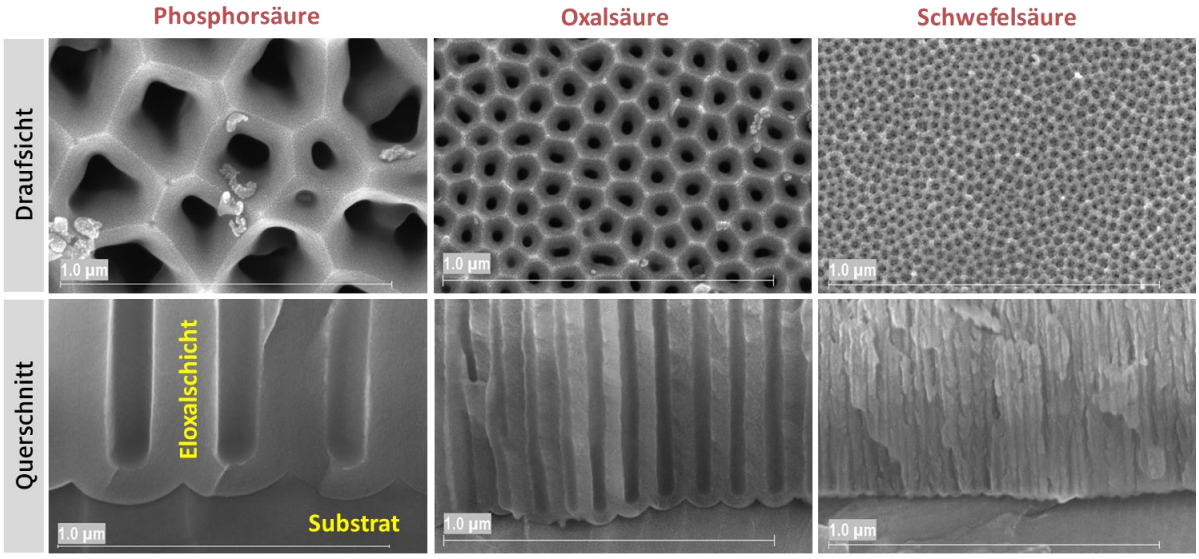


Abbildung 13: *REM-Aufnahmen der hochgeordneten Eloxalschichten aus einem zweistufigen Eloxalprozess in Abhängigkeit vom Anodisationselektrolyten [26]*

Zur späteren Untersuchung des Einlagerungsverhaltens von Nanopartikeln in verzweigte Eloxalporen, wurden Eloxalschichten mit Hilfe eines einstufigen Eloxalprozesses erzeugt. Abbildung 14 zeigt die Eloxalschichten im Bruch und in der Draufsicht.

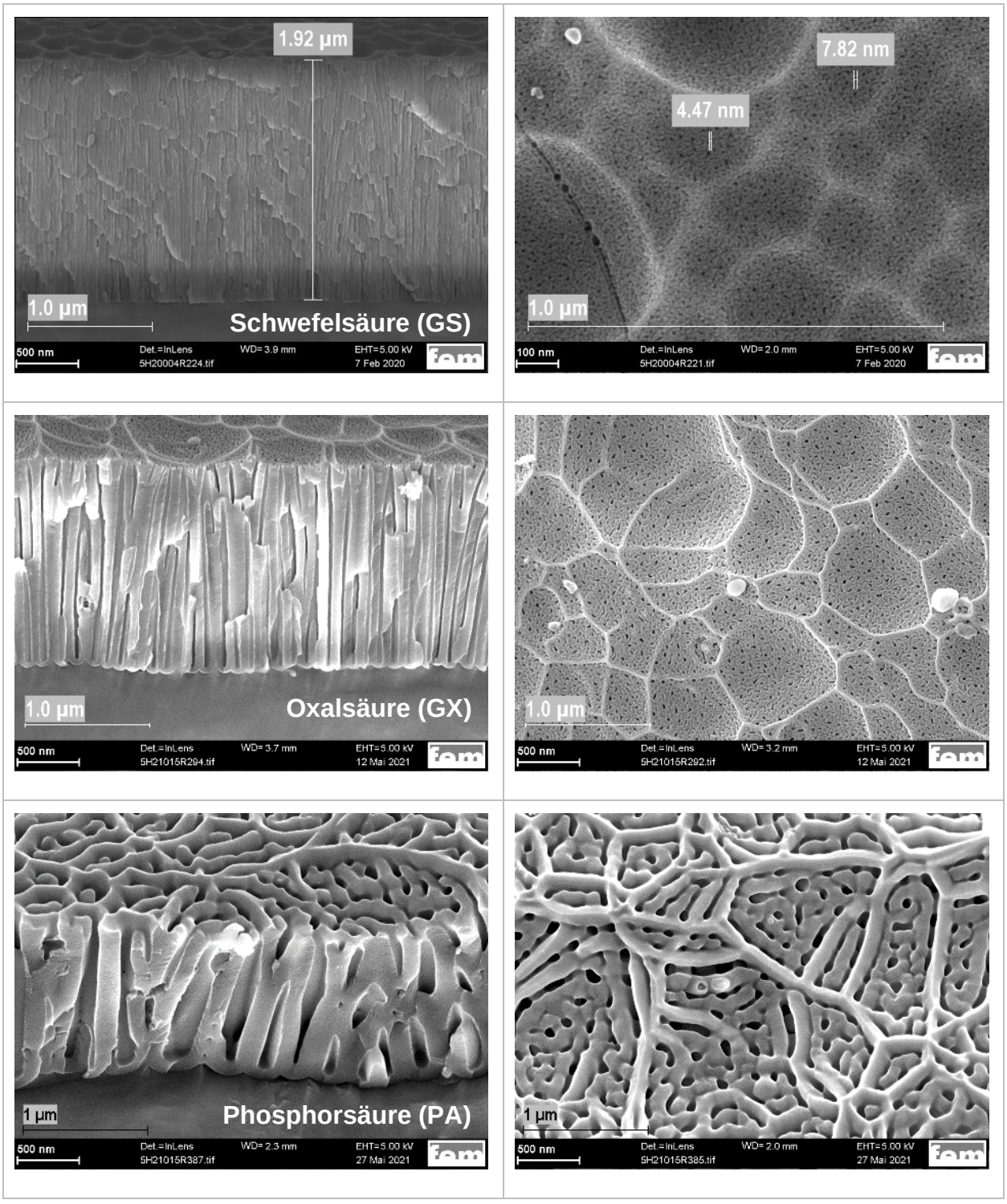


Abbildung 14: *REM-Untersuchung im Bruch (links) und in der Draufsicht (rechts) in Abhängigkeit vom Elektrolyten (Anodisationsverfahren)*

Die REM-Untersuchung veranschaulicht das Problem der Zugänglichkeit der Eloxalporen bei einstufigen Anodisationsverfahren. Im Vergleich zu den Ergebnissen der zweistufigen Anodisation zeigt sich eine deutliche Verengung der Poren beim GS- (Schwefelsäure) und GX-Verfahren (Oxalsäure) im Bereich der Porenöffnung. Gleichzeitig weisen alle Anodisationsverfahren eine ausgeprägte Verzweigung im Bereich der Porenöffnung auf, dessen Auswirkung auf die Partikeleinlagerung zu betrachten ist. Um der erstgenannten Problematik vorzubeugen, wurden die Eloxalschichten einer Nachbehandlung in Phosphorsäure unterzogen. Dabei kommt es, wie in Abbildung 15 ersichtlich, zur chemischen Rücklösung des Aluminiumoxids, wodurch der Durchmesser der gesamten Eloxalpore zunimmt und das Aspektverhältnis von Porendurchmesser zu Zelldurchmesser variiert werden kann.

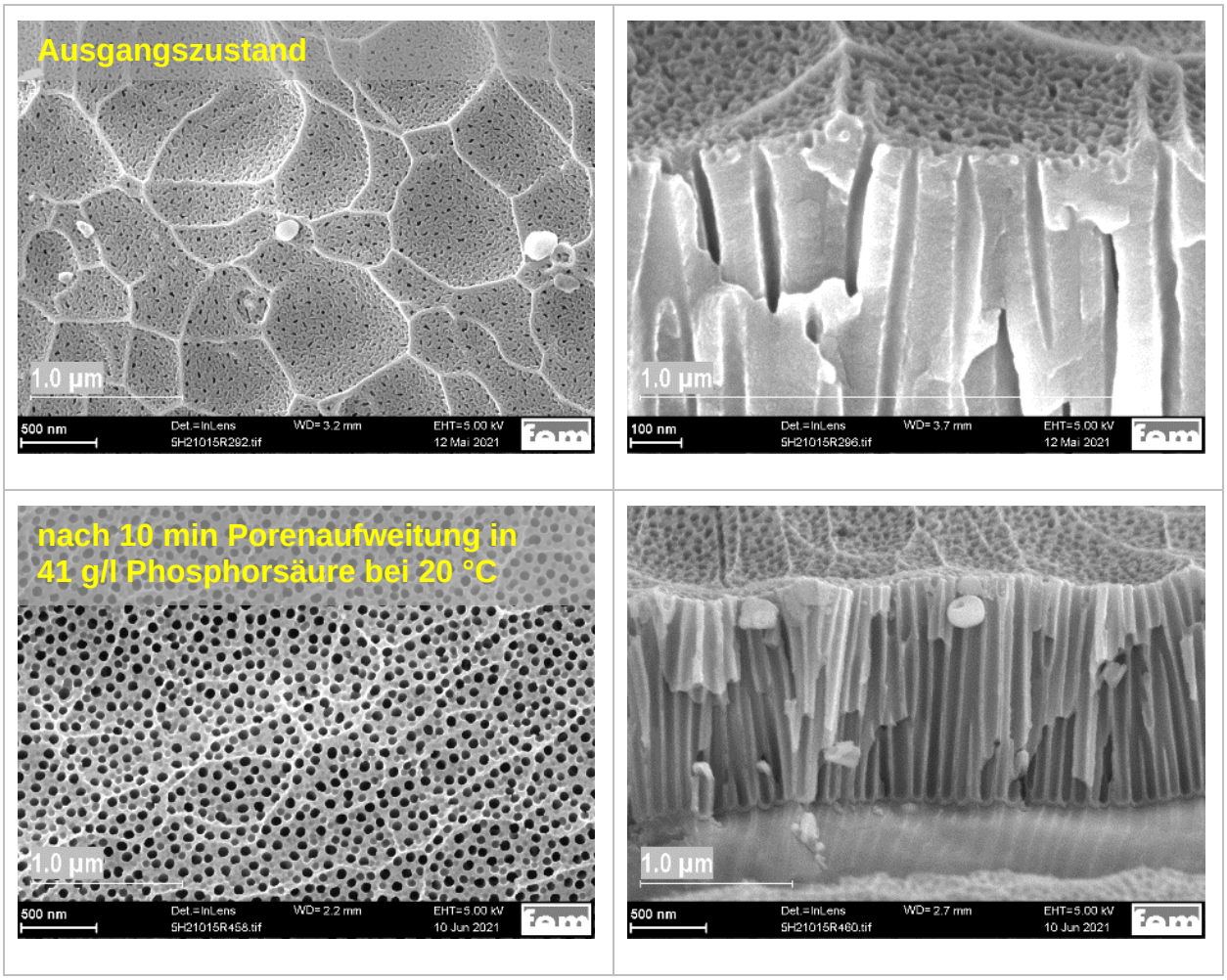


Abbildung 15: *Einfluss der Porenaufweitung auf die Eloxalstruktur einer GX-Schicht in der Draufsicht (links) und im Bruch (rechts)*

Des Weiteren wurde der Einfluss der unterschiedlichen Kontaktierungsverfahren auf die Schichtdickenverteilung untersucht. Dabei wurde deutlich, dass die Kontaktierung mittels

Al-Schraube unterhalb des Badspiegels sich positiv auf die Schichtdickenverteilung der Eloxalschicht auswirkt. Bei der nachfolgenden elektrophoretischen Einlagerung zeigte sich aber eine Verschlechterung der Einlagerungsergebnisse mit diesem Kontaktierungsverfahren. Um einen Wechsel der Kontaktierungsmethode mit dazugehöriger Entfernung der Eloxalschicht zu vermeiden, erfolgte im Rahmen dieses Projekts hauptsächlich die Kontaktierung oberhalb des Badspiegels. Die Ergebnisse der Schichtdickenverteilung sind am Beispiel von Phosphorsäure in Abbildung 16 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Schichtdicke im Bereich der Badoberfläche höher ausfällt und mit steigender Eintauchtiefe abnimmt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Strömungsgeschwindigkeit an der Badoberfläche höher ist, wodurch eine stärkere Kühlung an der Badoberfläche vorliegt. Die geringere Temperatur bedingt eine schwächere Rücklösung und dadurch geringfügig engere Poren an der Badoberfläche. Generell zeigt sich in diesem Elektrolyten ein stärkerer Effekt der Rücklösung im Vergleich zur Leitfähigkeit. Dieser Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Porendurchmesser kann insbesondere für die anfänglich sehr inhomogene Partikeleinlagerung mittels EPD herangezogen werden.

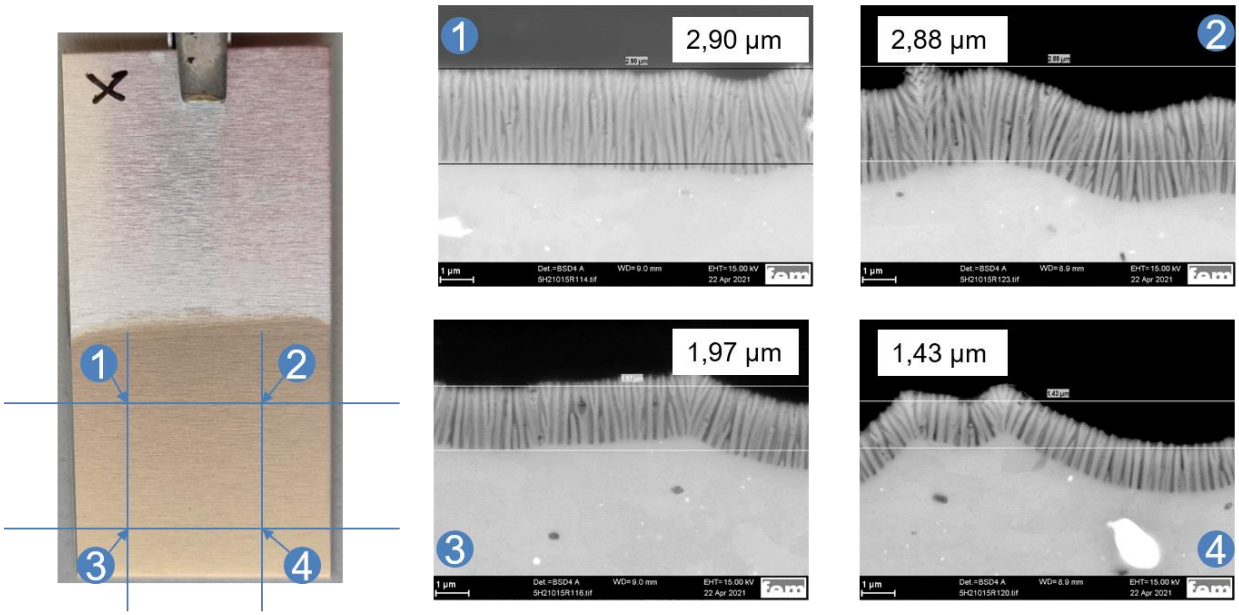


Abbildung 16: *Exemplarische Darstellung einer in 41 g/l Phosphorsäure anodisierten Probe und deren Schichtdickenverteilung im Querschliff*

2.5. Herstellung von definierten Eloxalschichten mittels MPAA-Prozess für die Tauchimprägnierung (DFI)

a) Festlegung der Probenvorbehandlungsparameter

Im Rahmen des Projektes wird die Aluminium-Legierung EN-AW5005 (AlMg1) – eine typische Fassadenlegierung – in Blechform mit einer Stärke von 0,8 mm eingesetzt. Bei der Legierung handelt es sich um eine Walzlegierung, d.h. es liegt eine Orientierung der Körner und auch der ausgeschiedenen intermetallischen Phasen in Walzrichtung vor. Abbildung 17 zeigt die Kornausrichtung und vorliegende intermetallische Phasen in der Legierung. Die intermetallischen Phasen bestehen aus größeren Fe-reichen Partikeln, die zusätzlich Si und Mg enthalten. Daneben treten auch kleine Mg_2Si-Partikel auf.

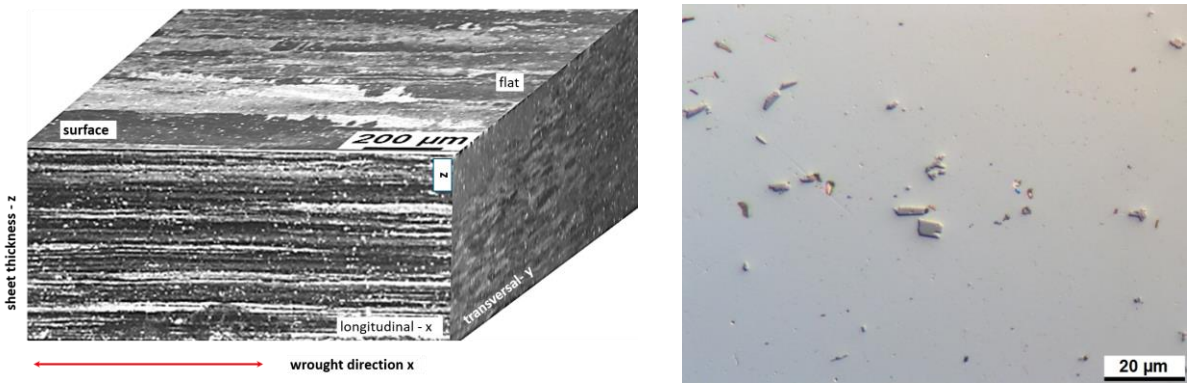


Abbildung 17: *3-D-Bild der Kornstruktur (geätzter Zustand) der Legierung (links) und mikroskopische Aufnahme des Gefüges mit intermetallischen Phasen (rechts).*

Da sowohl größere intermetallische Partikel als auch die mehrere Mikrometer dicke Walzhaut auf der Oberfläche der Bleche die Ausbildung einer gleichmäßigen Anodisierschicht behindern, wird vor dem Anodisieren ein mehrstufiger Vorbehandlungsprozess durchgeführt. Dieser besteht aus den drei Schritten Heißentfettung, Beizen und Dekapieren. Im Rahmen des Projektes wurde der Einfluss der Parameter Temperatur und Zeit der einzelnen Probenvorbehandlungsschritte auf die Oberflächengüte vor dem Anodisieren untersucht:

1. Heißentfettung (Bonderite C-AK 62018): c = 35 g/l

a) 60 °C, 10 min

b) 60 °C, 15 min

2. Beizen (Bonderite C-AK 62251): c = 50 g/l

a) 50 °C, 5 min

b) 60 °C, 2 min

3. Dekapieren (HNO_3): 28,6 Gew. %, RT

a) 2 min

b) 5 min

Sowohl bei der Heißentfettung als auch beim Dekapieren ist der absolute Materialabtrag mit max. 2,6 mg (bei ca. 50 cm^2 Fläche) sehr gering. Daher kann bei diesen Schritten die Dauer kürzer gehalten werden. Der entscheidende Schritt bei der Vorbehandlung ist das Beizen. Bei 50 °C und 5 min Behandlung beträgt der Beizabtrag ∅ 4,7 mg/cm^2, was etwa 17,4 µm entspricht. Bei 60 °C und 2 min werden ∅ 3,1 mg/cm^2, d.h. ca. 11,6 µm abgetragen. Abbildung 18 zeigt REM-Aufnahmen der Aluminiumoberfläche nach den einzelnen Behandlungsschritten. Dazu wurde eine Probe mit Markierungen versehen, so dass immer die gleiche Stelle untersucht werden konnte.

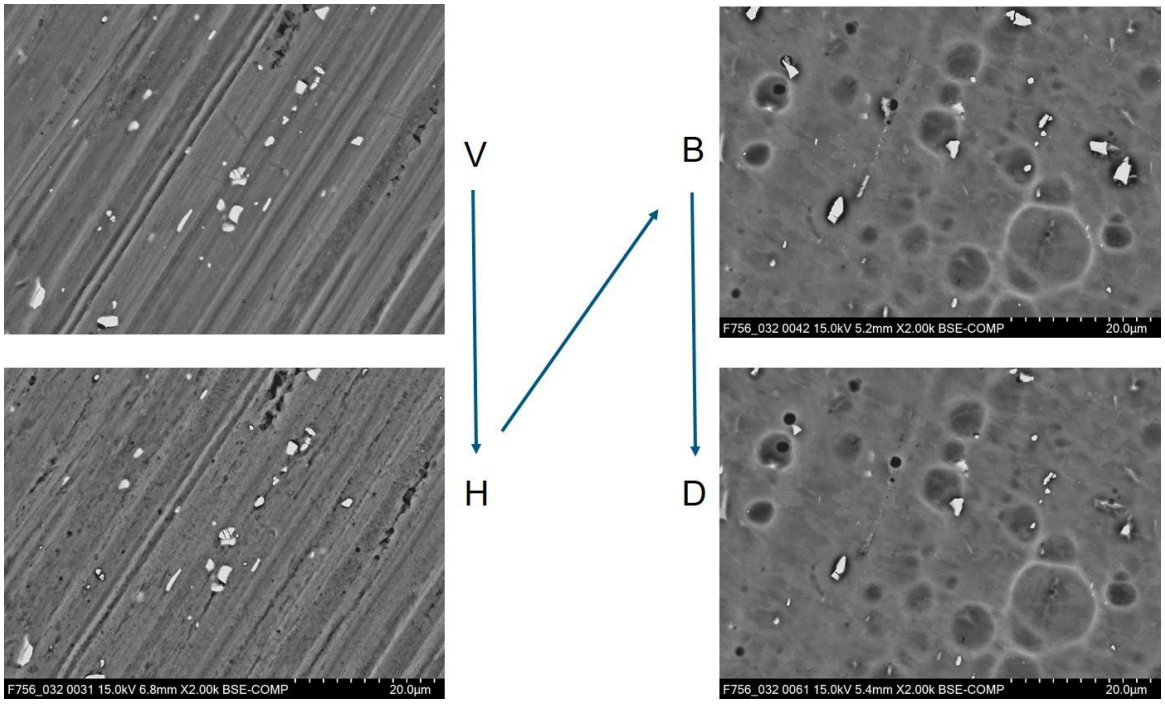


Abbildung 18: *REM-Aufnahmen der EN-AW5005 Oberfläche vor der Behandlung (V), nach der Heißentfettung (H), nach dem Beizen (B) und nach dem Dekapieren (D).*

Auf der Oberfläche der unbehandelten und der heißentfetteten Probe sind deutlich die Walzspuren und die Ausrichtung der intermetallischen Partikel in Walzrichtung sichtbar.

Durch die Heißentfettung erfolgt ein leichter Angriff der Oberfläche, wobei verstärkt die Aluminium-Matrix um die intermetallischen Partikel herum aufgelöst wird (Abbildung 18, links). Nach dem Beizvorgang, der mit einem größeren Materialabtrag verbunden ist, weist die Aluminiumoberfläche eine deutlich veränderte Struktur auf. Statt der ausgerichteten intermetallischen Partikel gibt es nun eine ausgeprägte Mulden- oder Beizgrübchenstruktur. Diese sind ebenfalls in Walzrichtung ausgerichtet, denn sie entstehen durch das vollständige Auflösen der Matrix um die Partikel herum, so dass diese schließlich aus der Mulde herausfallen. Beim anschließenden sauren Dekapieren werden vor allem die an der Oberfläche liegenden intermetallischen Partikel angegriffen und verkleinert (Abbildung 18, rechts).

Aufgrund der Ergebnisse wurden folgende Parameter für den weiteren Projektverlauf festgelegt: Heißentfettung bei 60 °C (10 min), Beizen bei 50 °C (5 min) und Dekapieren bei RT (2 min). Mit diesem Prozess wurden alle Proben für das Anodisieren in der Anlage vorbehandelt.

b) Aufbau der Kleingalvanikanlage und Optimierung des Versuchsaufbaus

Um den Prozessablauf möglich anwendungsnah zu gestalten, wurde eine Kleingalvanikanlage (Fa. Walter Lemmen GmbH) mit entsprechend beheizbaren Vorbehandlungsbädern und Fließ- und Standspülen angeschafft und in Betrieb genommen.

Abbildung 19: *Für den Vorbehandlungs- und Anodisierprozess genutzte Kleingalvanikanlage (links), sowie der externe Potentiostat (rechts).*

Das Anodisierbad kann sowohl geheizt, als auch gekühlt werden (Abbildung 19, links). Für das Anodisieren wird ein externer Potentiostat (IPS, PGU 100V-10A) verwendet, so dass in einer 3-Elektrodenanordnung potentiostatisch anodisiert werden kann. Aufgrund der festen Positionierung der Kathoden im Anodisierbad und des Mindestfülllevels war eine Optimierung der Probenhalterung nötig, um einen stabilen Anodisierprozess zu gewährleisten.

c) Optimierung der Anodisierparameter

Da in die Anodisierschichten Partikel eingelagert werden sollen, sind offene Poren mit einem Durchmesser von etwa 100 nm erforderlich. Die zu erreichende Zell-/Porengröße hängt neben der Spannung und anderen Parametern sehr wesentlich von der verwendeten Säure ab, wobei vor allem in organischen Säuren wie Zitronensäure oder Weinsäure sehr weite Poren erzielt werden [27]. Dazu sind jedoch in der Regel auch sehr hohe Spannungen erforderlich. Im Rahmen des Projektes wird Phosphorsäure eingesetzt und ein modifizierter Prozess mit erhöhter Temperatur angewandt. Diese modifizierte Phosphorsäureanodisation (MPAA) wurde im Rahmen eines früheren Projektes entwickelt und insbesondere die Parameter Temperatur, Spannung und Haltezeit im Hinblick auf die Ausbildung der gewünschten Porenstruktur für die Legierung AA1050 optimiert [28]. Da die Legierungszusammensetzung Einfluss auf den Anodisierprozess hat, muss für die hier verwendete Legierung EN-AW5005 eine weitere Optimierung der Parameter erfolgen. Dabei dienen die bisherigen Erfahrungen als Anhalts-/Ausgangspunkt.

Als Elektrolyt für das Anodisieren wird 20%ige Phosphorsäure verwendet. Zielgrößen für die zu optimierenden Parameter sind Porenöffnungen von >100 nm und Schichtdicken von 2-4 µm. Zunächst werden die Parameter Temperatur, Spannung und Haltezeit optimiert. Folgender Bereich wurde mittels statistischer Versuchsplanung (DoE) untersucht:

- Temperatur: 35 – 45 °C
- Spannung: 40 – 55 V
- Anodisierdauer: 60 – 420 s

In den meisten Fällen blieb die Beizstruktur (Grübchen) auch nach dem Anodisieren sichtbar, was auf die geringe Dicke der Anodisierschichten (wenige µm) zurückgeführt werden kann. Abbildung 20 zeigt die Oberflächenstruktur und Dicke von Anodisierschichten, welche bei 35 °C mit einer Spannung von 55 V erzeugt wurden.

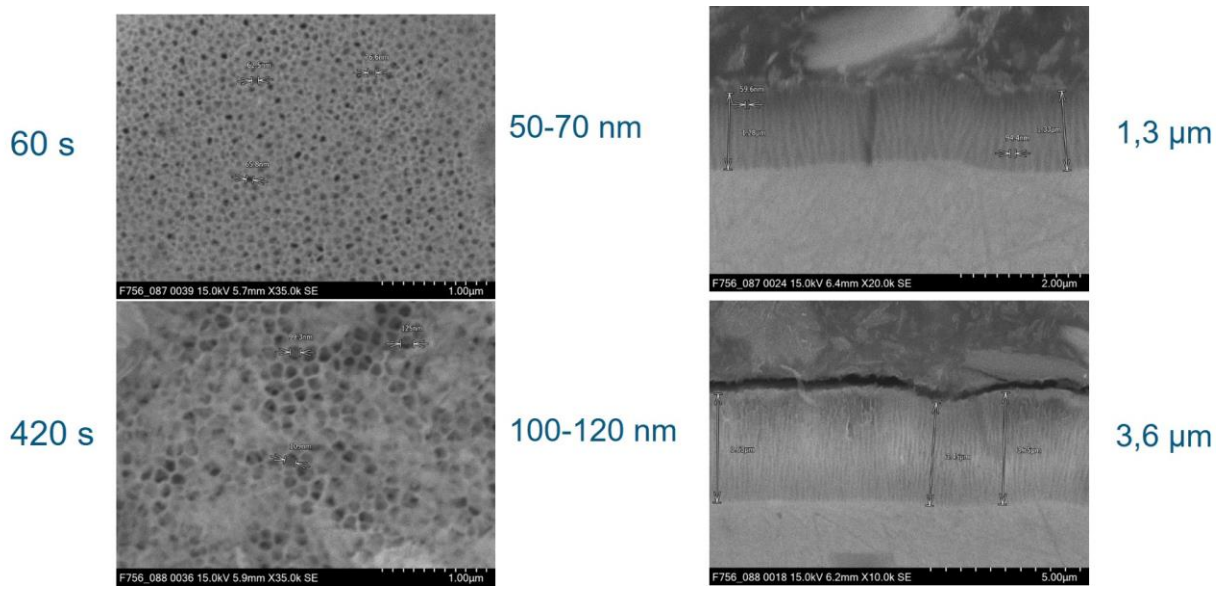


Abbildung 20: *Einfluss der Anodisierzeit auf Porenöffnung und Dicke von Anodisierschichten (Temperatur 35 °C, Spannung 55 V).*

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass auch bei der niedrigen Prozesstemperatur von 35 °C bei einer Spannung von 55 V nach längeren Anodisierzeiten (420 s) Porengrößen von >100 nm und Schichtdicken von ca. 3,5 µm erreicht werden. Es zeigt sich aber auch, dass sich auf der Oberfläche nach langer Anodisierzeit deutliche Ablagerungen bilden, die den Zugang zu den Poren behindern.

Die Auswertung der statistischen Versuchsplanung ergibt, dass insbesondere die Temperatur und die Spannung sehr großen Einfluss auf die Porenweite haben, während die Anodisierdauer bei gegebener Spannung weniger Einfluss hat. In Abbildung 21 sind exemplarisch zwei dieser Auswertungen dargestellt. Mit sehr hohen Spannungen (55 V – 60 V) könnten bei 45 °C Porenweiten deutlich über 150 nm erzeugt werden (Abbildung 21, links), jedoch ist die Prozessstabilität bei solchen Bedingungen nicht gegeben. Kleinste Spalte oder Kanteneffekte führen hier oft zu einem unkontrollierten Stromanstieg. Die Zielgröße von 100 nm Porenweite wird nach der Auswertung bereits bei „milderen“ Bedingungen 41 – 43°C und 50 – 55 V erreicht (bei 180 s Anodisierzeit).

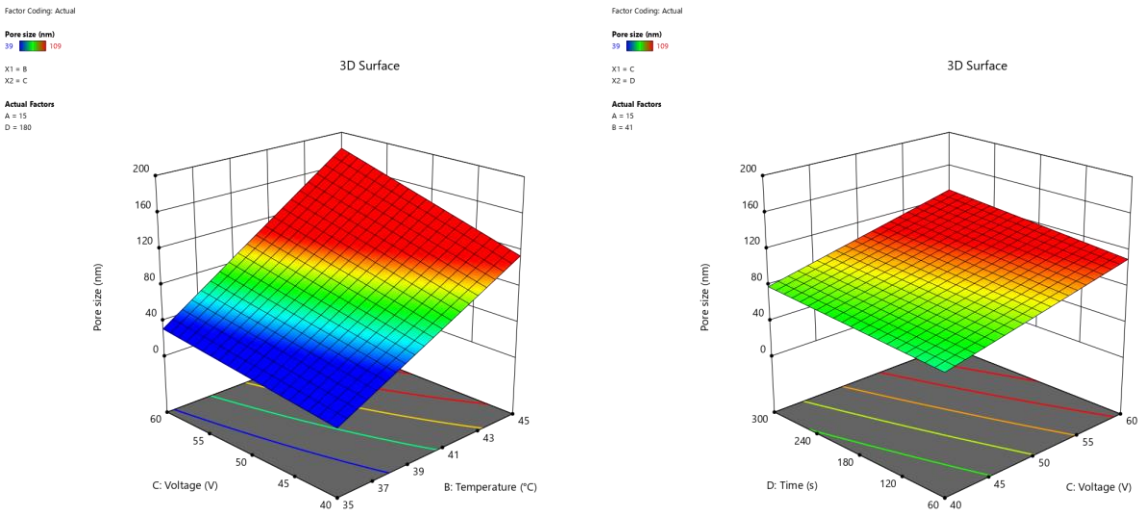


Abbildung 21: *DoE-Auswertung des Einflusses von Spannung und Temperatur auf die Porengröße bei einer Säurekonzentration von 15% und Anodisierdauer von 180 s (links) und des Einflusses von Spannung und Anodisierdauer bei einer Säurekonzentration von 15% und einer T*

Eine deutlich längere Anodisierzeit führt bei gegebener Temperatur und Spannung nur zu einer vergleichsweise geringen Steigerung der Porengröße (Abbildung 21, rechts). Wie die Auswertungen der Porenweite und der Schichtdicke aller durchgeführten Experimente zeigt (Abbildung 22), besteht auch kein linearer Zusammenhang zwischen Porenweite und Anodisierzeit (Abbildung 22, links). Dies macht die Betrachtung des Zentralpunktes des DoE (48 V, 40 °C) im Vergleich zu den Ergebnissen bei 40 V und 45 °C deutlich.

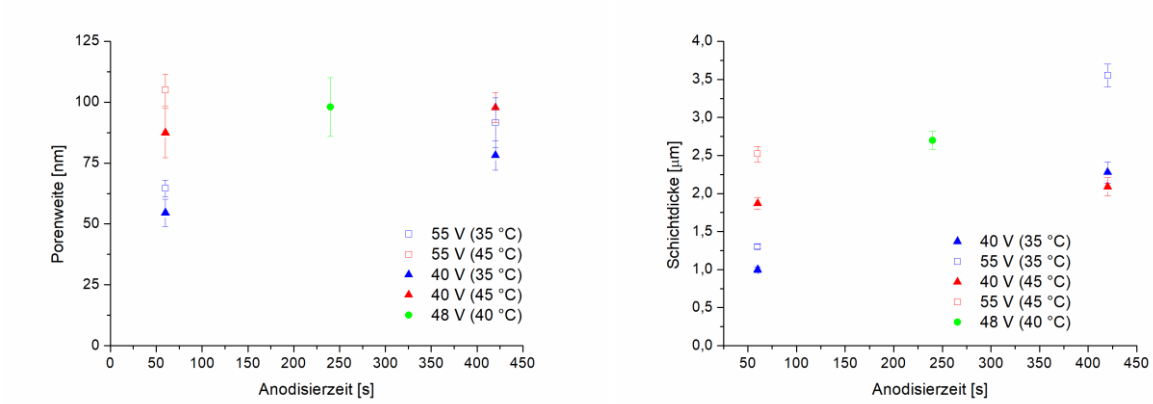


Abbildung 22: *Gemessene Porenweiten (links) und Schichtdicken (rechts) in Abhängigkeit der Anodisierzeit bei unterschiedlichen Spannungen und Temperaturen.*

Bei hohen Prozesstemperaturen sorgt eine verstärkte Rücklösung der Schichten dafür, dass vor allem die Schichtdicke mit zunehmender Anodisierzeit nicht weiter anwächst, sondern eher wieder reduziert wird (Abbildung 22, rechts). So ist der Wert für die bei 45 °C anodisierte Schicht (40 V, 420 s) geringer als der Wert der bei 35 °C unter sonst gleichen Bedingungen hergestellten Schicht.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass bei Spannungen von >45 V die für die Imprägnierung gewünschte Porenweite erreicht wird. Neben der Erreichung der reinen Porenweite muss aber auch die Oberflächenqualität mitberücksichtigt werden. Bei längeren Anodisierzeiten wird die Bildung der sog. Vogelneststruktur beobachtet, die den offenen Zugang zu den Poren verhindert und deshalb vermieden werden sollte. Bei der verwendeten 20%igen Phosphorsäure tritt dieser Effekt bereist nach 180 s Anodisierzeit sehr deutlich auf (Abbildung 23). Aus diesem Grund wurde die Säurekonzentration auf 10 Gew.% verringert. Dies führte dazu, dass eine deutlich sichtbare Vogelneststruktur unter sonst gleichen Bedingungen erst nach 300 s Anodisierzeit auftritt (Abbildung 23).

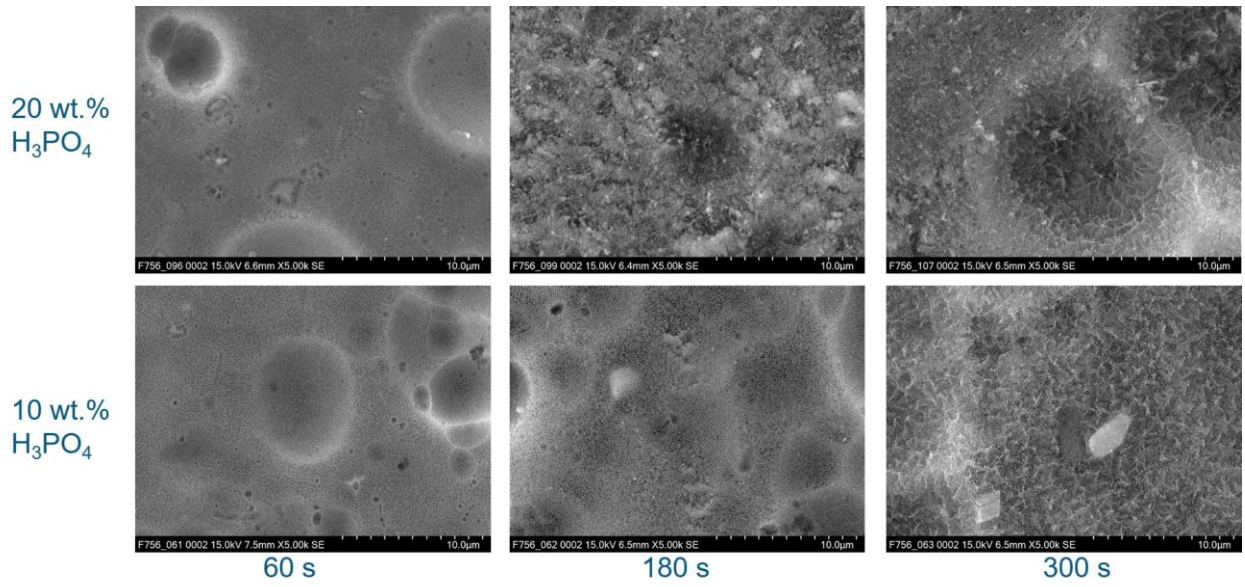


Abbildung 23: *REM-Aufnahmen der Oberflächenstrukturen von Anodisierschichten, die bei 40 °C und 50 V Spannung hergestellt wurden.*

Eine Reduzierung der Säurekonzentration hat einen deutlich positiven Einfluss auf die Oberflächenqualität. Gleichzeitig wird die Porenweite aber nur geringfügig verringert, wie die Auftragungen der Auswertungen in Abbildung 24 zeigen. Bei einer Anodisierzeit von 300 s ist der Wert in 10 %iger Phosphorsäure sogar größer als der Wert, der in 20 %iger Phosphorsäure erzielt wird. Dies wird auf eine stärkere Rücklösung bei der höheren

Konzentration zurückgeführt. Dass bei längeren Anodisierzeiten die Rücklösung eine Rolle spielt, zeigt sich auch daran, dass bis zu einer Zeit von 180 s ein deutliches Porenwachstum beobachtet wird, während darüber hinaus kaum noch ein Porenwachstum erfolgt.

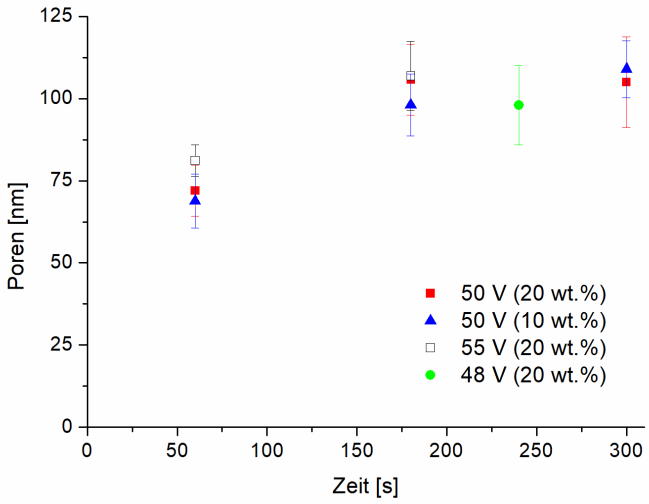


Abbildung 24: *Porenweite in Abhängigkeit der Anodisierzeit und der Säurekonzentration.*

Schließlich wurden folgende Parameter als die optimalen hinsichtlich Porenweite und Oberflächenqualität (offene Porenstruktur ohne Vogelnester) festgelegt:

- Elektrolyt: 10 wt.% Phosphorsäure
- Temperatur: 42 °C
- Spannung: 55 V
- Anodisierzeit (bei 55 V): 180 s

Wie Abbildung 25 zeigt, wird mit diesen Parametern eine Anodisierschicht mit einer Dicke von ca. 1,8 µm und einer offenen Porenstruktur mit Porenweiten von 85 – 105 nm erzeugt.

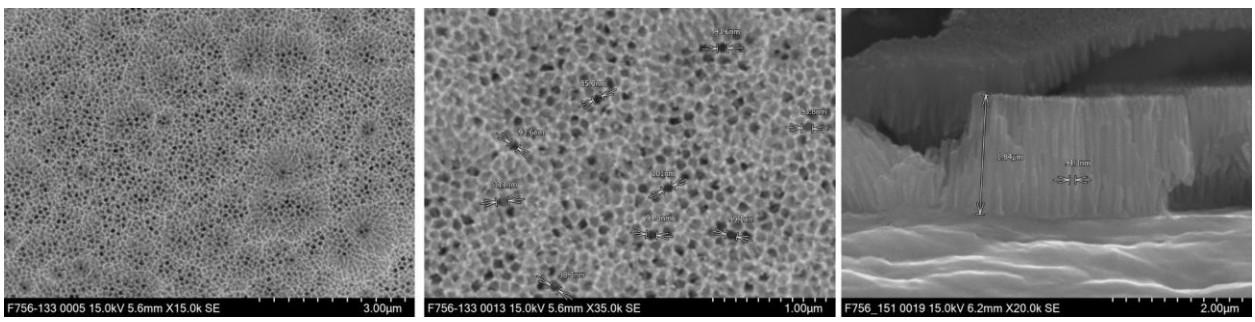


Abbildung 25: *REM-Aufnahmen der Oberfläche und der Bruchfläche einer mit optimierten Parametern erzeugten Anodisierschicht.*

Die Schichtdicke liegt dabei im unteren Zielbereich. Sie könnte durch längere Anodisierzeiten erhöht werden. Dabei besteht allerdings das Risiko der Ausbildung der unerwünschten Vogelneststrukturen, weshalb auf längere Zeiten verzichtet wird.

Alle für die Dip-Coating-Experimente (Tauchimprägnierung) verwendeten Anodisierschichten, wurden mit diesen optimierten Parametern hergestellt.

2.6. Elektrophoretische Einlagerung der modifizierten Nanopartikel (fem)

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes werden die synthetisierten Nanopartikel in die zuvor definiert hergestellten Eloxalschichten eingelagert. Die Abscheidung der Nanopartikel erfolgt in Anlehnung an die Veröffentlichung von Fori et al. [29,30] unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Ergebnisse der Vorversuche. Grundsätzlich wird bei der elektrophoretischen Einlagerung (EPD) ein elektrisches Feld an das System Nanopartikelsuspension/eloxiertes Aluminium angelegt, so dass die Nanopartikel elektrophoretisch in die Porenstruktur der Eloxaloberfläche wandern. In Abhängigkeit von der Ladung der Nanopartikel muss das eloxierte Aluminium als Anode oder Kathode geschaltet werden. Aufgabe dieses Arbeitspakets ist die grundlegende Betrachtung der Einflussgrößen des Nanopartikelsystems (Partikelgröße, Zetapotential, Konzentration, Lösemittel) auf die elektrophoretische Einlagerung.

Im ersten Schritt wurden wasserfreie Suspensionen eingesetzt, ursächlich dafür waren die nachfolgenden Punkte: Wasser besitzt aufgrund seiner hohen Permittivität ($\varepsilon = 78$) ein hohes Dissoziationsvermögen, welches zur Erhöhung der Partikelladung beiträgt. Wässrige Suspension verfügen daher über eine erhöhte Leitfähigkeit, die auf die EPD einen negativen Einfluss besitzt [31]. Das ist darauf zurückzuführen, dass wiederum die hohe Ionenkonzentration eine Kompression der diffusen Schicht zur Folge hat. Unter derartigen Bedingungen verliert die Partikelsuspension ihre Stabilität und es bilden sich größere Partikelagglomerate, wodurch die elektrophoretische Mobilität verringert wird [32]. Zudem kann es zu einer Joule’schen Erwärmung kommen, die über den erhöhten Stromfluss der frei beweglichen Ionen erklärt werden kann und im Worst-Case eine Suspensionsdestabilisierung zur Folge hat [33]. Nicht-wässrige Systeme weisen dahingegen eine geringere Joule’sche Erwärmung auf, was auf die geringeren

elektrischen Leitfähigkeiten zurückzuführen ist [34]. Des Weiteren wird die Verwendung organischer Lösungsmittel dem Einsatz von Wasser vorgezogen, da es bereits bei geringen Spannungen zur Elektrolyse des Wassers kommen kann [31]. Dies führt zu Gasentwicklung an den Elektrodenoberflächen, die die Partikeleinlagerung negativ beeinflussen kann. Zudem sind elektrochemische Reaktionen möglich, die eine Schädigung des Elektrodenmaterials zur Folge haben können [35]. Die meisten organischen Lösemittel weisen dahingegen eine gute chemische Stabilität auf und können auch unter höherer Spannung ohne Zersetzung verwendet werden [33]. Bezüglich Kosteneffizienz und aus ökologischen Gründen werden Suspensionen auf Wasserbasis gegenüber organischen Lösungsmitteln bevorzugt [35].

Dazu wird im ersten Schritt eine zuvor definierte Phosphorsäureschicht mit großem Porendurchmesser eingesetzt, wobei die Applikationsparameter konstant gehalten worden sind. Grundsätzlich wurde dabei erwartet, dass eine höhere Partikelladung sowie eine kleinere Partikelgröße die elektrophoretische Einlagerung in die hochstrukturierten Eloxaloberflächen verbessert. Zu Beginn kamen eine kommerzielle sowie drei synthetisierte TiO_2-Suspensionen zum Einsatz. Bei der kommerziellen Suspension handelt es sich um das Produkt Nyacol® TiSol EG der Firma Nyacol Nano Technologies Inc. Als Lösemittel kommt bei diesem Produkt Ethylenglykol zum Einsatz, die Konzentration der eingesetzten Suspension beträgt 6 Gew.-%, die Partikelgröße liegt bei durchschnittlich 25 nm wobei das Zetapotential 30 – 40 mV beträgt. Zum Erhalt dieser Partikeldurchmesser musste die Suspension vorab einer Ultraschallbehandlung unterzogen werden (Ultraschall Sonifier W – 250 D. Parametereinstellung: Zeit 5 min, Amplitude 60 %, Pulse 0,8 s, Pause 0,5 s). Daraufhin wurde die Suspension auf 2 Gew.-% verdünnt und vor jeder Verwendung in einem Ultraschallbad für 10 min bei RT behandelt, wodurch eine stabile Suspension erzeugt werden kann. Im ersten Schritt sollten die im Vorversuch des Projektantrags dargestellten Ergebnisse mit einer Suspensionskonzentration von 1 Gew.-% bei 150 V für 7 Minuten nachgestellt werden. Leider blieb dieser Versuch ohne Erfolg. Auch die Änderung der Badparameter: Badspannung, Konzentration der Suspension, Einlagerungszeit, Stromart (DC und AC) und Rührung führte zu keinem vergleichbar guten Ergebnis wie die Vorversuche. Wie Abbildung 26 zeigt, konnten im Rahmen dieser Parameterversuche vereinzelt TiO_2-Nanopartikel innerhalb der Porenstruktur nachgewiesen werden. Anders als

erwartet, zeigte sich bei geringeren Spannungen eine stärkere Schichtbildung auf der Porenoberfläche. Daher wird angenommen, dass die Einlagerung nicht auf das anliegende elektrische Feld und die damit verbundene Elektrophorese, sondern auf die Kapillarkräfte beim Eintauchprozess (analog Dip-Coating) zurückzuführen ist. Die Schichtbildung auf der Oberfläche wurde auf anhaftende Suspension zurückgeführt, woraufhin ein nachgeschalteter Spülprozess in Wasser eingeführt wurde.

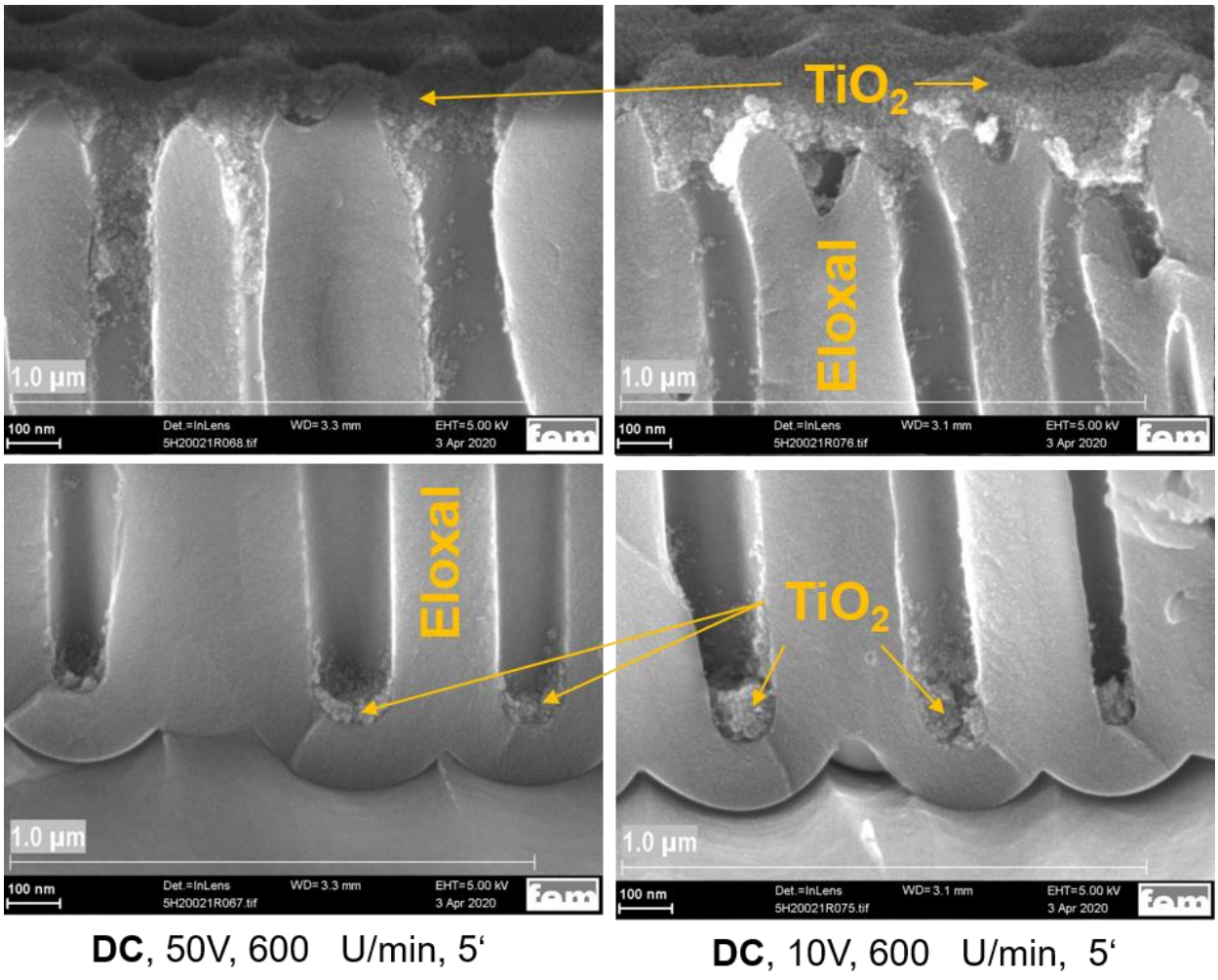


Abbildung 26: *EPD in eine Phosphorsäure Eloxalschicht (Porenoberfläche – oben und Porengrund – unten) einer 2 Gew.-% TiO_2-Suspension (Nyacol® TiSol EG) bei unterschiedlichen Prozessparameter unter RT*

Im nächsten Schritt wurde die EPD mit den synthetisierten Suspensionen des TCI durchgeführt. Dabei kamen lösemittelhaltige Suspensionen in tert-Butanol, Ethylenglykol und Propylenglykol mit Partikelgrößen kleiner 10 nm zum Einsatz, die nicht weiter stabilisiert wurden. Ursächlich für die Auswahl dieser unterschiedlichen Lösemittel ist der Zusammenhang zwischen Lösemitteleigenschaften und der elektrophoretischen

Mobilität (μ), welche die Bewegung eines geladenen Teilchens im elektrischen Feld (E) beschreibt. Neben dem Zeta-Potential (z) ist die elektrophoretische Mobilität auch von der Dielektrizitätskonstante (ε_r), der Viskosität des Mediums (h) und der Doppelschichtdicke $f(\kappa a)$ abhängig [36]. Die Doppelschichtdicke ist wiederum von dem Debye-Hückel-Parameter (κ) und dem Partikelradius (a) abhängig. ε_0 stellt in diesem Fall die Dielektrizitätskonstante des Vakuums dar.

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r \mathrm{z}}{3\eta} f(\kappa a)$$

Die Debye-Länge (κ^{-1}) ist in diesem Fall umgekehrt proportional zu der Quadratwurzel der Ionenstärke des Mediums [37]. Dabei kommt es bei geringer Elektrolytkonzentration zu einer vergrößerten Debye-Länge. Bei höheren Elektrolytkonzentration kommt es dahingegen zur Kompression der diffusen Schicht aufgrund der hohen Ionenzahl [38]. Somit wird die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht durch die Dielektrizitätskonstante des Lösemittels sowie die Temperatur entscheidend beeinflusst [39]. In Tabelle 7 sind die relevanten Parameter der einzelnen Lösemittel dargestellt. Die Lösemittel wurden so ausgewählt, dass ein direkter Zusammenhang zu den Lösemittelparametern hergestellt werden kann.

Tabelle 7: *Lösemitteleigenschaften nach Besra et al. [31]*

Lösemittel	**tert-Butanol**	**Ethylenglykol**	**Propylenglykol**
Dielektrizitätskonstante	12,45	37,7	32
Viskosität bei 25 °C [mPa·s]	16,13	3,35	43,4

Charakterisiert wurden die synthetisierten Suspensionen im Hinblick auf das Zeta-Potential und die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der TiO_2-Konzentration. Grundsätzlich wurde davon ausgegangen, dass sich ein höheres Zeta-Potential positiv auf die elektrophoretische Mobilität und die damit verbundene Partikeleinlagerung auswirkt. Die Charakterisierung der Suspensionen zeigt (Abbildung 27), dass geringere Konzentrationen zu einer Steigerung des Betrags des Zeta-Potential führen, die zu einer Steigerung der elektrophoretischen Mobilität führt. Dabei reduziert sich gleichzeitig die Leitfähigkeit, was auf eine Reduktion der Ionenstärke zurückzuführen ist. Grundsätzlich ist diese Verringerung wünschenswert, da sich dadurch die Doppelschicht der

Nanopartikel ausdehnt und eine erhöhte Suspensionsstabilität erzielt werden kann [31,40]. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der Charakterisierung der nachfolgend eingesetzten Suspensionen.

***Tabelle 8**: Ergebnisse der Charakterisierung der TiO_2-Suspensionen*

TiO_2-Suspension in:	tert-Butanol	Ethylenglykol	Propylenglykol
Gew.-% TiO_2	19	5,5	21
Ø-Partikelgröße [nm]	7,4	9,0	8,5

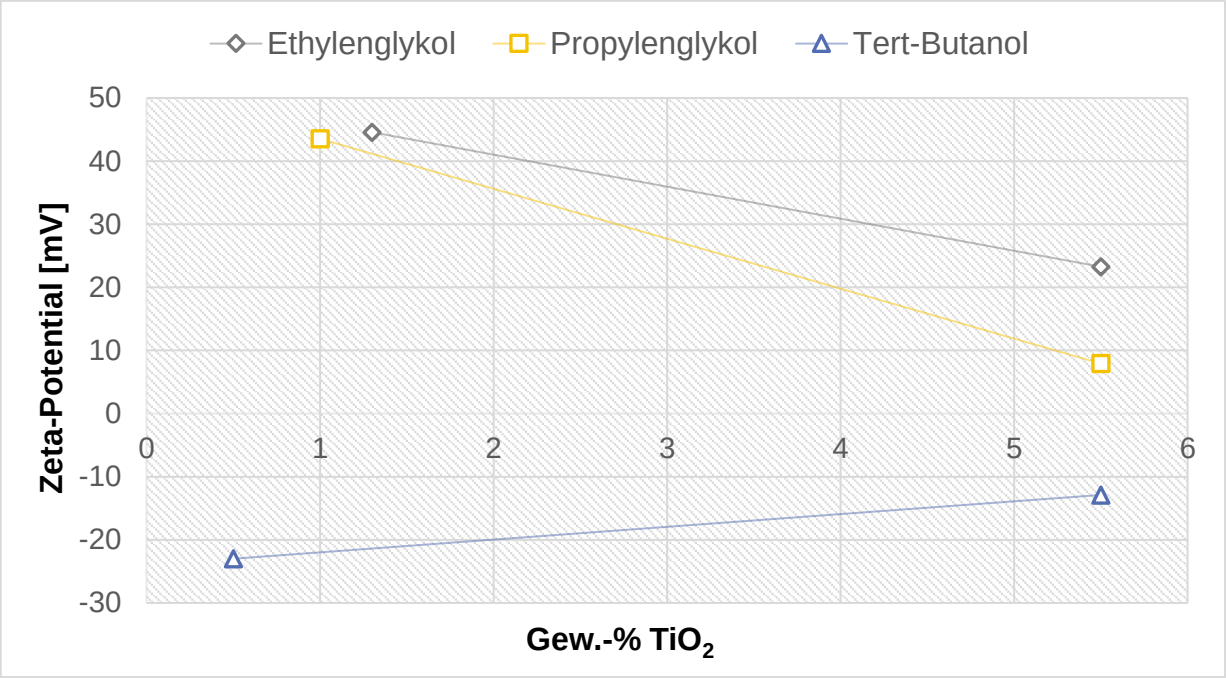


***Abbildung 27**: Zeta-Potential in Abhängigkeit von der TiO_2-Konzentration der Suspension*

Wie die Messung des Zeta-Potentials gezeigt hat, besitzen die Nanopartikel der TiO_2-Suspension ein negatives Potential und müssen dementsprechend anodisch eingelagert werden. Die ersten Parametereinstellungen führten allerdings zu keinem Einlagerungserfolg. Durch sukzessive Erhöhung der Einlagerungsdauer sowie der Badspannung gelang es aber, erste Einlagerungserfolge zu verzeichnen. Die Bewertung des Einlagerungsergebnisses in die PA-Schichten erfolgte mittels REM/EDX-Mapping zur Visualisierung und dem Nachweis (siehe Abbildung 28) von Titan in den Poren.

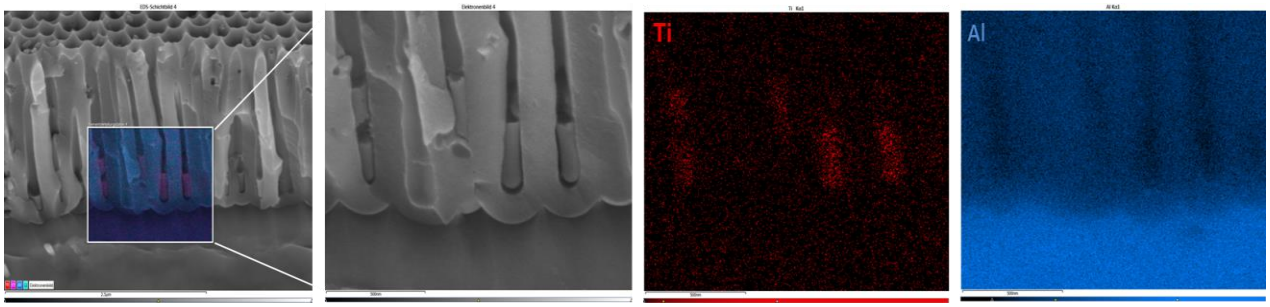


***Abbildung 28**: REM/EDX-Mapping einer Phosphorsäure Eloxalschicht nach der EPD mit einer 1,5 Gew.-% TiO_2-Suspension in tert-Butanol bei 75 V, für 30 min und bei 20 °C*

Da bei diesen Parametern nur der Porengrund kompakt mit Nanopartikeln gefüllt werden konnte, wurde in den nachfolgenden Versuchen die Einlagerungszeit weiter erhöht. Abbildung 29 zeigt die REM-Aufnahme der Oberfläche (links) in der die Porenstruktur deutlich erkennbar mit TiO_2 bedeckt ist, wobei vereinzelte Bereich eine gewisse Restporigkeit aufweisen. Wie im Bruch ersichtlich, sind die Poren vollständig gefüllt. Dabei ist zu beachten, dass die Eloxalporen bei der Probenpräparation nicht mittig durchtrennt werden. Daraus resultiert ein Herausbrechen des Titandioxids aus der Porenstruktur, was die Fehlstellen in den Porenkanälen erklärt.

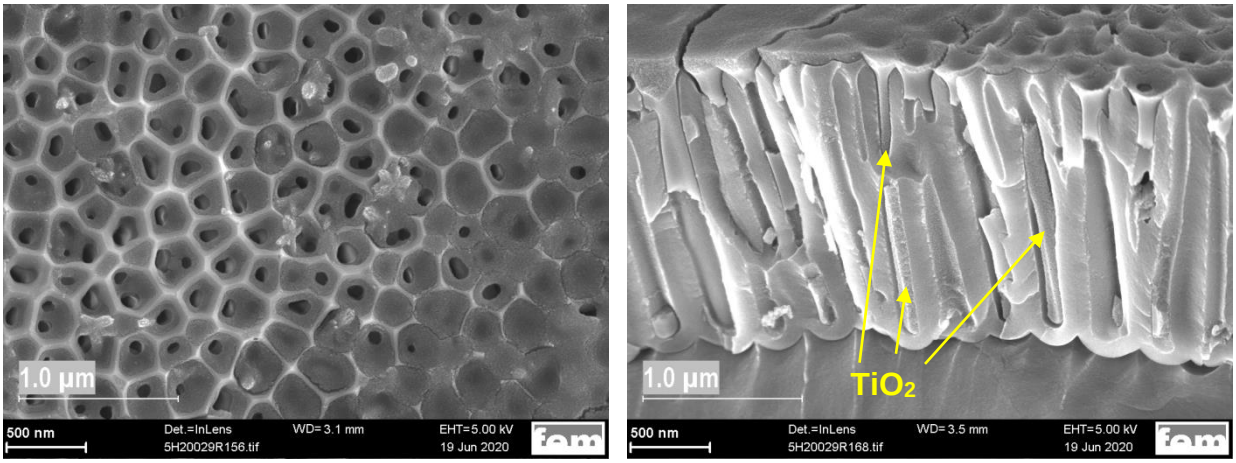


***Abbildung 29:** REM -Untersuchung einer Phosphorsäure Eloxalschicht nach der EPD mit einer 1,5 Gew.-% TiO_2-Suspension in tert-Butanol bei 75 V, für 90 min und 20 °C in der Draufsicht (links) und im Bruch (rechts)*

Eine weitere Verbesserung des Einlagerungsergebnisses konnte durch die Veränderung der Spannung, der Einlagerungszeit oder der Suspensions-Konzentration nicht erzielt werden. Wie zu erwarten war, zeigte sich bei höheren Spannungen eine ausgeprägte Deckschichtbildung auf der Eloxaloberfläche. Dies wird darauf zurückgeführt, dass zu viele Nanopartikel zu schnell in Richtung Oberfläche bewegt werden, sich dort anderen

Partikeln stark annähern und somit agglomerieren. Ein weiterer negativer Aspekt bei der anodischen Einlagerung aus der tert-Butanol Suspension war, dass Lochfraß auf der Oberfläche auftrat. Dieser Lochfraß konnte auf die Anwesenheit von Chlor aus dem Syntheseprozess zurückgeführt werden, wobei die Chloridionen-Konzentration gemäß Ionenchromatographie bei ~ 55 mg/l lag. Eine Aufbereitung der Suspension mittels Dialyse führte zu keiner ausreichenden Reduktion des Chloridgehalts. Prinzipiell ist der Einsatz einer chloridhaltigen Suspension nicht erwünscht, da dies zu Korrosionsproblemen an den im Bauwesen eingesetzten Fassadenoberflächen führen kann. Des Weiteren wurde untersucht, inwiefern der Anteil an eingelagerten Chloridionen durch Umpolung der Partikelladung verringert werden kann. Dabei wurde angenommen, dass die kathodische Einlagerung für eine Verringerung an Chlorid auf der Oberfläche sorgt, da damit eine Co-Einlagerung von Chloridionen vermieden werden kann. Die erfolgreiche Umpolung der Suspension erfolgt mit Iod--Acetylaceton (I-ACAC) gemäß Besra et al. [31]. Zwar konnten aus dieser Suspension auch TiO_2-Nanopartikel eingelagert werden, jedoch zeigte sich erneut bei der EDX-Analyse ein deutliches Signal von Chlor. Visuell erkennbare Defekte der Schicht konnten bei der kathodischen Einlagerung nicht nachgewiesen werden.

Im nächsten Schritt erfolgte die kathodische Einlagerung der Nanopartikel aus Suspension mit Ethylenglykol und Propylenglykol als Lösemittel. Auch durch eine Vielzahl an Parametervariationen war es nicht möglich, ein vergleichbares Einlagerungsergebnis wie bei tertButanol- zu erzielen. Die besten Einlagerungsergebnisse sind in Abbildung 30 dargestellt. Die Suspension mit Ethylenglykol zeigt bei den ermittelten optimalen Parametern eine sehr geringe Porenfüllung trotz bereits einsetzender Deckschichtbildung. In Propylenglykol konnte lediglich bei geringen Spannungen ein geringfügiger Einlagerungserfolg verzeichnet werden, der jedoch nicht reproduzierbar war. Anders als erwartet konnte dieses Ergebnis auch durch eine Erhöhung der Einlagerungszeit nicht weiter verbessert werden. Aufgrund der identischen Partikelsynthese liegt der einzige Unterschied der Suspensionen im Lösemittel. Propylenglykol weist dabei eine um den Faktor 13 höhere Viskosität als Ethylenglykol auf. Es wird angenommen, dass dies die elektrophoretische Mobilität der Nanopartikel in Propylenglykol derart negativ beeinflusst, dass keine Einlagerung in die Eloxalschicht möglich war.

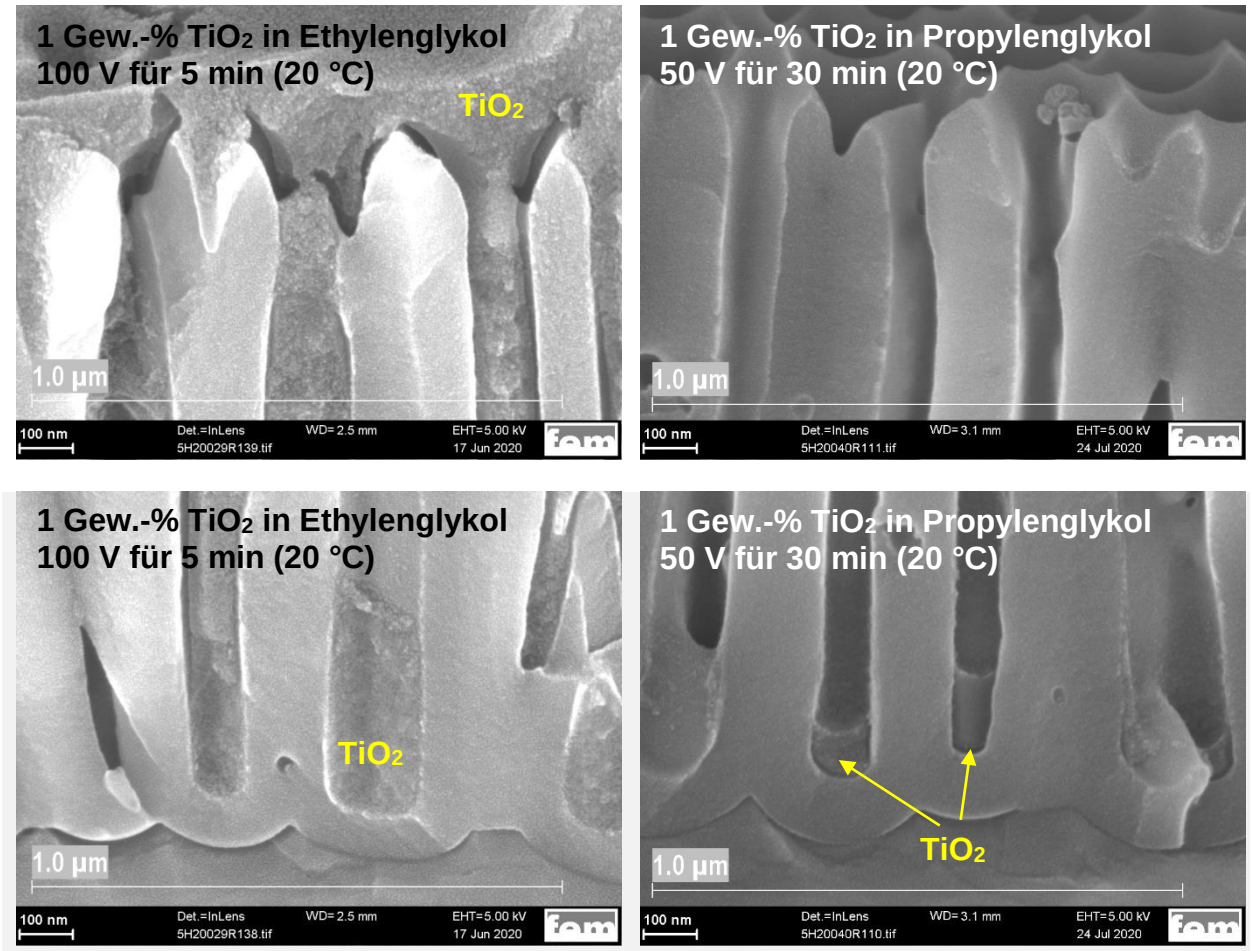


***Abbildung 30**: REM-Aufnahme der Porenöffnung (oben) und des Porengrunds (unten) einer Phosphorsäure Eloxalschicht nach der EPD in unterschiedlichen Elektrolyten*

Aufgrund der schlechten Ergebnisse mit den synthetisierten Suspensionen, konnte kein direkter Zusammenhang zwischen den Suspensionparametern und dem Einlagerungsverhalten hergestellt werden. Ein weiterer Entschluss dieser Ergebnisse war der Wechsel des Syntheseprozesses, da die Ergebnisse von Frantz et al. [7] vielversprechende Einlagerungsergebnisse vermuten lassen. Die Eigenschaften der Suspension sind nachfolgend dargestellt:

***Tabelle 9**: Eigenschaften der TiO_2-Suspension in DMSO*

Lösemittel	Konzentration [TiO_2 Gew.-%]	Partikeldurchmesser d_{50} [nm]	Zeta-Potential [mV]	Leitfähigkeit [µS/cm]
DMSO	0,02	38	95	56
DMSO	0,2	38	56	113

Bereits die ersten Parameterversuche zeigten sehr vielversprechende und reproduzierbare Einlagerungsergebnisse sowohl in Phosphor- als auch in Oxalsäure-Schichten, die grundsätzlich einen deutlich geringeren Porendurchmesser besitzen (siehe Abbildung 31).

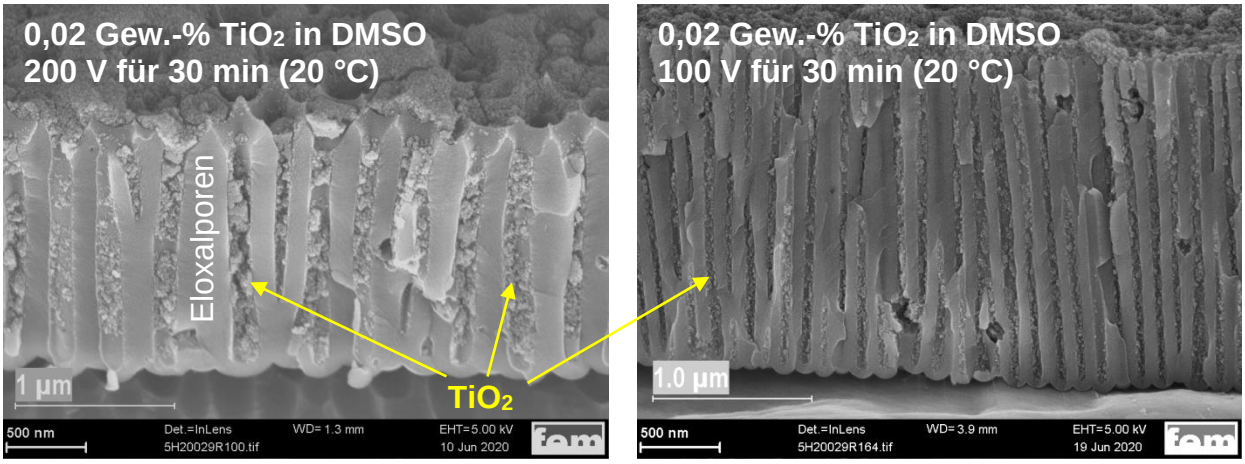


Abbildung 31: *REM-Aufnahme der EPD-Ergebnisse in Phosphorsäure- (links) und Oxalsäure-Schichten (rechts) auf einem EN AW 5005-Substrat*

Zur Untersuchung der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Aluminiumsubstrate wurde der Versuch auf EN AW 6060 wiederholt. Abbildung 32 zeigt, dass die Ergebnisse ohne Probleme auf andere, gut anodisierbare Substratmaterialien übertragbar sind. Die Übersichtaufnahme zeigt ein gleichmäßiges Erscheinungsbild der mit TiO_2-Partikeln eingelagerten Oberfläche.

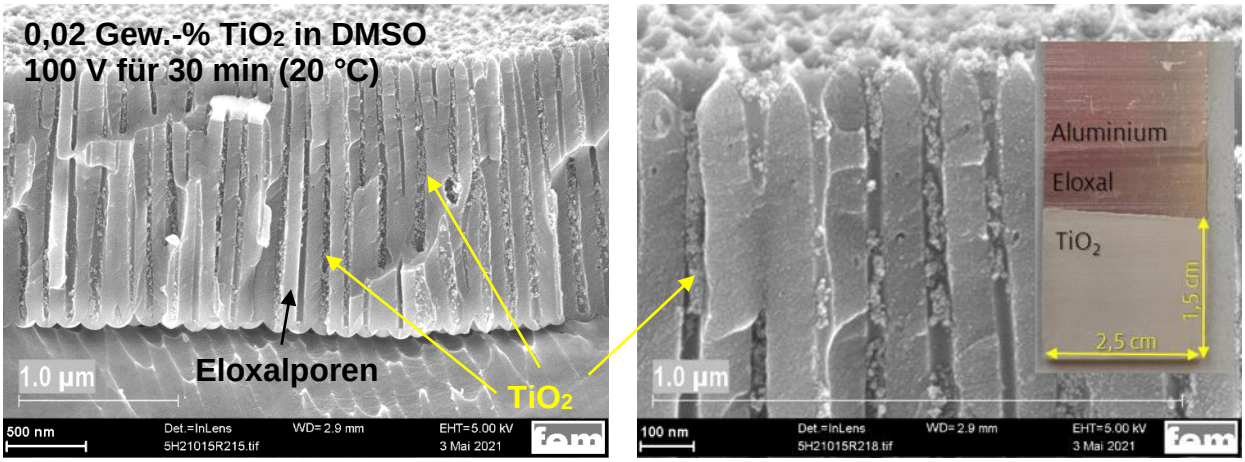


Abbildung 32: *REM-Aufnahme der EPD-Ergebnisse in Oxalsäure-Schichten auf einem EN AW 6060-Substrat – Übersichtaufnahme der Probenoberfläche (rechts)*

Das weiße Erscheinungsbild der Probe deutet auf eine leichte Deckschichtbildung hin. Beim Probenhandling zeigt diese Deckschicht eine ungenügende Abriebbeständigkeit, so dass dieser „Belag“ durch eine weitere Optimierung der Prozessparameter verhindert

werden muss. Jedoch kann der Abrieb dieser Deckschicht genutzt werden, um den Phasenbestand der eingelagerten TiO_2-Partikel zu bestimmen. Das nachfolgende Diffraktogramm in Abbildung 33 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der detektierten Reflexe mit der Phase Anatas TiO_2. Die sehr große Halbwertsbreite der Reflexe deutet dabei auf eine sehr kleine Kristallitgröße hin. Der Buckel im Bereich von 10-20°2θ, der auf einen amorphen Phasenbestand hindeutet, stammt vom verwendeten Schlifffett zur Präparation. Ein amorpher Anteil in der Probe kann dadurch nicht ausgeschlossen werden. Durch die große Halbwertsbreite der Hauptphase, der geringen Probenmenge und zahlreicher Reflexüberlagerungen bei den Phasen Anatas und Rutil steigt die Nachweisgrenze für Rutil in der Probe. Die Anwesenheit von gewissen Mengen an Rutil (Nachweisgrenze ca. 10-20%) kann daher nicht ausgeschlossen werden. Das bedeutet, dass nach dem Einlagerungsprozess hauptsächlich die photokatalytisch aktivere Anatas Modifikation in den Poren vorliegt.

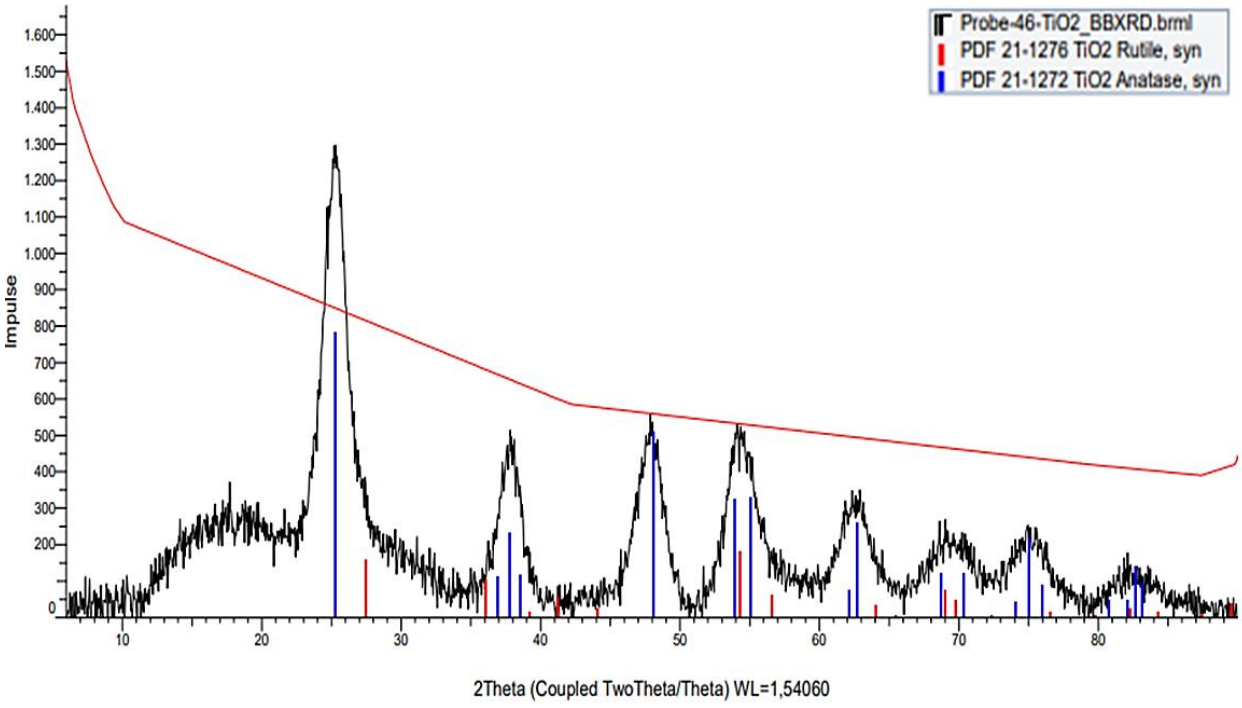


Abbildung 33: *Diffraktogramm der abgekratzten TiO_2-Deckschicht*

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Prozessparameter bei der EPD auf die Partikeleinlagerung betrachtet. Durch Zuhilfenahme der statistischen Versuchsplanung sollen die Einflussfaktoren und Wechselwirkungen ermittelt werden, die einen signifikanten Einfluss auf das Einlagerungsergebnis besitzen. Das Parameterfenster wurde anhand der bereits durchgeführten Vorversuche festgelegt. Dabei zeigten die

Einlagerungsparameter: Konzentration TiO_2-Suspension, Spannung, Zeit, Umwälzung und Temperatur einen direkten Einfluss auf das Einlagerungsergebnis. Da anhand der Vorversuche eine Abschätzung der Signifikanz nicht möglich war, wurden alle Einflussgrößen in der statistischen Versuchsplanung berücksichtigt. Die Parametergrenzen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Parameterraum für die Erstellung eines vollfaktoriellen statistischen Versuchsplans

Faktoren	**Untergrenze**	**Obergrenze**
Spannung	60 V	175 V
Zeit	5 min	115 min
Umwälzung	Stufe 2 (145 U/min)	Stufe 6 (530 U/min)
Temperatur	20 °C	40 °C
Konzentration	0,04 Gew.-%	0,36 Gew.-%

Basierend auf den Parametergrenzen wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan mit zwei Zentralpunkten erstellt. Die Imprägniertiefe der eingelagerten TiO_2-Partikel in die Eloxalporen stellt die erste Zielgröße der Versuchsplanung dar, welche anhand von repräsentativen REM--Aufnahmen ermittelt wurde. Dabei wird das Verhältnis von Imprägniertiefe zu Porenlänge in Anlehnung an die Veröffentlichung von Fori et al. [30] bestimmt. Bei dieser Zielgröße ist zu beachten das die Eloxalstruktur und somit die einzelnen Poren nicht exakt mittig gebrochen werden können und gleichzeitig bei der Bewertung in 30.000x Vergrößerung nur ein Bruchteil der Poren bewertet werden kann. Der Sollwert der Zielgrößen beträgt für das Verhältnis Imprägniertiefe/Porenlänge 1, da dies einer vollständigen Porenfüllung entspricht.

Die zweite Zielgröße stellt die eingelagerte Masse an TiO_2 dar, welche in Anlehnung an Frantz et al. [7] gravimetrisch bestimmt wurde, um das Einlagerungsergebnis zu bewerten. Bei Bildung einer Deckschicht aus TiO_2-Partikeln, wird diese Deckschicht nicht entfernt, damit auch die störende Deckschicht bei dieser Zielgröße erfasst wird. Der Sollwert der eingelagerten Masse, entspricht der Masse, die für eine optimale, kompakte Einlagerung in einer 2 µm dicken Oxalsäure-Porenstruktur mit einer Probenoberfläche von 7,5 cm^2 notwendig wäre. Dieser Sollwert beträgt 1,20 mg.

Mit Hilfe der Statistiksoftware Minitab 20 erfolgte die Auswertung der Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung. Zur Ermittlung der Parameter und Wechselwirkungen mit

signifikantem Einfluss, wurde zu Beginn eine faktorielle Regression mit dem Standardkonfidenzniveau von 95 % (α = 0,05) durchgeführt. Diese Ergebnisse wurden daraufhin in einem Pareto-Diagramm dargestellt, in dem anhand der roten Referenzlinie die statistische Signifikanz der Haupteffekte und der Wechselwirkungen dargestellt wird.

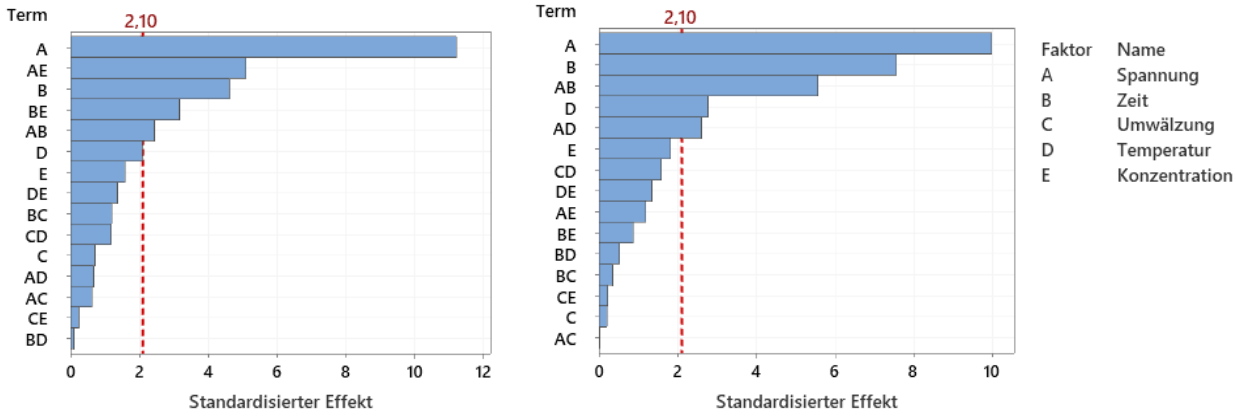


Abbildung 34: *Pareto-Diagramm für die Zielgröße Imprägniertiefe/Porenlänge (links) und die m(TiO_2) [41]*

Bei der Auswertung der Paretodiagramme bzw. der Haupteffekte und Wechselwirkungsdiagramme kann festgestellt werden, dass die Spannung, die Zeit und die Wechselwirkung zwischen Spannung*Zeit einen statistisch signifikanten Einfluss auf die Zielgrößen besitzen. Zukünftig ist somit klar, dass die elektrophoretische Einlagerung hauptsächlich über diese Parameter gesteuert werden kann. Den mit Abstand größten Einfluss auf die Zielgrößen besitzt die Spannung. Hierbei stellte sich heraus, dass diese nicht nur die Imprägniertiefe und die abgeschiedene Masse an TiO_2-Partikel beeinflusst, sondern auch die Packung der Partikel in der Porenstruktur. So zeigte sich bei niedrigen Spannungen (60 V) eine kompakte Einlagerung, wohingegen bei höheren Spannungen (175 V) eine partikuläre elektrophoretische Einlagerung der Partikel beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 35). Dieses Einlagerungsphänomen konnte anhand einiger Literaturstellen [7,42,43] bestätigt werden. Begründet wird dies von Besra et al. [31] über Turbulenzen in der Suspension die beim Anlegen höherer Spannungen entstehen und den Einlagerungsmechanismus stören.

Die Wechselwirkungen Spannung*Zeit und Konzentration*Zeit haben sich lediglich bei der Zielgröße Imprägniertiefe/Porenlänge als statistisch signifikant herausgestellt. Bei der Zielgröße Masse TiO_2 war dahingegen die Wechselwirkung Spannung*Temperatur statistisch signifikant. Dieser Unterschied ist unter anderem auf die verschiedenen Einlagerungsarten zurückzuführen, die bei der Zielgröße Imprägniertiefe/Porenlänge und

der abgeschiedenen Masse unterschiedlich berücksichtigt werden. So wird beim Imprägniertiefe/Porenlänge-Verhältnis eine Deckschicht nicht berücksichtigt, so dass der Messwert hier maximal „1“ betragen kann. Bei der abgeschiedenen Masse wird dahingegen die gesamte Masse TiO_2 betrachtet. Somit führt eine Deckschicht netto zu höheren Einlagerungsergebnissen, dies muss aber nicht zwangsläufig ein besseres Einlagerungsergebnis bedeuten. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass eine höhere Masse als 1,20 mg eingelagert werden. Diese Unschärfe der Zielgrößen ist neben der Messungenauigkeit einer der Gründe, die zu unterschiedlichen signifikanten Wechselwirkungen führt.

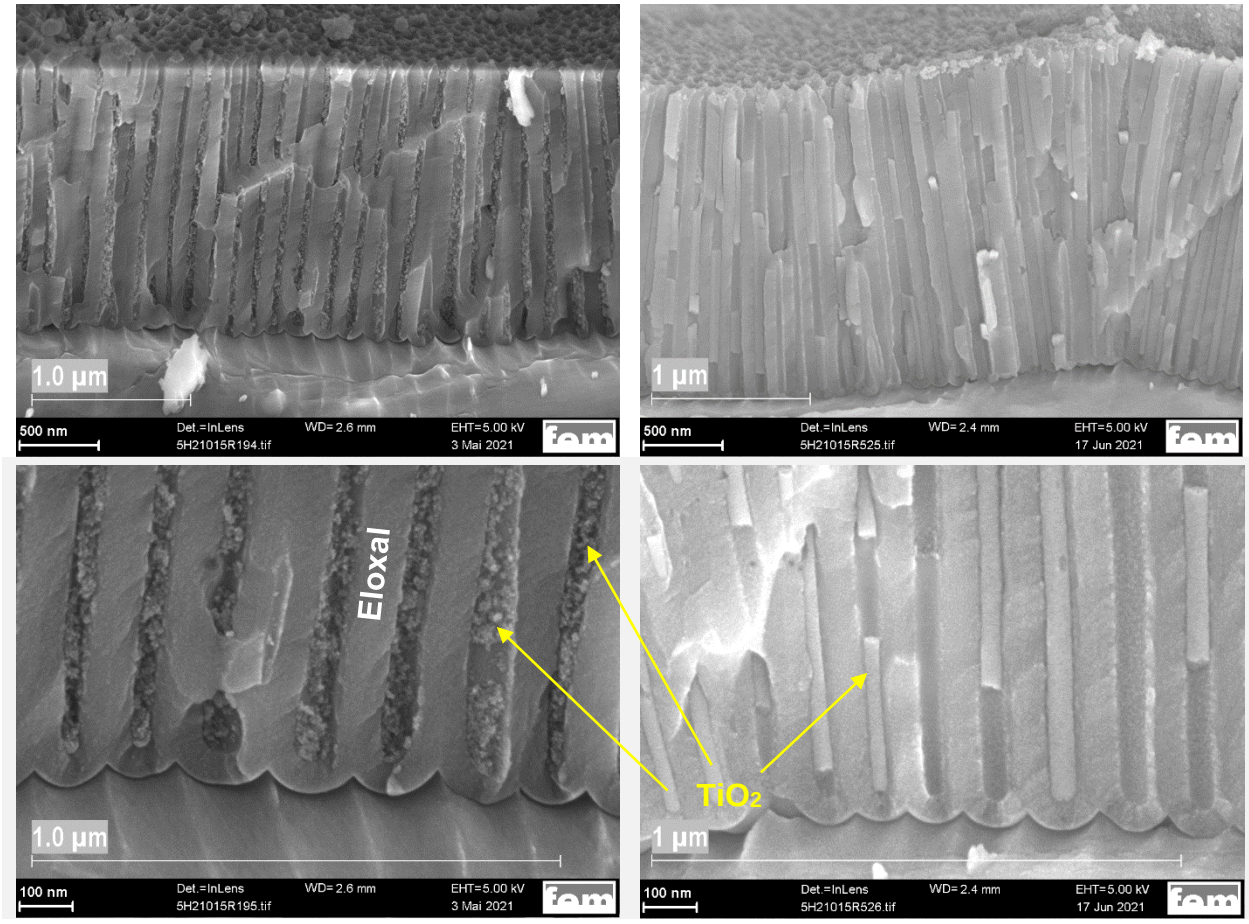


Abbildung 35: *REM-Aufnahme zur vergleichenden Betrachtung einer partikulären (links; 0,02 Gew.-% TiO_2, 200 V, 15 min) und einer kompakten Einlagerung (rechts; 0,2 Gew.-% TiO_2, 100 V, 90 min) in eine Oxalsäure-Schicht*

Des Weiteren wurde der Einfluss des Verzweigungsgrads auf die Einlagerungs-ergebnisse untersucht. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, werden für diese Versuche einschichtige Anodisationsschichten eingesetzt. Bei Oxalsäure-Schichten ist dabei zu beachten, dass diese aufgrund der geringen Porenöffnung an der Oberfläche

mit Phosphorsäure aufgeweitet werden müssen. Abbildung 36 zeigt die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Porenaufweitung. Zu Beginn dieser Arbeit wurde angenommen, dass größere Poren eine bessere Einlagerung bedingen. Eine derart klare Tendenz zeigen die Ergebnisse nicht, es wird jedoch ersichtlich, dass eine Porenaufweitung der Oxalsäureschichten zwangsläufig notwendig ist, um Partikel mittels EPD einzulagern. Es wird jedoch sichtbar, dass das Einlagerungsverhalten durch Verzweigungen negativ beeinflusst wird.

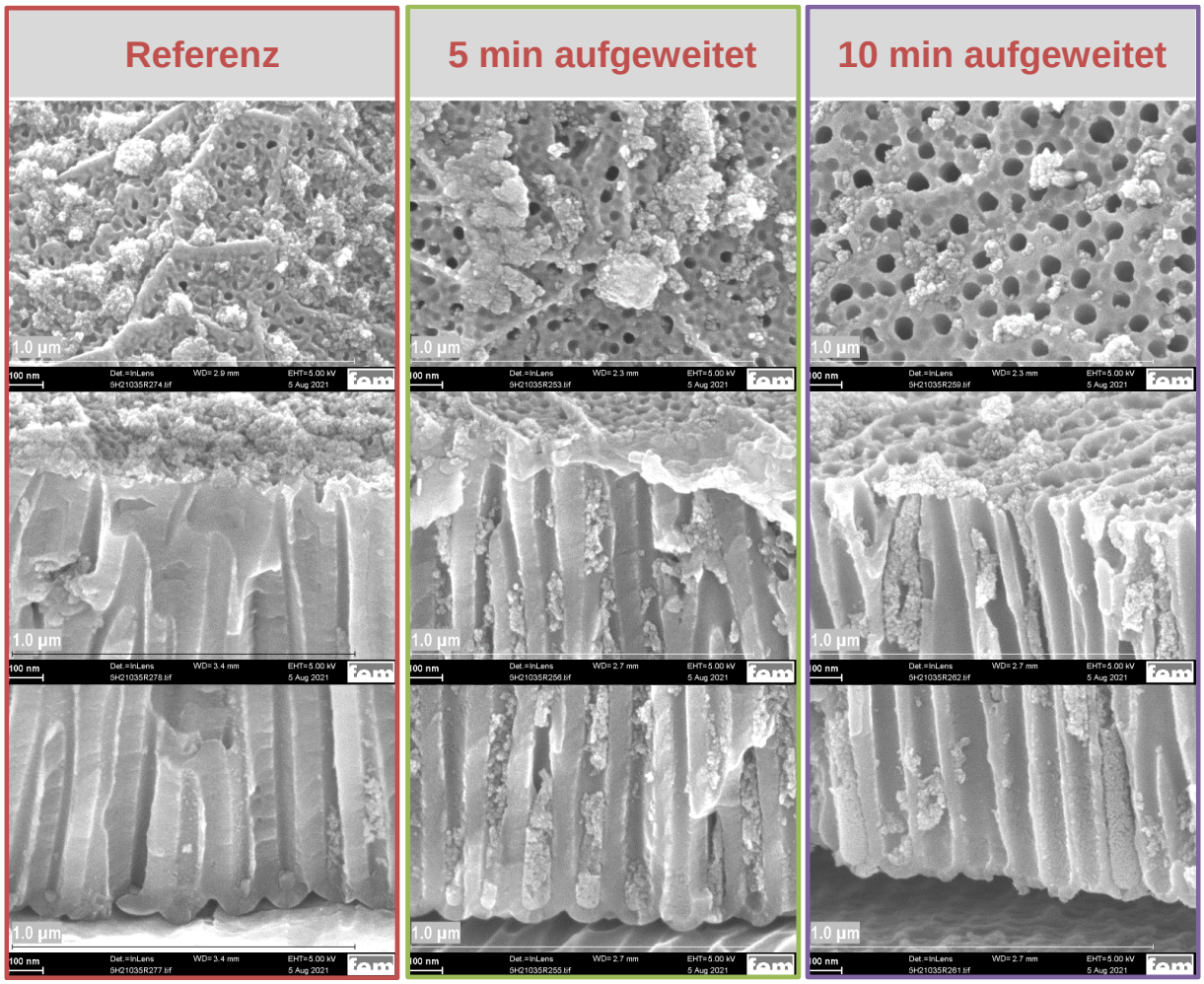


Abbildung 36: *REM-Aufnahmen einer einstufig hergestellten Oxalsäureschicht die mit 41 g/l Phosphorsäure aufgeweitet wurde (EPD-Parameter: 0,2 Gew.-%, 20 °C, 340 U/min, 100 V, 90 min)*

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des Verdichtungszustands auf die Einlagerungsergebnisse betrachtet. In Abbildung 37 sind die Oxalsäureschichten nach der EPD dargestellt, die im Anschluss unterschiedlichen Verdichtungsprozessen ausgesetzt wurden. Die REM--Aufnahmen zeigen, dass in allen drei Fällen TiO_2 in die Poren eingelagert wurde. Ohne Belagsverhinderer zeigt sich, wie zu erwarten war, ein

Verdichtungsbelag aus Pseudo-Böhmit auf der mesoporösen Oberfläche. Es wird angenommen, dass dieser Verdichtungsbelag die photokatalytische Aktivität verringert. Die mit Belagsverhinderer verdichtete Probe zeigt, im Vergleich zum unverdichteten Zustand, dass auf der Porenoberfläche eine deutlich geringere Menge an TiO_2-Partikel vorliegt. Es wird daher auch hier eine Verringerung der photokatalytischen Aktivität angenommen.

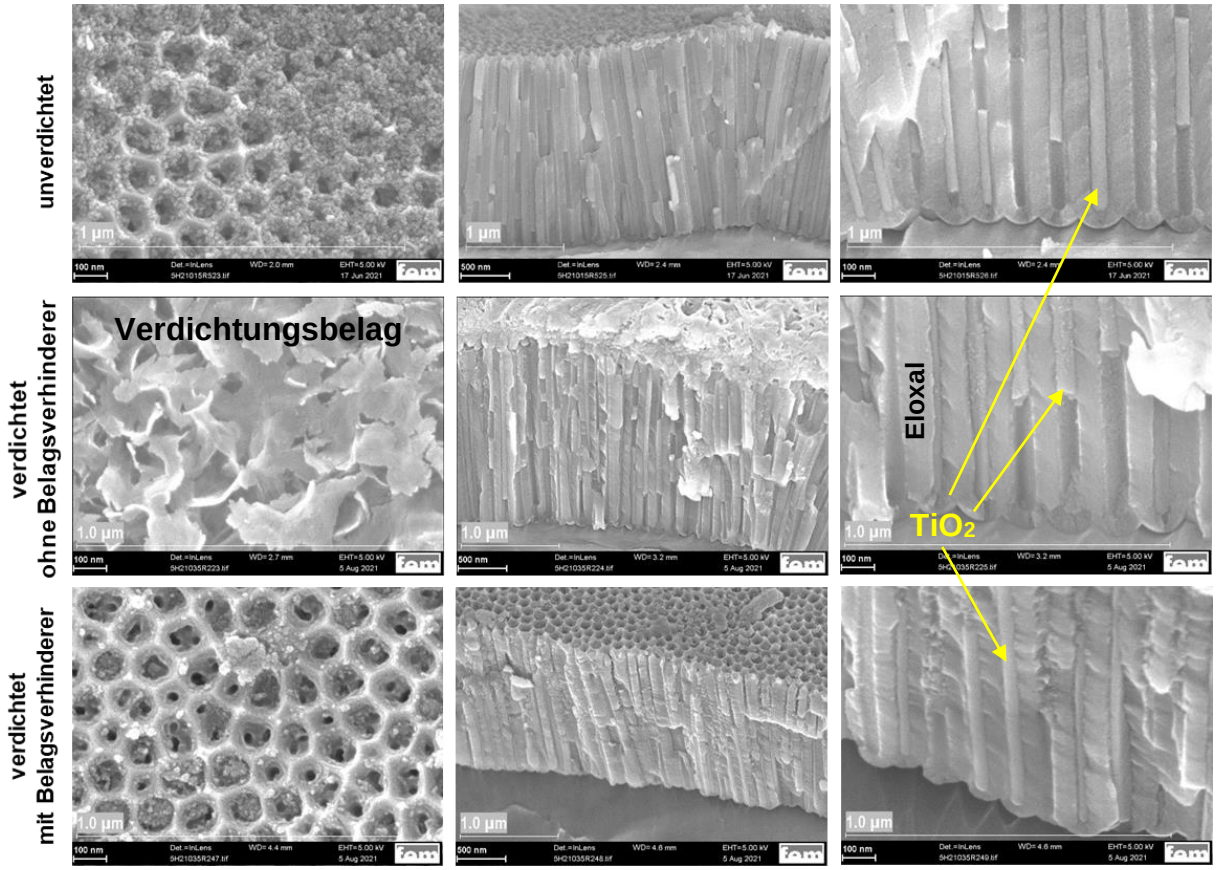


Abbildung 37: *REM-Aufnahmen einer zweistufig hergestellten Oxalsäureschicht nach der EPD-Einlagerung (EPD-Parameter: 0,2 Gew.-%, 20 °C, 340 U/min, 100 V, 90 min) in unterschiedlichen Verdichtungszuständen*

Letztlich wurde der Einfluss der Schichtdicke auf das Einlagerungsergebnis betrachtet. Die ersten Versuche zeigten bei 5 µm, 10 µm und 20 µm keine vollständige Porenfüllung. Aus diesem Grund wurde im weiteren Verlauf ausschließlich mit 5 µm dicken Oxalsäureschichten bei variierenden Einlagerungsbedingungen gearbeitet. Bei Spannungen bis 100 V konnte unabhängig von der Einlagerungsdauer lediglich eine Einlagerung in den untersten 2 µm der Eloxalpore erzielt werden. Auch eine Änderung der Konzentration zum Erhalt einer partikulären Einlagerung führte zu keiner weiteren

Verbesserung. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt eine Spannungserhöhung auf 200 V durchgeführt. Wie bereits bei den vorhergehenden Versuchen, hatte diese Parametereinstellung eine Schichtbildung zur Folge (siehe Abbildung 32 - links). Als Erklärungsansatz für die Porenfüllung in den untersten 2 µm der Eloxalpore wurde der steigende Widerstand der Eloxalschicht angeführt. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde eine Rampe mit 100 V für 180 min und im Anschluss 200 V für 180 min gefahren. Die Ergebnisse in Abbildung 38 (rechts) zeigen, dass die Eloxalporen durch die Anwendung dieser Spannungsrampe keine deutliche Verbesserung der Einlagerungsergebnisse zeigen, die Hypothese des steigenden Widerstands trifft somit nicht zu.

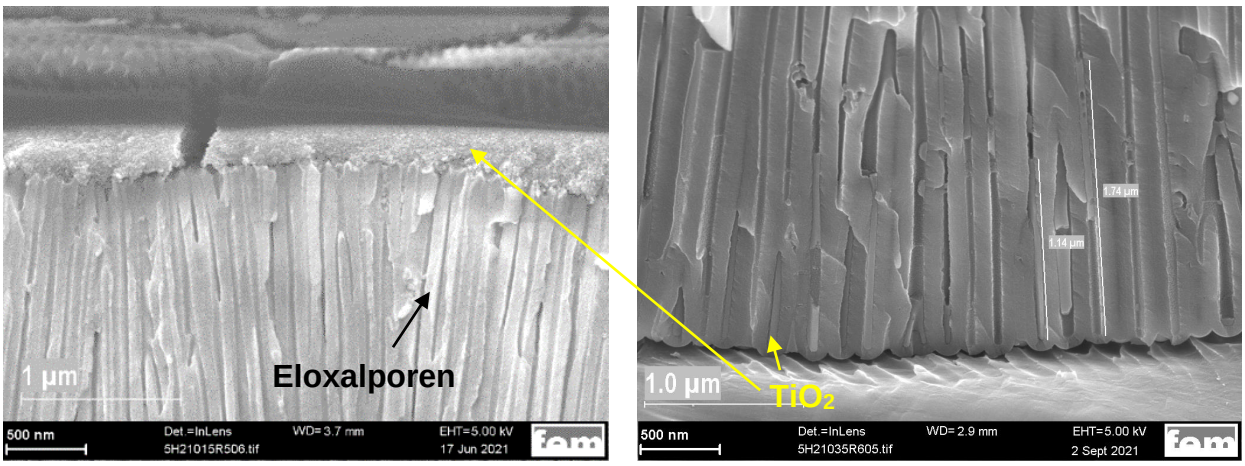


Abbildung 38: *REM-Aufnahme der EPD-Ergebnisse in Oxalsäure-Schichten mit einer Schichtdicke von ≥ 5 µm auf einem EN AW-5005 Substrat – EPD-Bedingungen: 0,02 Gew.-% TiO_2 in DMSO, 200 V für 30 min, 20 °C (links) und 0,2 Gew.-% TiO_2 in DMSO, 100 V für 180 min + 200 V für 180 min, 20 °C (rechts)*

Im nächsten Schritt erfolgte eine Maßstabsvergrößerung zur Prüfung der technischen Umsetzbarkeit. Wie Abbildung 39 zeigt, wurde dazu die Probengröße als auch das EPD-Badvolumen vergrößert. Im Detail bedeutet das eine Vergrößerung der eingetauchten Probenfläche von 7,5 cm^2 auf 100 cm^2 und eine Erhöhung des Badvolumens von 35 ml auf 600 ml.

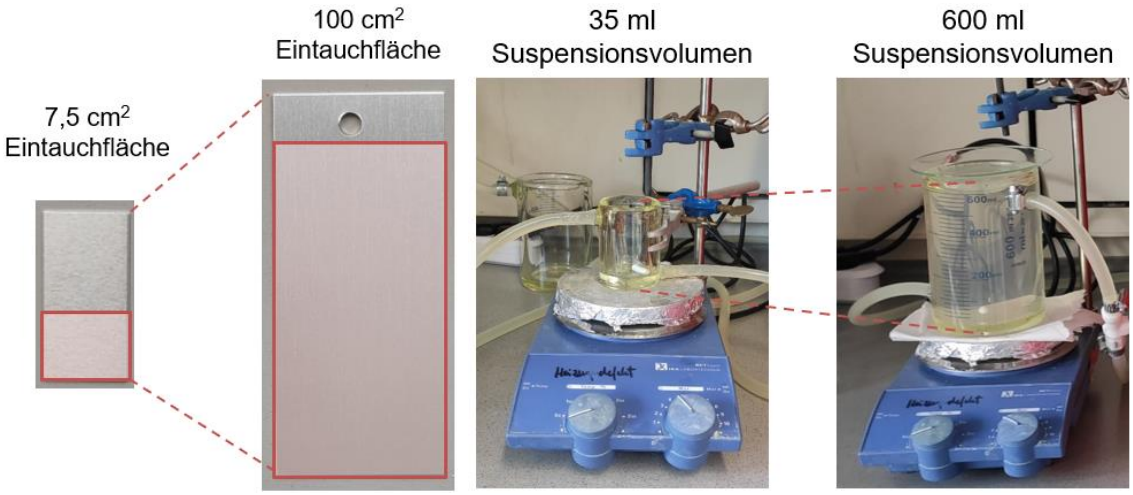


Abbildung 39: *Upscaling Probengröße und Badvolumen*[41]

Bei der Maßstabsvergrößerung zeigte die Phosphorsäureanodisation eine sehr breite Schichtdickenverteilung, woraufhin mögliche Abhilfemaßnahmen ergriffen wurden. Dabei zeigte sich, dass durch die Kontaktierung mittels Schraube die Schichtdickenverteilung deutlich verbessert werden konnte. Es wird angenommen, dass durch vollständiges Eintauchen der schraubkontaktierten Probe u.a. die Temperaturverteilung an der Elektrolytoberfläche verbessert wird, woraus eine gleichmäßigere Schichtdicke resultiert. Diese homogenere Schichtdickenverteilung wirkte sich dabei sehr positiv auf den EPD-Prozess aus, wodurch gleichmäßigere Einlagerungsergebnisse erzeugt werden konnten. Bei Oxalsäure konnte ein derartiger Effekt nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Grund erfolgte die Kontaktierung bei derartigen Schichten mit einer Krokodilklemme

Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse der EPD nach Maßstabsvergrößerung und den ersten Parametervariationen. Die dazugehörigen Einlagerungsparameter sind Tabelle 11 zu entnehmen. Die in Phosphorsäure anodisierte Probe zeigt dabei eine gute Porenfüllung, die in den ersten Optimierungsschritten bei der Oxalsäureschicht nicht erreicht werden konnte. Die REM-Aufnahme zeigt, dass keine Partikeleinlagerung in die Porenstruktur stattgefunden hat, lediglich am Porenmund lassen sich vereinzelt TiO_2-Partikel nachweisen.

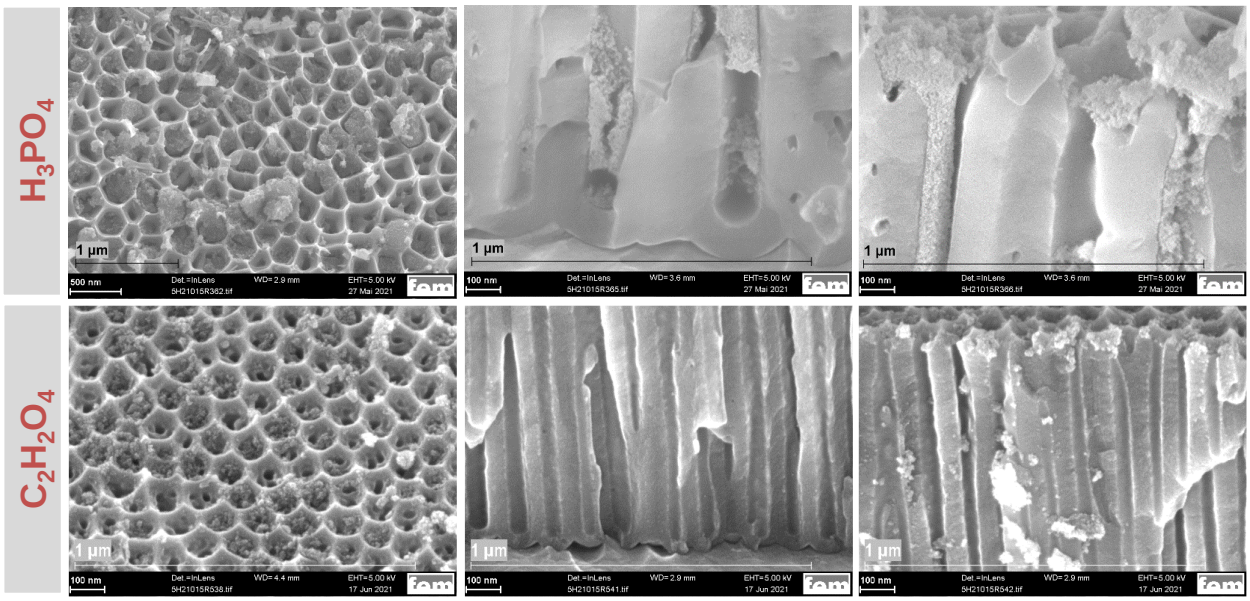


Abbildung 40: *REM-Aufnahmen der ersten Einlagerungsversuche im Upscaling*[41]

Tabelle 11: *EPD-Einlagerungsparameter zu Abbildung 40*

Anodisations-elektrolyt (DA)	EPD Bedingungen				
	Konzentration TiO_2	Spannung	Zeit	Umwälzung	Temperatur
H_3PO_4 (20°C)	0,02 Gew.-%	200 V	30 min	340 U/min	20 °C
$C_2H_2O_4$ (20°C)	0,02 Gew.-%	100 V	30 min	340 U/min	20 °C

Basierend auf den Ergebnissen der statistischen Versuchsplanung fanden diverse Parametervariationen Anwendung, um die Porenfüllung von Oxalsäureschichten zu steigern. In einem iterativen Prozess aus Schichterzeugung, EPD und Untersuchung mittels REM konnten wir uns einem optimalen Ergebnis annähern. Während dieser Versuche zeigte sich ein sehr inhomogenes Erscheinungsbild der Probenoberfläche. Dies konnte auf die jeweiligen Variationen der Prozessparameter zurückgeführt werden, die zu einer sehr ungleichmäßigen Einlagerung in die Porenstruktur führten. Dies bedingte eine sehr geringe photokatalytische Aktivität der Probenoberfläche nach der Maßstabsvergrößerung. Aus diesem Grund wurden weitere Versuche durchgeführt, um eine homogene Partikeleinlagerung ohne Deckschichtbildung zu realisieren. Kurz vor Projektende konnte ein sehr homogenes Erscheinungsbild der Oxalsäureschichten nach dem EPD-Prozess erzielt werden (siehe Abbildung 41). Es zeigt sich, dass eine partikuläre Einlagerung vorliegt und sich keine Deckschicht ausgebildet hat.

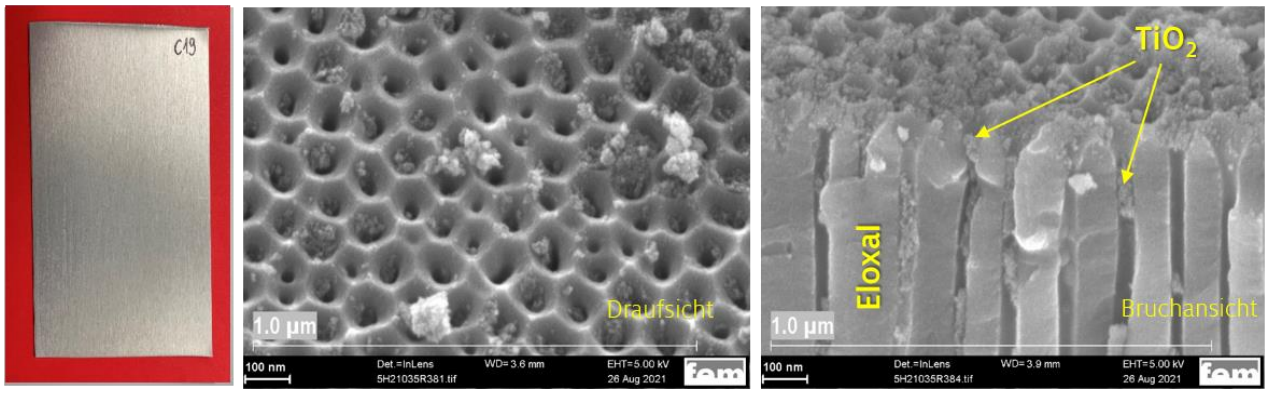


Abbildung 41: *Übersichtsaufnahme der Eloxalprobe nach dem EPD-Prozess (links); REM-Aufnahme in der Draufsicht (Mitte) und im Bruch (rechts) – Prozessparameter: DA in $C_2H_2O_4$ (20°C) mit anschließender EPD (0,02 Gew.-% TiO_2, 20°C, 200V, 15 min)*

Entgegen dem Kleinmaßstab konnten nach der Maßstabsvergrößerung keine kompakt gefüllten Porenstrukturen erzeugt werden. Die kompakte Füllung derartiger Porenstrukturen wäre wünschenswert gewesen, um eine deutlich höhere photokatalytische Aktivität zu erzeugen.

Letztlich wurde ein Versuch zur Langzeitstabilität der Suspension nach der Maßstabsvergrößerung durchgeführt. Die Konzentration wurde mittels Photometrie bestimmt, wohingegen die eingelagerte Menge per Differenzwägung bestimmt wurde. Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung, bei der 10 Bleche à 100cm^2 nacheinander dem elektrophoretischen Einlagerungsprozess in einer 600 ml TiO_2 Suspension (0,2 Gew.-%) bei jeweils 100V für 90min ausgesetzt wurden. Es ist ersichtlich, dass die Einlagerungsmenge prozentual deutlich stärker abnimmt als die TiO_2-Konzentration. Die zu Beginn noch halbwegs gut gefüllten Poren werden mit steigendem Probendurchsatz immer schlechter gefüllt (siehe Abbildung 43). Zurückgeführt wird dies auf die breitere Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit vom Probendurchsatz. Der d_{50}-Wert der eingesetzten Partikel steigt dabei von 29,9 nm auf 37,7 nm. Aus diesen Ergebnissen wird geschlussfolgert, dass während des Einlagerungsprozesses primär die kleinen TiO_2-Partikel eingelagert werden. Ein weiterer Erklärungsansatz ist, dass sich die Partikel während des EPD-Prozesses im Bereich der Kathodenoberfläche stark annähern und zu größeren Partikeln agglomerieren. Diese Erklärung würde ebenfalls eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung bei gleichzeitiger Verschlechterung des Einlagerungsergebnisses erklären. Die Ergebnisse zeigen, dass für eine Industrialisierung die Partikelgrößenverteilung möglichst konstant gehalten werden muss.

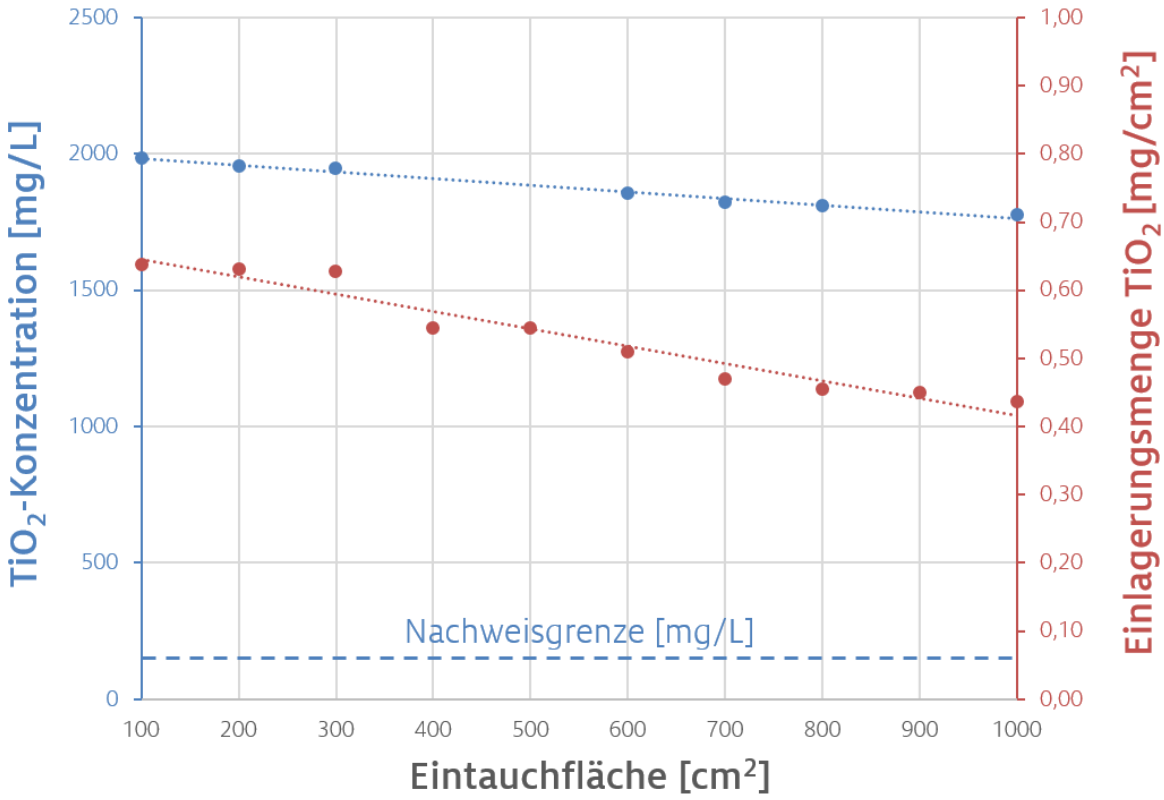


Abbildung 42: *Untersuchung der TiO_2-Konzentration und der Einlagerungsmenge TiO_2 in Abhängigkeit von der Eintauchfläche*

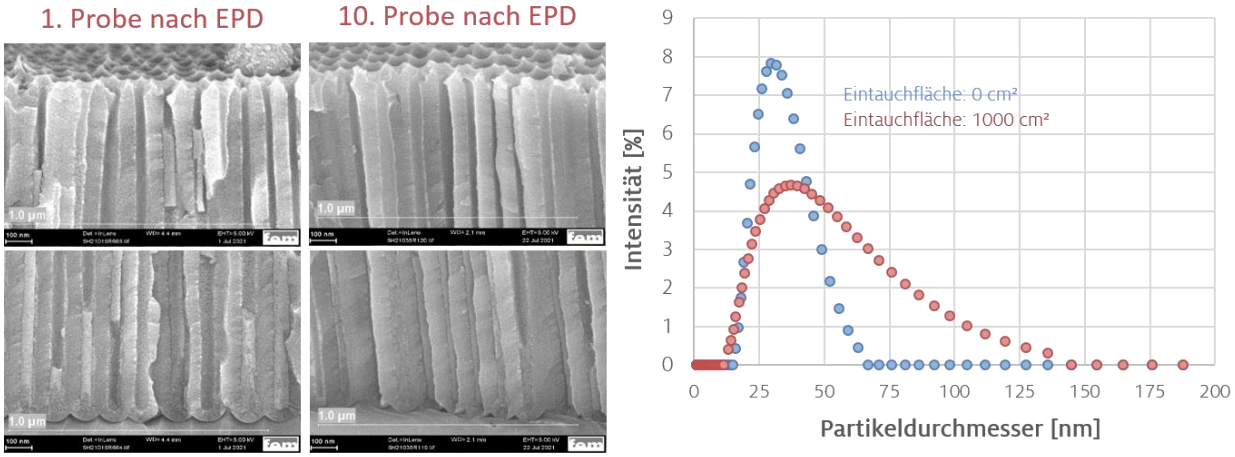


Abbildung 43: *REM-Aufnahme der Porenöffnung und des Porengrunds in Abhängigkeit von der Eintauchfläche (links); Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Eintauchfläche (rechts)*

2.7. Tauchimprägnierung (Dip-Coating) zur Einlagerung der modifizierten Nanopartikel (DFI)

a) Dip-Coating ohne vorherige Behandlung der Dispersionen

Für die Durchführung der Dip-Coating Experimente wurde ein rechnergesteuerter Dip Coater der Firma KSV Instruments verwendet. Dieses Gerät ermöglicht es, die Proben mit definierter Tauch- und Ziehgeschwindigkeit sowie definierter Tauchzeit zu beschichten. Im Rahmen eines früheren Projektes (IGF 321 ZBG) wurde festgestellt, dass die Tauchzeit und Eintauchgeschwindigkeit keinen messbaren Einfluss auf die Einlagerung von SiO_2-Partikeln in Anodisierschichten haben. Der wesentliche Parameter, der die Schichtdicke und damit die Anzahl der für die Einlagerung zur Verfügung stehenden Partikel bestimmt, ist neben dem Feststoffgehalt der verwendeten Dispersionen die Ziehgeschwindigkeit [44]. Weiterhin hat sich gezeigt, dass eine „nass-in-nass“ Imprägnierung am günstigsten ist. Aus den Erfahrungen heraus wurden die Ziehgeschwindigkeiten für die hier verwendeten TiO_2-Lösungen/-Dispersionen gewählt. Vor der Beschichtung wurden die Dispersionen kurz durch Rühren homogenisiert. Das Eintauchen erfolgte händisch, um ein Trocknen der Anodisierschichten zu verhindern. Aufgrund der Ergebnisse der Partikelgrößenmessung (Kap. 2.3 a) sollten die Partikel der TiO_2-Lösung des TCI und die der Tronox Dispersion (PC-S7) für die Einlagerung gut geeignet sein. Folgende Dispersionen und Ziehgeschwindigkeiten wurden für die erste Versuchsreihe verwendet:

I) TiO_2-TCI (ca. 1 % TiO_2, pH 1,4; Partikelgröße ca. 9 nm)

- Ziehgeschwindigkeit: 30 mm/min, 60 mm/ min, 90 mm/min, 110 mm/min (mit US)

II) PC-S7 (5 % TiO_2, pH 8; Partikelgröße ca. 30 nm)

- Ziehgeschwindigkeit: 10 mm/min, 20 mm/min, 30 mm/min

III) PC-S7 (10 % TiO_2, pH 8)

- Ziehgeschwindigkeit: 10 mm/min, 20 mm/min, 30 mm/min

Da die TiO_2-Lösung des TCI nur einen sehr geringen Feststoffgehalt hat, werden hier deutlich höhere Ziehgeschwindigkeiten eingesetzt als bei der Dispersion der Firma Tronox.

Trotz der sehr hohen Ziehgeschwindigkeiten können auf der Oberfläche der imprägnierten Anodisierschichten keine TiO_2-Partikel oder Schichten gefunden (Abbildung 44) oder durch EDX nachgewiesen werden. Es wird die gleiche offene Porenstruktur beobachtet wie vor der Imprägnierung.

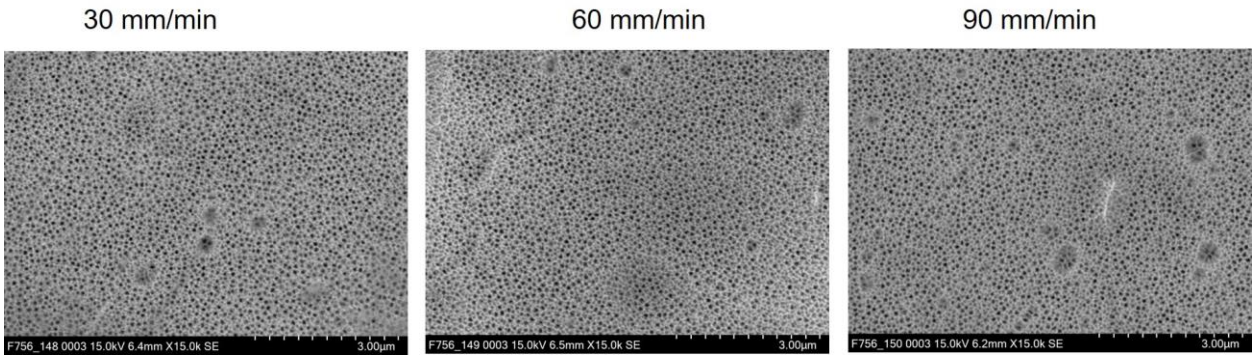


Abbildung 44: *REM-Aufnahmen der Oberfläche von mit unterschiedlichen Zielgeschwindigkeiten mit TiO_2-Lösung (TCI) imprägnierten Anodisierschichten.*

Um die Schichtdicke und damit die Anzahl der Partikel auf der Oberfläche zu vergrößern, wurde die Ziehgeschwindigkeit weiter auf 110 mm/min erhöht. Doch auch hierbei konnte auf der Oberfläche kein Ti nachgewiesen werden. Auch in der Bruchfläche sind keine TiO_2-Partikel, die sich möglicherweise im Porengrund abgesetzt haben, zu finden, wie Abbildung 45 zeigt.

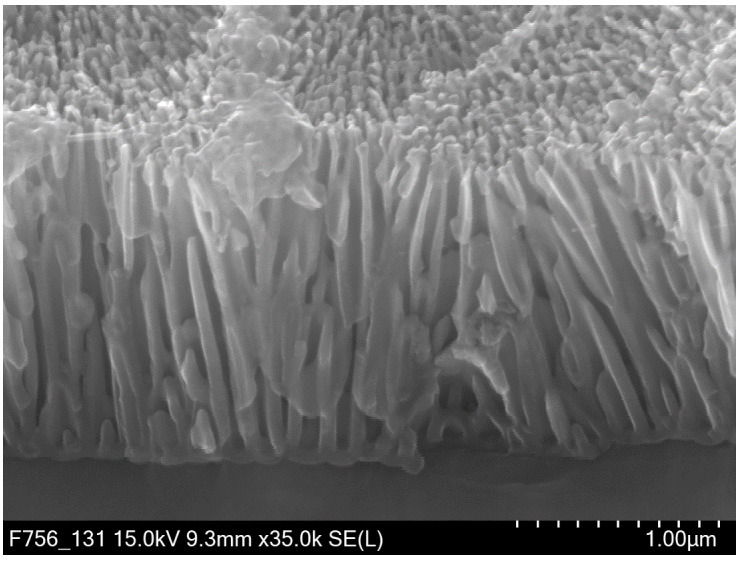


Abbildung 45: *Bruchfläche einer mit TiO_2-Lösung (TCI) imprägnierten Anodisierschicht (Ziehgeschwindigkeit: 110 mm/min).*

Die Feststoffkonzentration von nur 1% ist zu gering, um per Dip-Coating eine Füllung der Poren zu erreichen.

Bei Verwendung der Tronox Dispersion PC-S7 wird bei der Dispersion mit 5 wt.% TiO_2 ab Ziehgeschwindigkeiten von 20 mm/min eine teilweise Schichtausbildung an der Oberfläche festgestellt. Diese findet vor allem in den Senken der Anodisierschicht statt und dehnt sich mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit weiter aus (Abbildung 46). Für die unverdünnte Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10 wt.% setzt die Schichtbildung schon bei 10 mm/min ein.

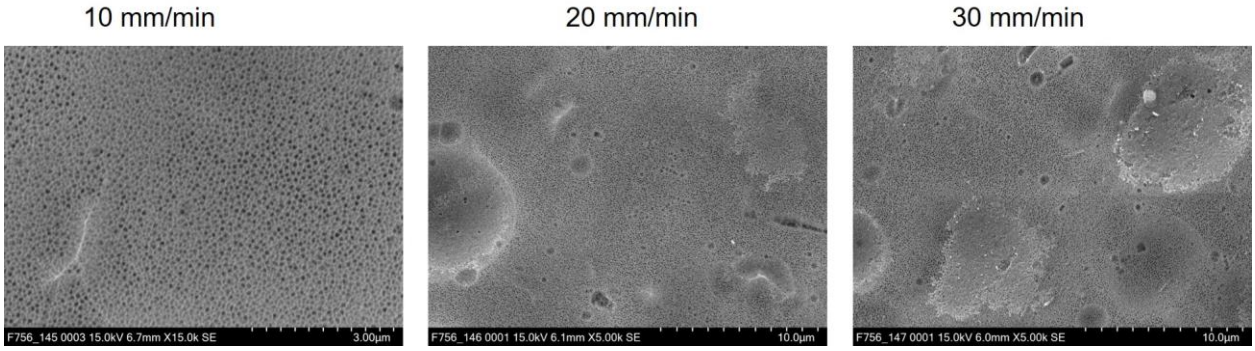


Abbildung 46: *Oberflächen der mit PC-S7-Dispersion (5 wt.%) imprägnierten Anodisierschichten.*

Die Untersuchung der Bruchflächen imprägnierter Anodisierschichten zeigt, dass die TiO_2-Partikel teilweise in die Schicht eingelagert werden. Für die Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 5 wt.% werden aber nur vereinzelte Partikel sowohl im oberen Schichtbereich als auch im Bereich des Porengrundes gefunden (Abbildung 47, links). Bei Verwendung der unverdünnten Dispersion (10 wt.% TiO_2) steigt der Anteil der Partikel in den Poren, jedoch wird auch hierbei – trotz der teilweisen Schichtausbildung an der Oberfläche – noch keine vollständige Füllung erzielt (Abbildung 47, rechts).

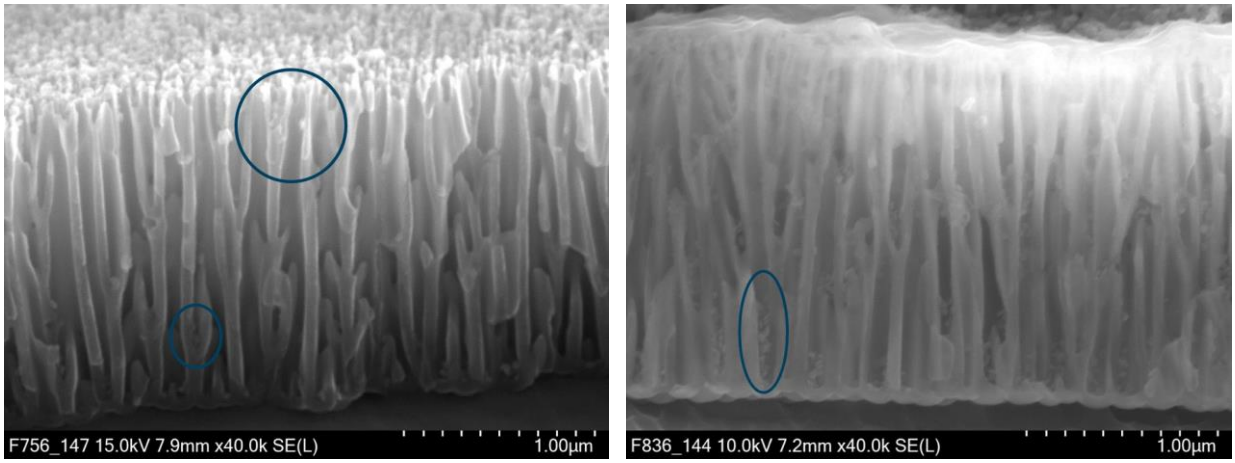


Abbildung 47: *Bruchflächen der Anodisierschichten mit eingelagerten TiO_2-Partikeln; links: PC-S7, 5 wt.%, 30 mm/min, rechts: PC-S7, 10 wt.%, 30 mm/min.*

Um den Füllgrad in den Poren zu erhöhen, scheint eine weitere Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit nötig zu sein. Allerdings wird damit auch die Ausbildung einer Deckschicht begünstigt, die eher unerwünscht ist. Auch höhere Feststoffgehalte könnten den Füllgrad erhöhen. Die Tronox Dispersion ist nur mit einem Feststoffgehalt von 10 wt. % erhältlich. Höhere Feststoffgehalte von 30 und 40 wt.% weisen die Evonik Dispersionen auf, deren hydrodynamischer Partikeldurchmesser mit 70-80 nm allerdings für eine Einlagerung in die nur ca. 100 nm großen Poren zu groß erscheint.

b) Dip-Coating mit US-behandelten Dispersionen

In der weiteren Versuchsreihe wurde dennoch neben der Tronox Dispersion PC-S7 die Evonik Dispersion W2730X eingesetzt. Um mögliche Agglomerate aufzubrechen, wurden die Dispersionen vor dem Dip-Coating für 10 min in einem Ultraschallbad mit Ultraschall behandelt. Die Imprägnierung mit Dip-Coating erfolgte wiederum „nass-in-nass“ an den zuvor anodisierten und in VE-Wasser gelagerten Proben. Aufgrund des Feststoffgehaltes von 30 wt.% wurde bei der Evonik Dispersion nur eine Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/min verwendet. Für die Tronox-Dispersion wurde die Ziehgeschwindigkeit auf 40 mm/min erhöht.

I) PC-S7 (10 % TiO_2, pH 8)

- Ziehgeschwindigkeit: 30 mm/min, 40 mm/min

II) W2730X (30 % TiO_2, pH 7; Partikelgröße ca. 70 - 80 nm)

- Ziehgeschwindigkeit: 10 mm/min

Trotz der teilweise sehr hohen Feststoffgehalte der Dispersionen wird das Erscheinungsbild der Anodisierschichten durch die Imprägnierung kaum beeinflusst. Auf der nicht anodisierten Fläche des Aluminiumsubstrates ist bei Verwendung der Tronox und der Evonik Dispersion die Eintauch- und Abtropfkante sichtbar. Die anodisierte Fläche zeigt – verglichen mit der nicht imprägnierten Probe – nur ein leicht opakes Aussehen (Abbildung 48).

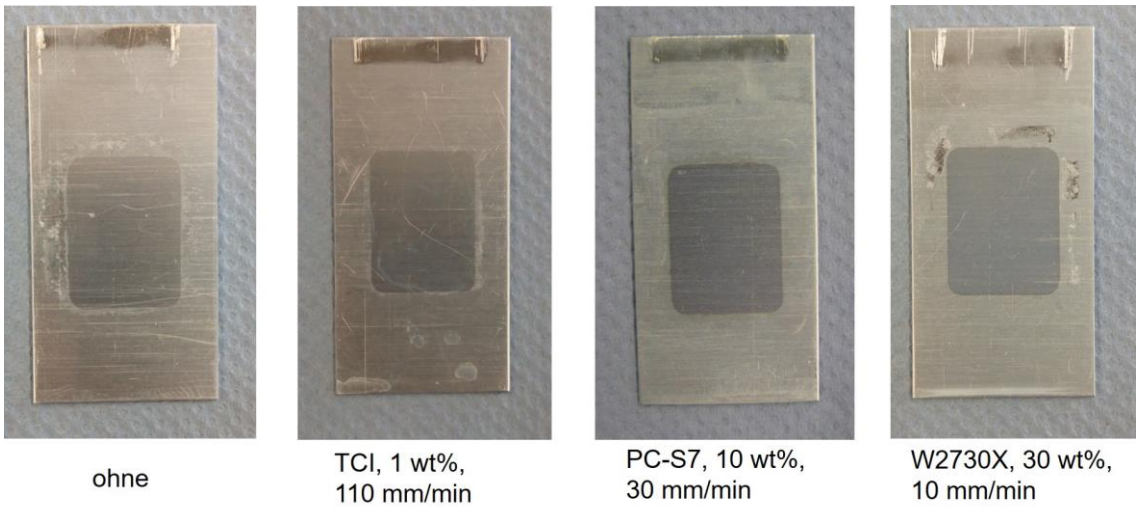


Abbildung 48: *Aufnahmen der mit verschiedenen TiO_2-Dispersionen imprägnierten Anodisier-schichten im Vergleich zu einer nicht imprägnierten Probe (links).*

Die REM-Aufnahmen der Oberflächen der imprägnierten Anodisierschichten (Abbildung 49) zeigen, dass für die mit Ultraschall behandelte Tronox Dispersion nun bei einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm/min kaum flächige Belegung beobachtet wird. Bei der höheren Ziehgeschwindigkeit von 40 mm/min treten wieder flächige Beschichtungen in den Senken auf. Für die Evonik Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 wt.% bildet sich trotz der niedrigen Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/min eine durchgehende, flächige Deckschicht aus.

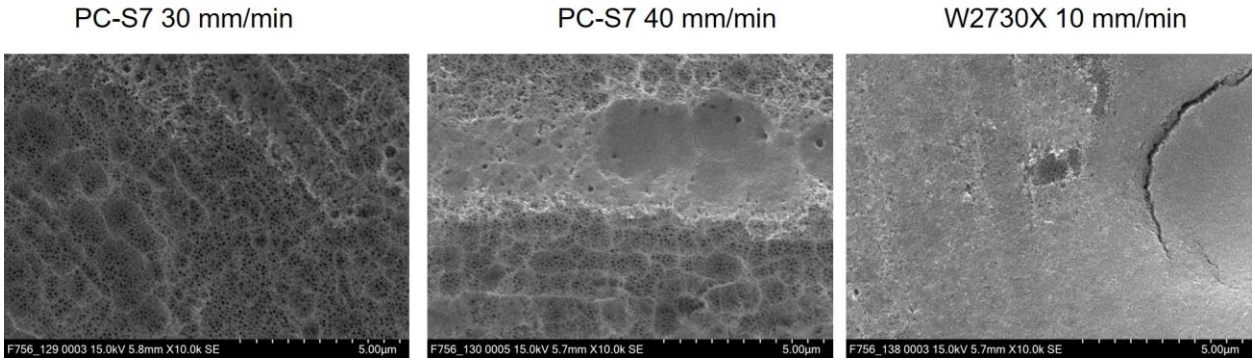


Abbildung 49: *Oberflächen der mit PC-S7-Dispersion (10 wt.%) und Evonik Dispersion W2730X (30 wt.%) imprägnierten Anodisierschichten.*

Aufnahmen der Bruchflächen (Abbildung 50) zeigen, dass mit den ultraschallbehandelten PC-S7 Dispersionen eine bessere Füllung in den Poren erreicht wird. Für die Probe, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 40 mm/min imprägniert wurde, liegt eine dichte Füllung im unteren Drittel der Poren vor.

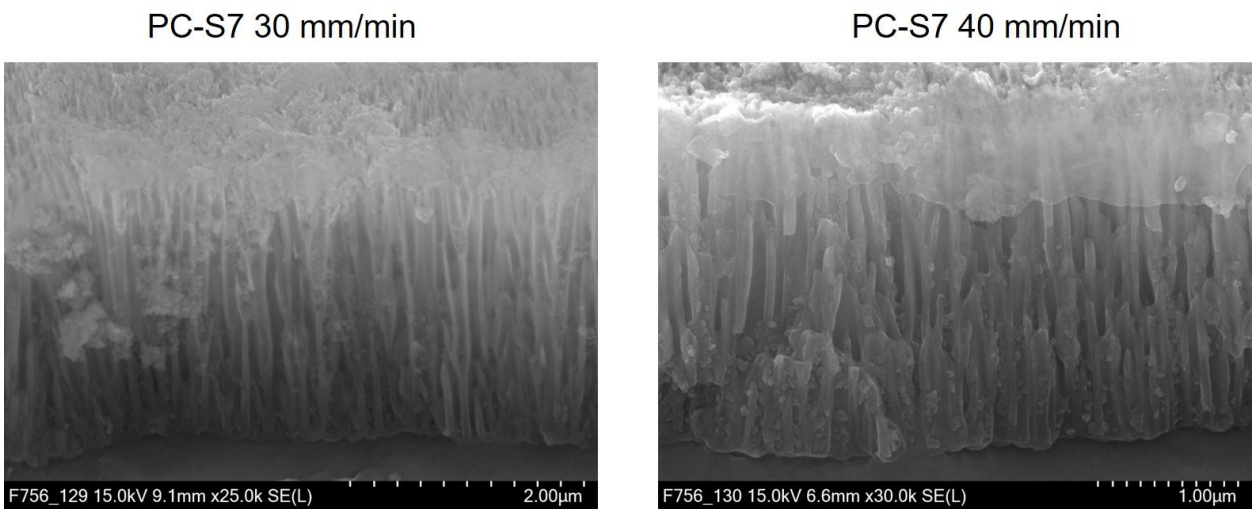


Abbildung 50: *Bruchflächen der Anodisierschichten mit eingelagerten TiO_2-Partikeln; links: PC-S7, 10 wt.%, 30 mm/min, rechts: PC-S7, 10 wt.%, 40 mm/min.*

Bei sehr hohen Vergrößerungen werden die einzelnen Partikel in den Poren sichtbar. Die Messungen der Partikel im REM ergeben Größen von 25 bis 39 nm, was sehr gut mit den im Zetasizer gemessenen Werten (Kap. 2.3 a) übereinstimmt.

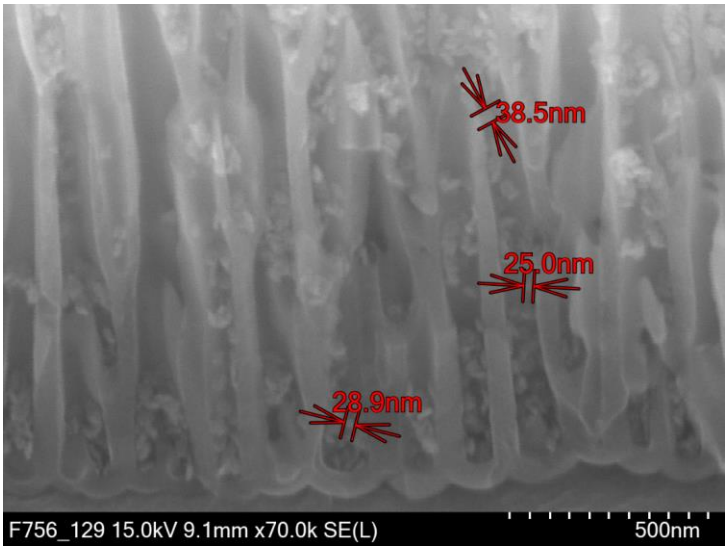


Abbildung 51: *Einzelne Partikel der Dispersion PC-S7 in den Poren der Anodisierschicht.*

Eine vollständige Füllung der Poren wird allerdings noch nicht erzielt (vgl. Abbildung 51).

Die Aufnahmen der Bruchfläche der mit der Evonik Dispersion W2730X imprägnierten Probe zeigen, dass nicht nur eine mehrere Hundert nm dicke Schicht auf der Oberfläche ausgebildet wird, sondern dass auch einzelne Partikel in die Poren der Anodisierschicht eingelagert werden (Abbildung 52). Eine Messung der Partikelgröße bei sehr hohen Vergrößerungen ergibt, dass sie nur 14 – 20 nm groß sind. Dies liegt deutlich unter dem

mittels Zetasizer in der Dispersion gemessenen hydrodynamischen Durchmesser. Der Wert entspricht aber der vom Hersteller angegebenen Primärpartikelgröße der verwendeten TiO_2-Partikel.

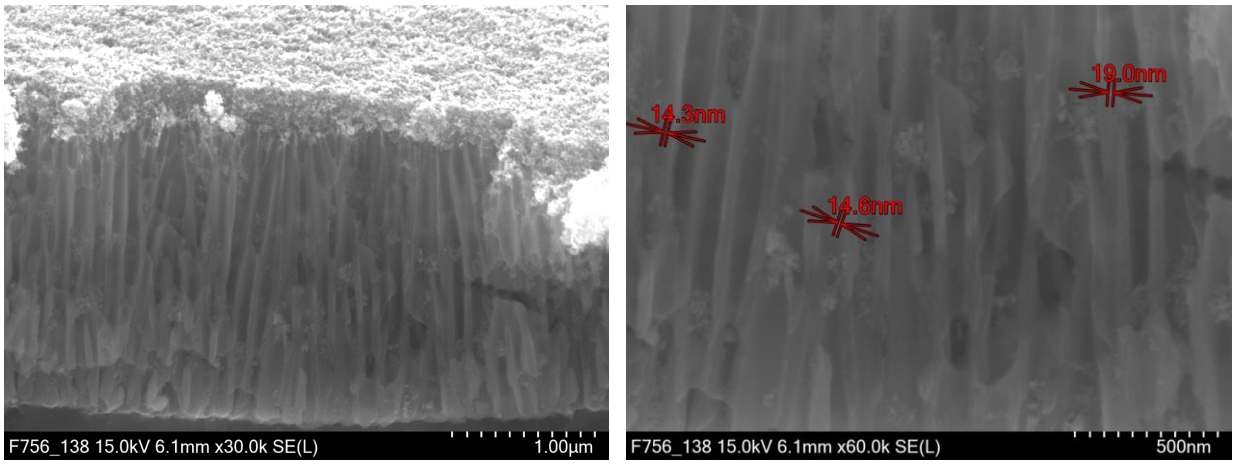


Abbildung 52: *Bruchfläche der mit W2730X imprägnierten Anodisierschicht mit Schichtbildung auf der Oberfläche (links) und einzelnen Partikeln in den Poren (rechts).*

Die Primärpartikelgröße würde also eine gute Einlagerung in die 100 nm großen Poren der Anodisierschichten erlauben. Jedoch führen die Zusätze, die zur Stabilisierung der Dispersion mit hohem Feststoffgehalt verwendet werden, dazu, dass sich bevorzugt eine Schicht auf der Oberfläche ausbildet.

c) Dip-Coating mit US-behandelten Dispersionen für photokatalytische Untersuchungen

Für die Herstellung der Proben, bei denen die photokatalytische Aktivität der mit TiO_2-Partikeln modifizierten Anodisierschichten untersucht werden soll, wurden die Dip-Coating-Parameter noch einmal angepasst. So wurde zur Erhöhung des Füllgrades in den Poren die Ziehgeschwindigkeit bei der Dispersion PC-S7 auf 50 mm/min erhöht. Zur Reduzierung der Deckschicht, die sich bei Verwendung der Dispersion W2730X im unverdünnten Zustand gebildet hat, wurde der Feststoffgehalt auf 15 wt.% reduziert. Die Ziehgeschwindigkeit wurde mit 10 mm/min beibehalten. Folgende Proben wurden hergestellt:

I) PC-S7 (10 % TiO_2, pH 8)

- Ziehgeschwindigkeit: 40 mm/min, 50 mm/min

II) W2730X (**15 %** TiO_2, pH 7; Partikelgröße ca. 70 - 80 nm)

- Ziehgeschwindigkeit: 10 mm/min

Die Aufnahmen der Bruchflächen der mit PC-S7 Dispersionen imprägnierten Anodisierschichten (Abbildung 53) zeigen, dass eine Porenfüllung von ca. 30 – 50 % erreicht wird. Die TiO_2-Partikel haften an den Porenwänden, was auf anziehende Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen Partikeln und den Porenwänden hindeutet. Es gibt nur eine geringe Schichtbildung auf der Oberfläche, vor allem in den Senken der Anodisierschicht.

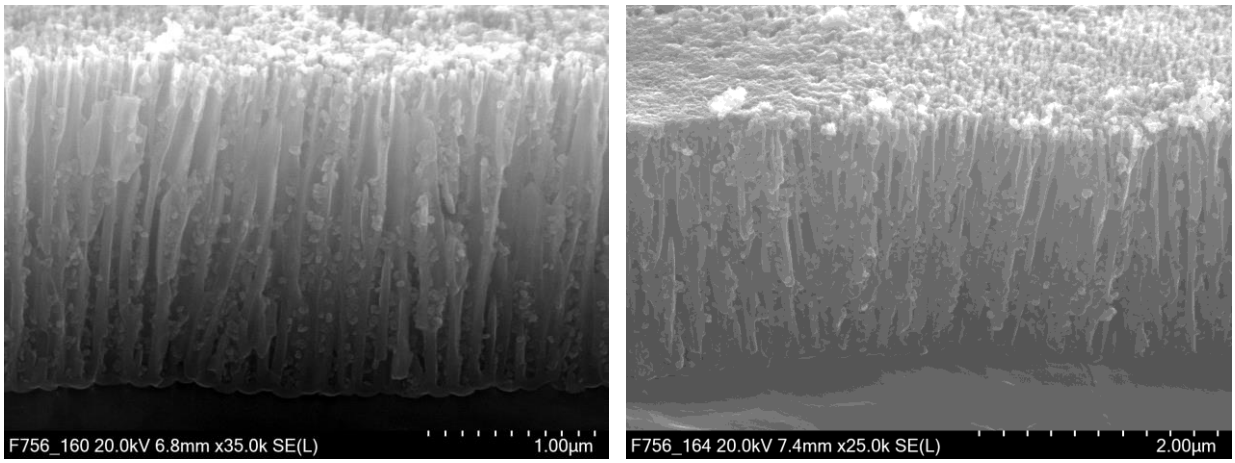


Abbildung 53: *Bruchflächen der Anodisierschichten mit eingelagerten TiO_2-Partikeln; links: PC-S7, 10 wt.%, 40 mm/min, rechts: PC-S7, 10 wt.%, 50 mm/min.*

Die Reduzierung des Feststoffgehaltes der Evonik Dispersion W2730X auf 15 wt.% führt zu einer deutlich geringeren Schichtausbildung an der Oberfläche der imprägnierten Anodisierschichten (Abbildung 54, links). Jedoch wird keine verbesserte Porenfüllung erreicht, da die Partikelgröße mit nun 25 – 45 nm gegenüber der der unverdünnten Dispersion (14 – 20 nm) deutlich angewachsen ist (Abbildung 54, rechts).

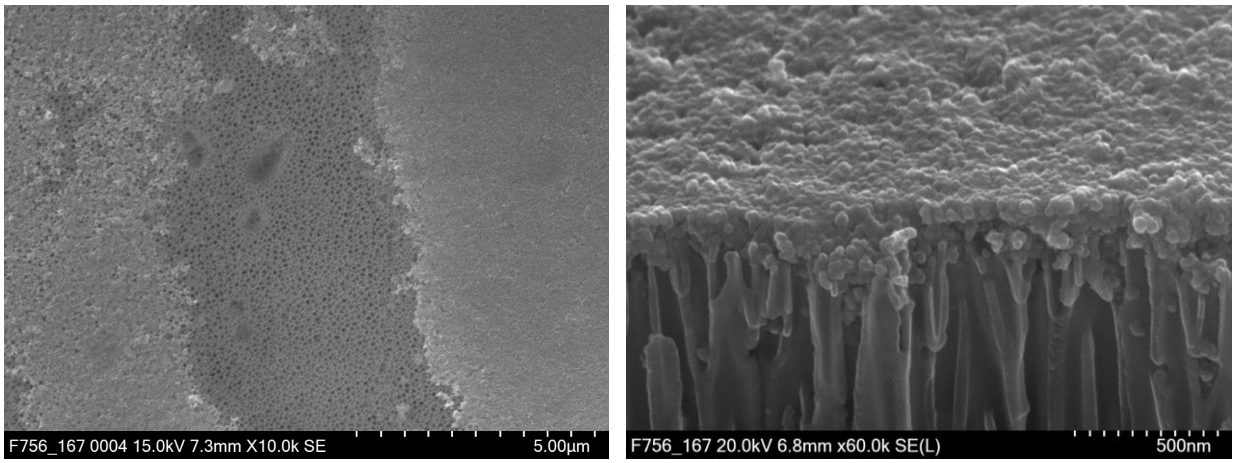


Abbildung 54: *Oberfläche und Bruchfläche der mit verdünnter W2730X Dispersion imprägnierten Anodisierschicht*

Die Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität und zur Korrosionsbeständigkeit der anodisierten und imprägnierten Anodisierschichten werden im folgenden Kapitel dargestellt.

2.8. Charakterisierung der funktionalisierten Eloxalschicht (fem & DFI)

a) Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von Anodisierschichten mit elektrophoretisch eingelagerten TiO_2-Partikeln

Im Rahmen dieses Arbeitspakets werden die zuvor erzeugten Proben in Hinblick auf deren photokatalytische Aktivität untersucht. Durch das Zusammenspiel zwischen Partikeleinlagerung und Charakterisierung konnten funktionalisierte Eloxalschichten erzeugt werden, die eine höchstmögliche photokatalytische Effizienz erzielen. Die Zielsetzung war dabei eine möglichst vollständige Porenfüllung zu erzielen, ohne dass sich eine TiO_2--Deckschicht auf der Oberfläche bildet. Der Nachteil einer derartigen Deckschicht liegt darin, dass diese das Ergebnis der Bestimmung der photokatalytischen Aktivität verfälscht, wodurch keine Rückschlüsse auf die Qualität der Oberfläche möglich sind. Nach erfolgreicher Herstellung derartiger Proben, wurde im nächsten Schritt die photokatalytische Aktivität bestimmt. Von besonderem Interesse war dabei die Untersuchung der Porenstruktur mit einer kompakten und einer porösen Partikeleinlagerung. Vor der Untersuchung wurde angenommen, dass eine poröse Partikeleinlagerung zu einer höheren relativen photokatalytischen Effizienz führt, da mehr Oberfläche für den Stickoxidabbau zur Verfügung steht. Abbildung 55 zeigt dahingegen, dass die kompakte Einlagerung eine um den Faktor 4 höhere relative photokatalytische Effizienz (rPCE) als die partikuläre Einlagerung besitzt. Gemäß der freiwilligen Selbstverpflichtung des Fachverbands für angewandte Photokatalyse zur Erreichung einer Mindestaktivität für den NO-Abbau auf photokatalytisch aktiven Oberflächen, verpflichten sich die Hersteller nur dann ein Produkt als photokatalytisch aktiv anzupreisen, wenn ein rPCE-Wert von mindestens 2 erreicht wird. Diese Zielgröße konnte in beiden Fällen deutlich überschritten werden.

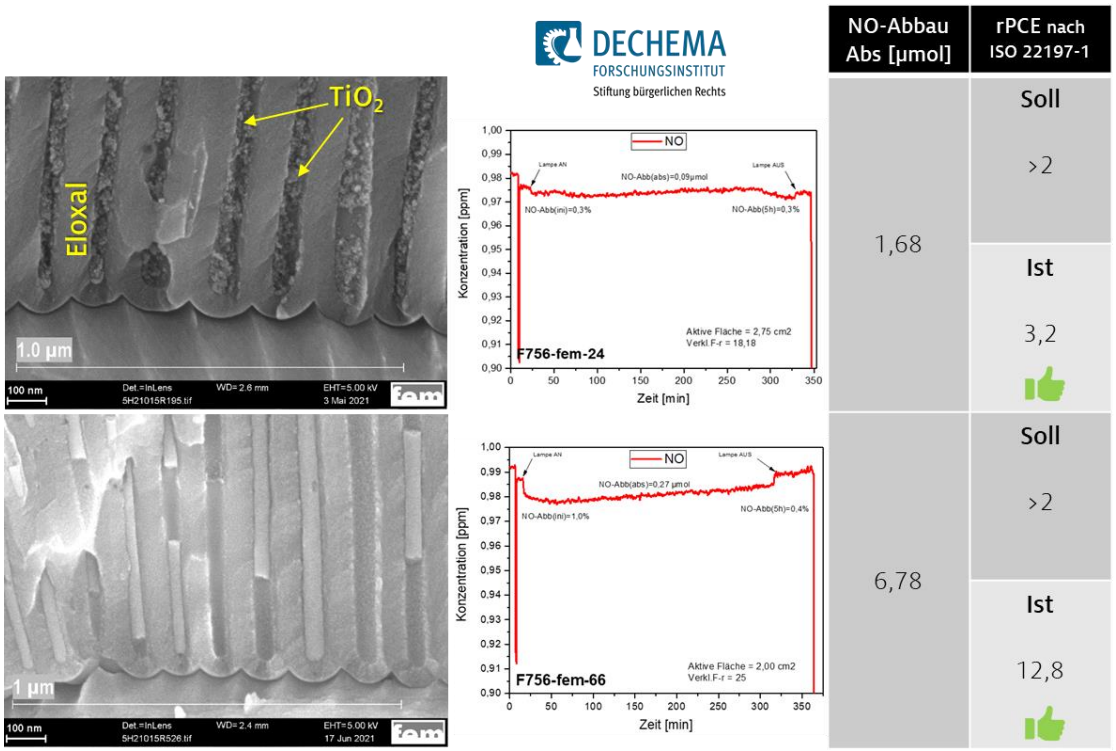


***Abbildung 55**: REM-Aufnahme zur vergleichenden Betrachtung des Stickoxidabbaus einer partikulären (oben; 0,02 Gew.-% TiO_2, 200 V, 15 min) und einer kompakten Einlagerung (unten; 0,2 Gew.-% TiO_2, 100 V, 90 min) in eine Oxalsäureschicht*

In einem weiteren Versuch wurde der Einfluss des Verdichtungszustands auf die photokatalytische Aktivität betrachtet. Abbildung 56 zeigt, dass der Verdichtungszustand einen bedeutenden Einfluss auf die relative photokatalytische Effizienz besitzt. Wie zu erwarten war, verschlechtert sich der rPCE-Wert durch die Verdichtung der Eloxalschicht. Es ist dabei auffällig, dass die Probe mit Verdichtungsbelag einen höheren rPCE-Wert aufweist als die Probe mit Belagsverhinderer. Erklärt wird dies über den Sachverhalt, dass zu dem Zeitpunkt dieser Untersuchung die Proben noch nicht reproduzierbar mit ausreichender Homogenität hergestellt werden konnten. Die REM-Aufnahme in der Draufsicht der unverdichteten Probe zeigt eine geringfügige Deckschichtbildung, wodurch der immens hohe rPCE-Wert erklärbar ist. Im Vergleich zur unverdichteten Probe zeigt die verdichtete Probe, dass in der Porenstruktur deutlich weniger TiO_2-Nanopartikel vorhanden sind.

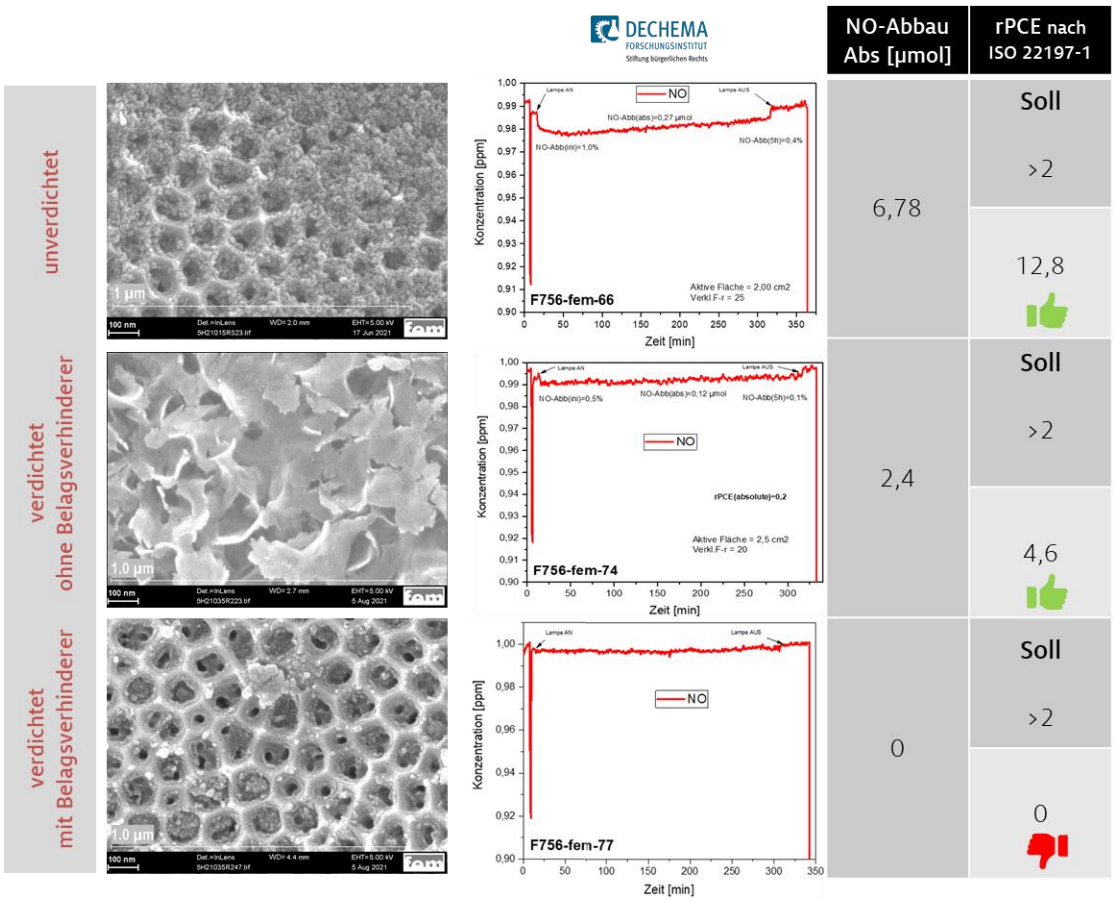


Abbildung 56: *REM-Aufnahmen einer zweistufig hergestellten Oxalsäureschicht nach der EPD-Einlagerung (EPD-Parameter: 0,2 Gew.-%, 20 °C, 340 U/min, 100 V, 90 min) in unterschiedlichen Verdichtungszuständen inkl. der Ergebnisse des absoluten NO-Abbaus und des rPCE-Werts*

Auch nach der Maßstabsvergrößerung (Probengröße 100 cm²) konnte, nach anfänglichen Problemen mit der Homogenität der Einlagerung, eine photokatalytische Aktivität mit einem rPCE-Wert > 2 erzeugt werden (siehe Abbildung 57).

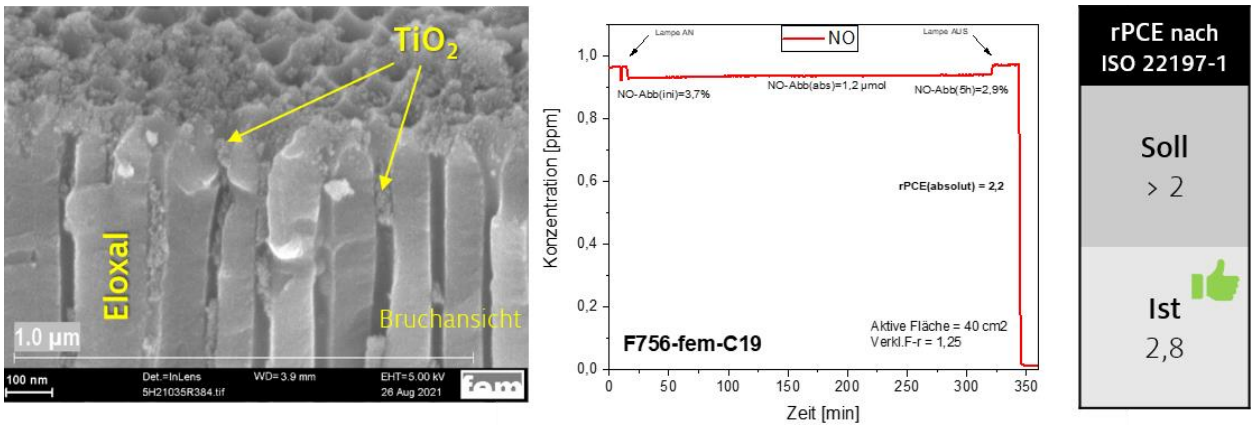


Abbildung 57: *REM-Aufnahme einer maßstabsvergrößerten Probe inkl. der Ergebnisse des errechneten rPCE-Werts – Prozessparameter: DA in $C_2H_2O_4$ (20°C) mit anschließender EPD (0,02 Gew.-% TiO_2, 20°C, 200V, 15 min)*

b) Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von Anodisierschichten mit durch Dip-Coating eingelagerten TiO_2-Partikeln

Auch an den in Kapitel 2.7 c) beschriebenen Proben wurde die photokatalytische Aktivität mit der in Abbildung 9 beschriebenen Apparatur untersucht. Da die mit Phosphorsäure anodisierten Flächen nur 1,5x2 cm^2 groß sind, wurden jeweils zwei gleichartig behandelte Proben in den Photoreaktor gelegt (Abbildung 58). Die nicht anodisierte Fläche wurde zudem mit Tesa®-Film abgeklebt, um Effekte durch Partikel auf der nicht anodisierten Fläche auszuschließen. Damit betrug die aktive Fläche im Reaktor 6 cm^2. Die Gesamtfläche im Reaktor beträgt 50 cm^2. Daher wurden die gemessenen Abbauraten später mit einem Flächenfaktor von 8,3 auf die Gesamtreaktorfläche umgerechnet.

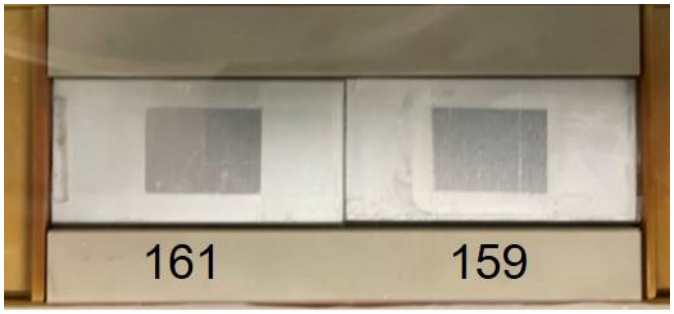


***Abbildung 58**: Anodisierte und imprägnierte Proben (PC-S7, 40 mm/min) im Photoreaktor*

Alle untersuchten Proben zeigen eine deutliche photokatalytische Aktivität. Wie aus Abbildung 59 ersichtlich ist, ist diese für die mit W2730X imprägnierte Probe deutlich höher als für die mit PC-S7 imprägnierte Probe.

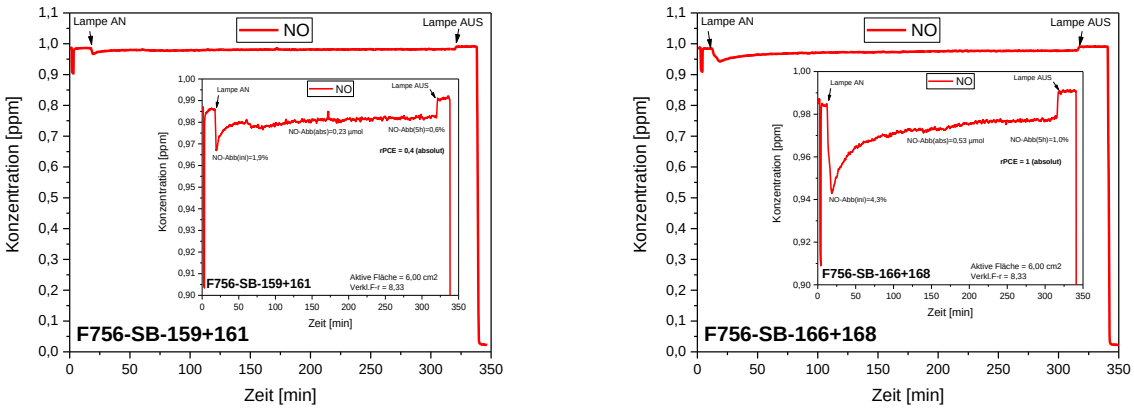


***Abbildung 59:** NO-Konzentration über die Zeit bei Bestrahlung der mit PC-S7 (40 mm/min) (links) und W2730X (15 wt.%, 10 mm/min) (rechts) imprägnierten Anodisierschichten*

Dies lässt sich durch die unterschiedliche Oberflächenbelegung mit TiO_2-Partikeln erklären. Während die mit PC-S7 imprägnierte Probe vor allem Partikel in den Poren und nur in den Senken der Oberfläche Schichtbildung aufweist (Abbildung 49 (Mitte) und Abbildung 53), liegt bei der mit W2730X imprägnierten Probe eine deutlich dickere und flächigere Belegung vor (Abbildung 54). Um den Einfluss der Oberflächenbelegung zu untersuchen und nach Möglichkeit zu reduzieren, wurden die Proben nach der ersten Messung mit einem fusselfreien Papiertuch durch mehrmalige Hin- und Herbewegung unter leichtem Druck abgewischt. Dann erfolgte eine zweite Messung der photokatalytischen Aktivität. Erstaunlicherweise zeigte sich für die mit PC-S7 (40 mm/min) imprägnierte Probe nach dieser Behandlung keine Verringerung, sondern eine leichte Erhöhung der photokatalytischen Aktivität (Abbildung 60, links).

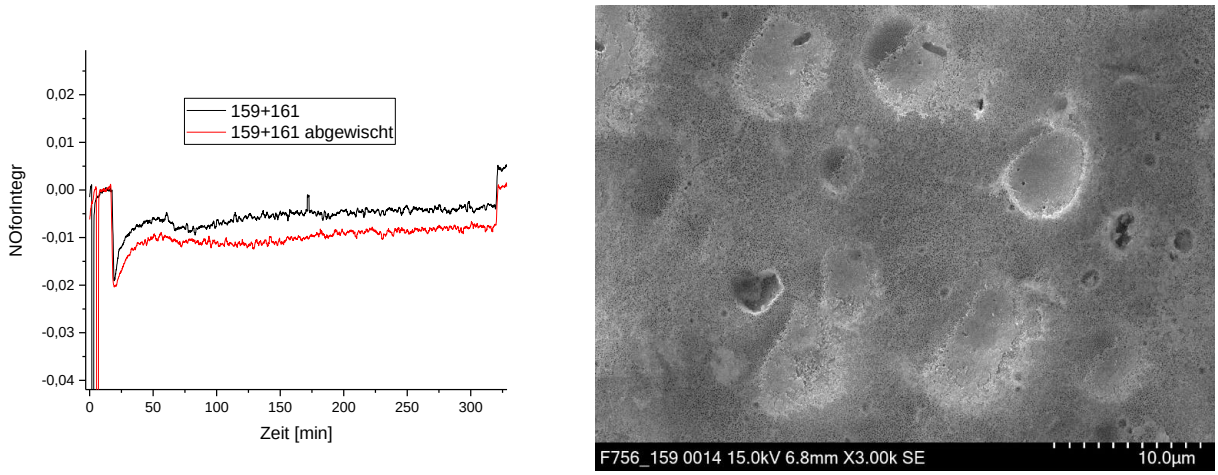


Abbildung 60: *Vergleich des NO-Abbaus der mit PC-S7 (40 mm/min) imprägnierten Anodisierschicht vor und nach dem Abwischen (links) und REM-Aufnahme einer mit PC-S7-Dispersion imprägnierten und mit einem Tuch abgewischten Oberfläche (rechts).*

Eine anschließende REM-Untersuchung der Oberfläche der Probe (Abbildung 60, rechts) zeigt, dass die Schichtbelegung mit TiO_2-Partikeln in den Senken der Anodisierschicht trotz des Abwischvorgangs weiterhin vorhanden ist. Der Abwischversuch kann dazu führen, dass Partikel, die zuvor in der Schicht übereinander liegen, in zuvor offene Poren am Rand der Senken „verrieben“ werden und sich dadurch die effektive Fläche an photokatalytisch aktiven Partikeln in der Oberfläche erhöht. Das erklärt die Zunahme der photokatalytischen Aktivität in diesem Fall. Dieser Versuch zeigt auch, dass die Partikel sehr gut an der Oberfläche haften. Die Zunahme der Aktivität wurde nur bei einer Probe beobachtet, bei den beiden anderen Proben wurde eine gleichbleibende bzw. abnehmende Aktivität gemessen. Die Gesamtauswertung in Tabelle 12 zeigt, dass alle

Proben einen rPCE-Wert deutlich > als 2 aufweisen und damit als photokatalytisch aktiv für die Luftreinhaltung gelten.

Tabelle 12: *NO-Abbauraten und rPCE-Werte der mit Dip-Coating imprägnierten Anodisierschichten*

Probe	NO-degrad. abs [µmol]	rPCE
PC-S7 (40 mm/min)	1.9	3.6
PC-S7 (40 mm/min) - abgewischt	3.4	6.3
PC-S7 (50 mm/min)	4.4	8.4
PC-S7 (50 mm/min) - abgewischt	2.7	5.0
W2730X, 15 wt%, 10 mm/min	4.4	8.4
W2730X, 15 wt%, 10 mm/min - abgewischt	4.5	8.4

c) Untersuchung der Korrosionseigenschaften

Für die Reinigung anodisierter Oberflächen werden - je nach Anwendungsbereich – unterschiedliche Reiniger eingesetzt. Daher wurde in diesem AP auch die Korrosionsbeständigkeit der unterschiedlichen Anodisierschichten gegenüber handelsüblichen Reinigerlösungen untersucht. Dabei wurden zwei unterschiedliche Reiniger, die jeweils einen extremen pH-Bereich abbilden, verwendet.

I) Universeller Industriereiniger (Clever-AS-Technik GmbH),

Verdünnung 1:20, pH-Wert 12,1

II) Al- und Fassadenreiniger (Clever-AS-Technik GmbH),

Verdünnung 1:20, pH-Wert 1,8

Für die Korrosionsuntersuchungen wird ein Standard-3-Elektroden-Aufbau in einer Avesta-Zelle mit vertikalem Probeneinbau sowie einer Ag/AgCl-Elektrode als Referenz- und einem Platinblech als Gegenelektrode verwendet. Die Messabfolge besteht aus einer 60-minütigen Ruhepotentialmessung, gefolgt von einer Impedanzmessung im Bereich von 10 mHz – 100 kHz mit einer Amplitude von 10 mV und einer abschließenden

potentiodynamischen Polarisation im Bereich von -50 mV bis + 400 mV gegenüber dem Ruhepotential (E_{OC}) mit einer Scanrate von 0,5 mV/s. Insgesamt wurden folgende Proben hinsichtlich ihrer Korrosionseigenschaften untersucht:

- Aluminiumblech EN-AW5005 vorbehandelt (entfettet, gebeizt, dekapiert) (DFI)
- Anodisiertes Blech (Oxalsäure Anodisation; fem)
- Verdichtete Oxalsäure-Anodisierschicht (fem)
- Oxalsäure-Anodisierschicht mit TiO_2-Partikeln (fem)
- Anodisierschicht (MPAA, DFI)
- Anodisierschicht (MPAA) mit TiO_2-Partikeln (Tronox PC-S7) (DFI)

Zuerst wurde die Beständigkeit gegenüber dem universellen Industriereiniger (pH-Wert 12,1) untersucht. Abbildung 61 zeigt die gemessenen Ruhepotentialkurven. Der Wert für die vorbehandelte, aber nicht anodisierte, Aluminiumoberfläche verschiebt sich innerhalb der ersten 10 – 15 min von etwa -1,4 V auf -1,2 V in den positiveren Bereich und bleibt dann bei diesem Wert stabil. Die mit Oxalsäure anodisierten Proben des fem zeigen ein deutlich anderes Verhalten. Zunächst wird ein im Vergleich zu der nicht anodisierten Probe positiveres Ruhepotential gemessen.

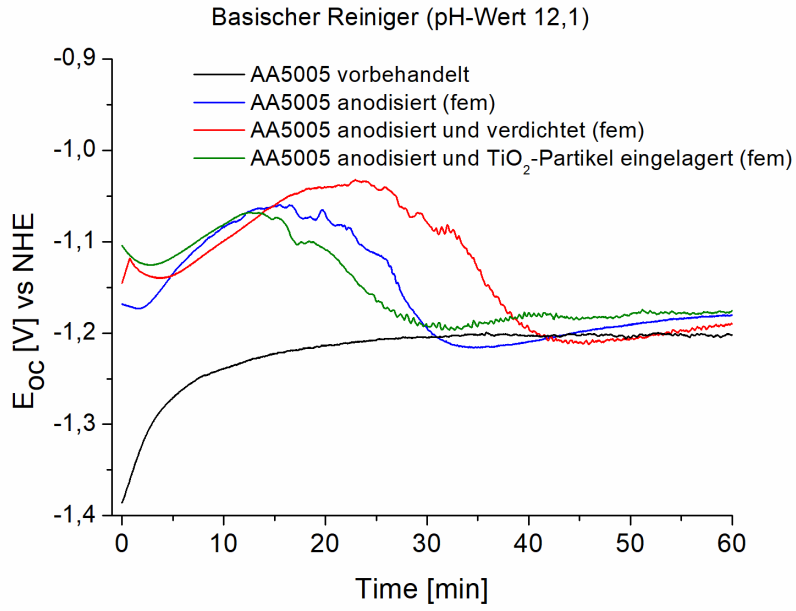


Abbildung 61: *Ruhepotentialmessungen in universellem Industriereiniger (pH-Wert 12,1)*

Dies ändert sich jedoch im Verlauf der 60-minütigen Messung. Nach etwa 15 Minuten (anodisierte Schicht und anodisierte Schicht mit TiO_2-Partikeln) bzw. 25 Minuten (anodisierte und verdichtete Schicht) wird eine Verschiebung des Ruhepotentials zu negativeren Werten beobachtet. Schließlich pendeln sich alle Werte bei dem Wert der nicht anodisierten Schicht bzw. bei nur knapp positiveren Werten ein. Es scheint zwischen den Proben – auf der gemessenen Fläche - nun kein Unterschied mehr zu bestehen. Das zeigt sich auch in den anschließenden Impedanzmessungen. Alle Proben weisen über den gesamten Frequenzbereich einen gleichmäßig niedrigen Impedanzmodulus von nur etwa 150 Ω*cm^2 auf (Abbildung 62). Es wird keine Schutzwirkung der anodisierten oder verdichteten Schichten gegenüber dem stark alkalischen Reiniger festgestellt.

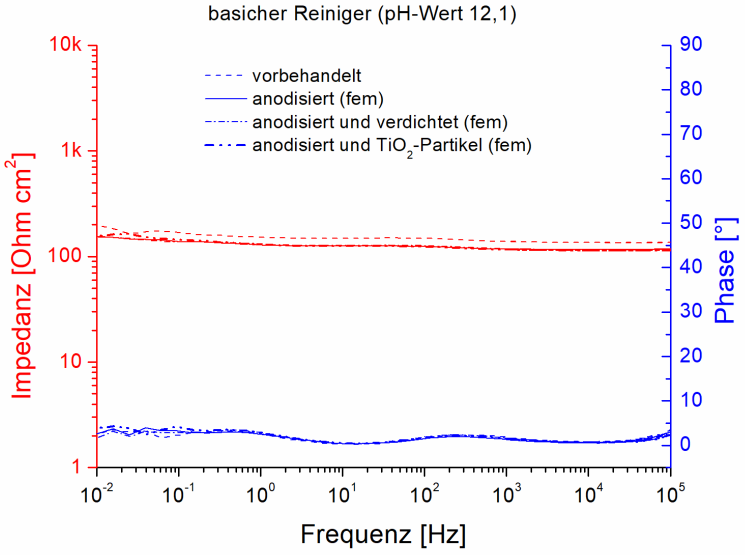


Abbildung 62: *Impedanzspektren (Bode-Plots) der unterschiedlich behandelten AA5005 Bleche nach 60 Minuten Ruhepotentialmessung in universellem Industriereiniger (pH 12,1)*

Dies bestätigt sich auch bei den anschließenden potentiodynamischen Polarisationsmessungen. Bis auf eine leichte Verschiebung des freien Korrosionspotentials weisen die anodisierten Proben im Vergleich zu der nur vorbehandelten Oberfläche keinen Unterschied im Verlauf der Stromdichtepotentialkurve auf (Abbildung 63, links). Die Korrosionsstromdichte liegt für alle Proben im Bereich von 60 – 80 µA/cm^2. Die Betrachtung der Probenoberflächen nach den Messungen liefert die Erklärung für die gemessenen Ergebnisse. Alle Messflächen sehen nach den Messungen in dem basischen Industriereiniger gleich (blank) aus. Alle Anodisierschichten haben sich

bei dem sehr basischen pH-Wert von 12,1 bereits nach kurzer Zeit aufgelöst, wie das Beispiel der oxalsäureanodisierten und verdichteten Probe (Abbildung 63, rechts) zeigt.

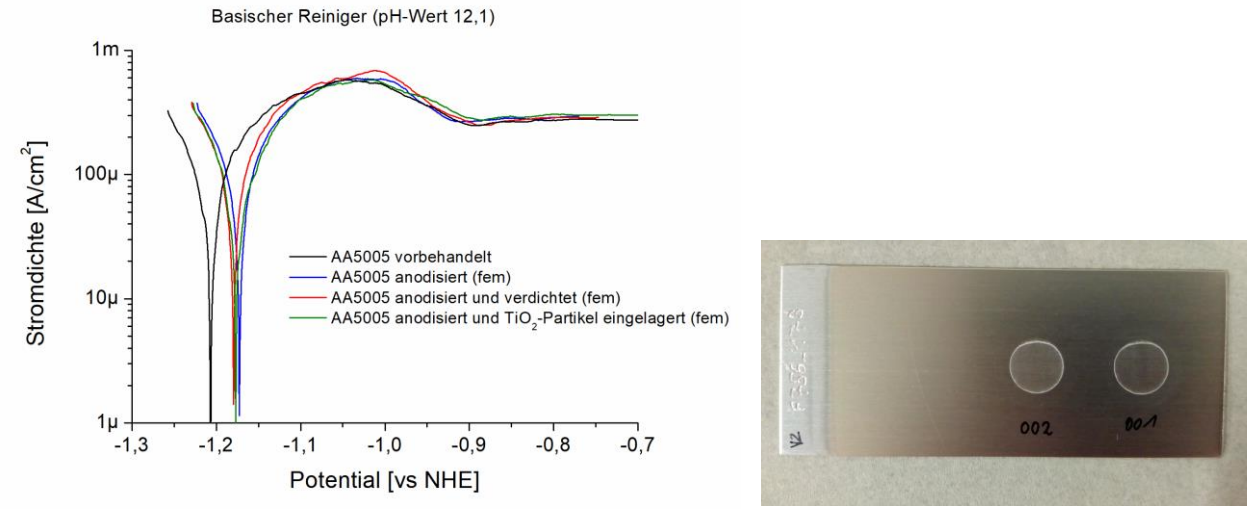


Abbildung 63: *Stromdichte-Potential-Kurven der unterschiedlich behandelten AA5005 Bleche in universellem Industriereiniger nach Ruhepotential- und Impedanzmessung (links) sowie Aufnahme der Probenoberfläche nach den Messungen (rechts)*

Das erklärt die Angleichung der Ruhepotentiale der anodisierten Proben mit dem der nur vorbehandelten Oberfläche (Abbildung 61), wobei die verdichtete Schicht eine etwas höhere Stabilität hatte als die unverdichtete Anodisierschicht. Bis zum Beginn der Impedanzmessungen (nach 60 min) lag aber bei allen Proben eine „blanke“ Al-Oberfläche vor, weshalb bei den weiteren Messungen keine Unterschiede zwischen den Proben festgestellt werden konnten. Die Messungen zeigen, dass anodisierte Oberflächen nicht mit einem extrem basischen Reiniger behandelt werden dürfen, da dies die Schichten zerstört.

Die mit TiO_2-Partikeln modifizierten und photokatalytisch aktiven Anodisierschichten sollen im Fassadenbereich eingesetzt werden. Daher wurde im Weiteren die Korrosionsbeständigkeit gegenüber einem handelsüblichen Al- und Fassadenreiniger untersucht. Dieser besitzt in einer vom Hersteller angegebenen typischen Verdünnung von 1:20 einen pH-Wert von 1,8. Die gemessenen Ruhepotentiale liegen bei allen Proben fast 1 V positiver als in dem basischen Industriereiniger (Abbildung 64). Die nicht anodisierte und lediglich vorbehandelte AA5005 Oberfläche weist zunächst ein Ruhepotential von etwa -0,27 V auf, welches sich innerhalb der 60 min bis auf -0,4 V in den negativeren Bereich verschiebt. Die anodisierten und teilweise verdichteten bzw. imprägnierten Oberflächen zeigen zu Beginn der Messung sehr unterschiedliche Werte,

die sich aber im Verlauf der 60-minütigen Messung alle auf einem ähnlichen Wert bei etwa -0,1 V stabilisieren. Dabei liegt das Ruhepotential der verdichteten Anodisierschicht mit -0,05 V noch etwas positiver als das der übrigen Anodisierschichten. Insgesamt weisen alle Anodisierschichten in dem Fassadenreiniger ein etwa 300 mV positiveres Ruhepotential auf als die nicht anodisierte AA5005 Oberfläche.

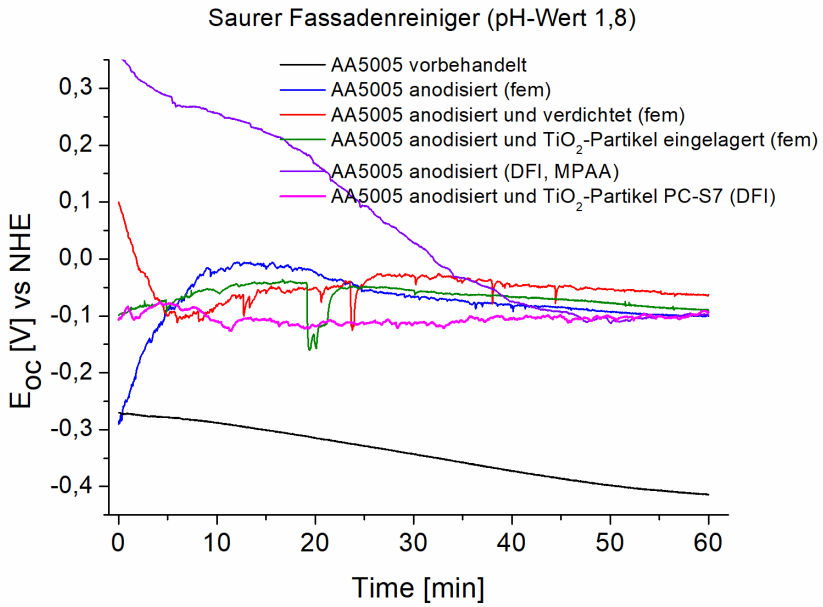


Abbildung 64: *Ruhepotentialmessungen in saurem Al- und Fassadenreiniger (pH-Wert 1,8)*

Die deutliche Schutzwirkung der anodisierten Oberflächen zeigt sich bei den anschließenden Impedanzmessungen. Im niedrigfrequenten Bereich besitzen die in Oxalsäure anodisierten Proben mit Werten > 1 MΩ*cm^2 einen um mindestens zwei Größenordnungen höheren Impedanzmodulus als die nicht anodisierte Oberfläche mit 10 kΩ*cm^2. Das Verdichten der Schicht führt gegenüber der nicht verdichteten Schicht zu einer nochmaligen Erhöhung des Impedanzwertes, wobei die Füllung der Anodisierschicht mit den TiO_2-Partikeln einen ähnlichen – in einem Falle sogar stärkeren – Effekt hat wie der übliche Verdichtungsprozess (Abbildung 65, links). Die über den modifizierten Phosphorsäureprozess hergestellten Anodisierschichten besitzen noch eine deutlichere Schutzwirkung als die in Oxalsäure hergestellten Schichten. Mit Werten von > 10 MΩ*cm^2 wird ein um eine Größenordnung höherer Impedanzmodulus bei kleinen Frequenzen erzielt. Die Impedanzspektren zeigen über den gesamten Frequenzbereich (von hohen zu niedrigen Frequenzen) einen nahezu gleichmäßig ansteigenden Impedanzwert. Dies weist auf eine ausgezeichnete Barrierewirkung der

Schichten hin. Die Einbringung der TiO_2-Partikel in die Schicht führt zu einer weiteren Steigerung der Barrierewirkung (Abbildung 65, rechts).

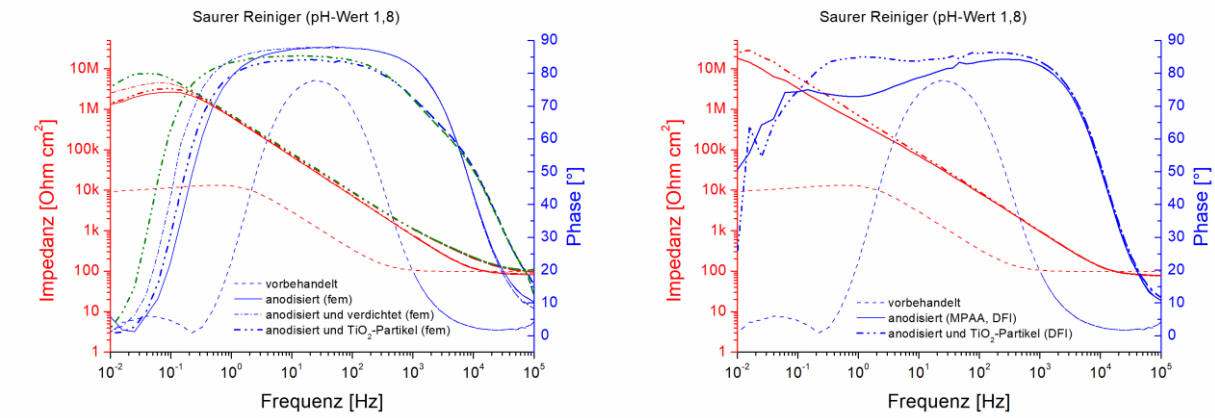


Abbildung 65: *Impedanzspektren (Bode-Plots) der unterschiedlich behandelten AA5005 Bleche nach 60 Minuten Ruhepotentialmessung in saurem Al- und Fassadenreiniger (pH 1,8)*

Der höhere Impedanzwert der Phosphorsäure-anodisierten Proben im Vergleich zu den Oxalsäure-anodisierten Proben lässt sich dadurch erklären, dass Anodisierschichten in Phosphorsäure dichtere Barriereschichten ausbilden als in Oxalsäure.

Die deutliche Schutzwirkung der Anodisierschichten zeigt sich in den abschließenden potentiodynamischen Polarisationsmessungen. Die vorbehandelte, aber nicht anodisierte Oberfläche weist eine Korrosionsstromdichte von 1,5 – 2 µA/cm^2 auf. Durch das Aufbringen der Anodisierschichten verschiebt sich nicht nur das freie Korrosionspotential um ca. 300 mV in den positiveren Bereich, sondern die Korrosionsstromdichten sinken in den Nanoampere-Bereich ab (Abbildung 66).

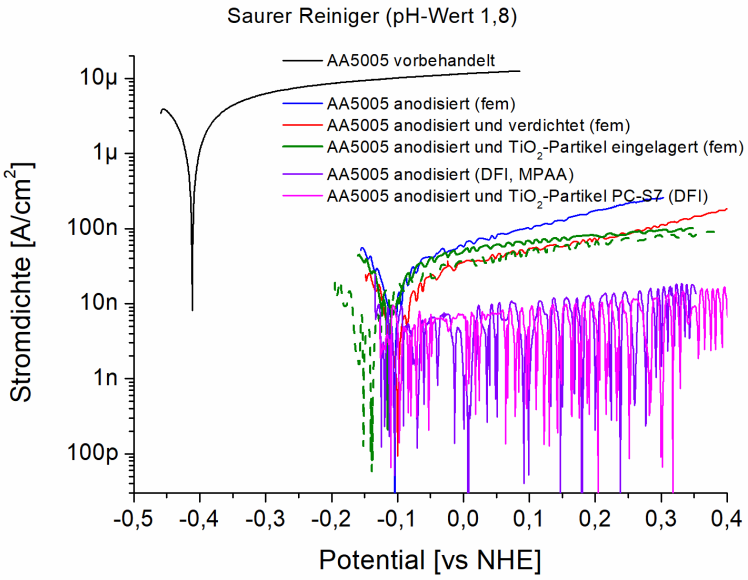


Abbildung 66: *Stromdichte-Potential-Kurven der unterschiedlich behandelten AA5005 Bleche in saurem Al- und Fassadenreiniger nach Ruhepotential- und Impedanzmessung*

Für die Phosphorsäure-anodisierten Proben liegen die Ströme teilweise im Pikoampere-Bereich. Bei diesen geringen Strömen wird über den gesamten Bereich der Stromdichte-Potentialkurve nurmehr ein „Rauschen“ gemessen und keine „typische“ Kurve mehr. Eine Auswertung der Korrosionsstromdichte am freien Korrosionspotential ist bei diesen Proben daher nicht möglich. Insgesamt belegen die Untersuchungen eine sehr hohe Korrosionsbeständigkeit der anodisierten und mit TiO_2-Partiklen modifizierten Schichten gegenüber dem sauren Fassadenreiniger.

2.9. Untersuchung der Schichteigenschaften für die industrielle Anwendung (fem)

Die Untersuchung der Schichteigenschaften für die industrielle Anwendung erfolgte an Proben aus dem Upscaling-Prozess, da lediglich diese Proben eine ausreichende Größe für die durchzuführenden Prüfungen aufwiesen. Aufgrund der zum Teil hohen Prüfdauer der einzelnen Prüfverfahren, mussten die Prüfungen an Proben durchgeführt werden, deren Homogenität und photokatalytische Effizienz nicht dem hier entwickelten Endzustand entspricht. Zum Einsatz kam die Taber Abraser Prüfung nach DIN EN ISO 7784-2:2016, eine Bewitterungsprüfung nach DIN EN ISO 16474-2:2013, eine Essigsäure-Salzsprühnebelprüfung (AASS) nach DIN EN ISO 9227:2017 und ein

Klimawechseltest nach DIN EN ISO 11997-1:2017 – Zyklus B. Für jedes der zuvor genannten Prüfverfahren wurden zwei bzw. drei elektrophoretisch eingelagerte Proben hergestellt sowie eine doppelt anodisierte (DA) Referenzprobe und eine DA Referenzprobe im verdichteten Zustand. Die DA aller Prüfkörper erfolgte in einem Oxalsäure-Elektrolyt (siehe Tabelle 6), wobei als EPD-Bedingungen eine TiO_2-Konzentration von 0,2 Gew.-% in DMSO bei einer Spannung von 200 V für 15 min, einer Temperatur von 20 °C und einer Umwälzungsgeschwindigkeit von 340 U/min zum Einsatz kamen.

Zur Prüfung des Einflusses der mechanischen, klimatischen, korrosiven und strahlungsinduzierten Beanspruchung auf die photokatalytische Aktivität, wurde vor und nach der Prüfung die photokatalytische Effizienz (rPCE-Wert) bestimmt.

Aufgrund der geringen Schichtdicken der Eloxalschicht (2 µm) wurde die Aussagekraft der Taber Abraser Prüfung bereits vor Beginn der Prüfung kritisch betrachtet, da derartig dünne Schichten einer solchen Beanspruchung i.d.R. nicht standhalten. Aus diesem Grund wurde nach jedem Zyklus die Differenzwägung durchgeführt und nicht wie üblich erst nach dem zehnten Zyklus. Grundsätzlich wurde bei dieser Prüfung ein höherer Masseverlust bei den eingelagerten Proben gegenüber den ungefüllten Referenzproben vermutet. Ursächlich für die Hypothese war, dass nicht nur die Eloxalschicht, sondern auch die eingelagerten TiO_2-Partikel abrasiv entfernt werden. Bei vollständiger Porenfüllung sollte jedoch die photokatalytische Effizienz aufgrund der Container-Wirkung der Eloxalporen erhalten bleiben. Die Ergebnisse der Taber Abraser Prüfung sind in Abbildung 67 dargestellt. Hierbei ist der Masseverlust der einzelnen Proben in Abhängigkeit der Zykluszahl dargestellt. Wie erwartet zeigen die EPD-Proben im Vergleich zu den Referenzproben einen größeren Masseverlust. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die verdichtete Eloxalprobe (DA + verdichtet) eine höhere Verschleißbeständigkeit aufweist als die unverdichtete Referenzprobe (DA). Es zeigte sich jedoch auch, dass nach 2 Zyklen der Verschleißprüfung das blanke Substratmaterial vorliegt. Daher sollte beachtet werden, dass ab diesem Zyklus keine belastbare Aussage zur Verschleißbeständigkeit der Eloxalschicht möglich ist.

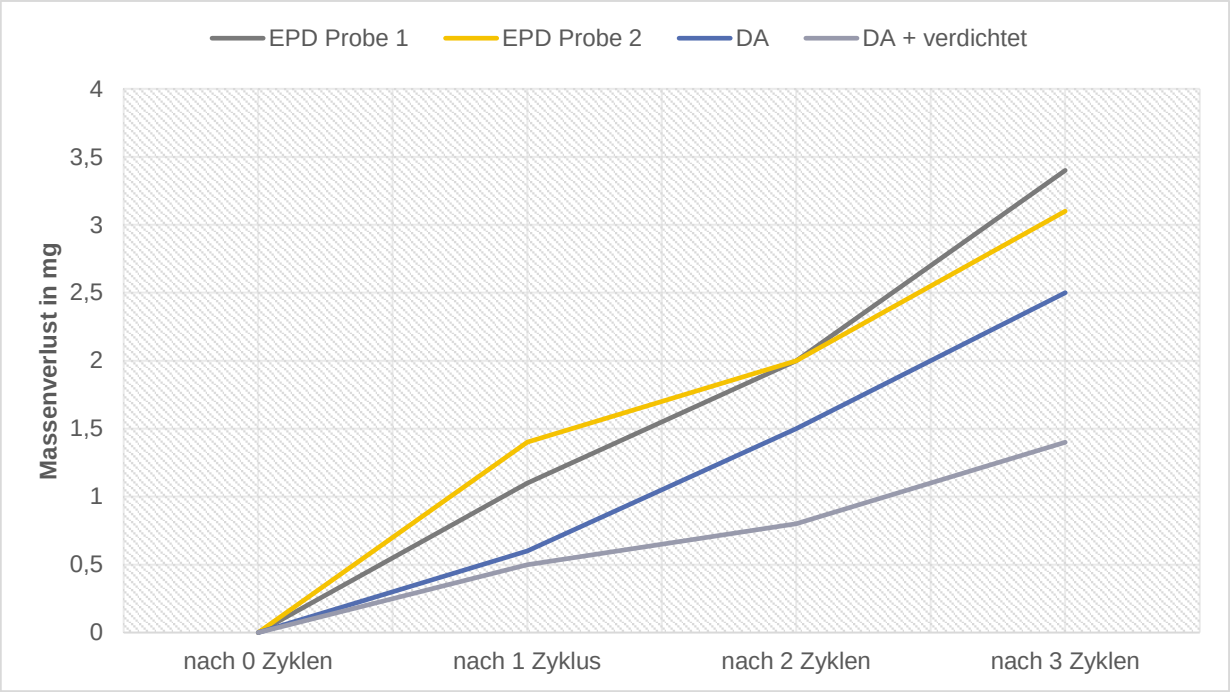


Abbildung 67: *Ergebnisse Masseverlust der Taber Abraser Prüfung*

Bei der Bewitterungsprüfung konnten nach einer Prüfdauer von 1000 Stunden keine Unterschiede in der Farbe oder dem Glanz festgestellt werden. Im Vergleich dazu konnte nach der AASS-Prüfung eine deutliche Veränderung der Proben dokumentiert werden. Die Auswertung der Korrosionsergebnisse erfolgte gemäß DIN EN ISO 8993:2018, deren Ergebnisse in Abhängigkeit von der Expositionszeit in Tabelle 13 dargestellt sind. In Abbildung 68 - Abbildung 70 ist die visuelle Änderung der Proben per Fotodokumentation festgehalten.

Tabelle 13: *Bewertung der Lochfraßfläche nach der AASS-Prüfung gemäß DIN EN ISO 8993:2018*[41]

Probenbezeichnung	Anteil der Lochfraßfläche [%] (nach 3 Tagen)	Anteil der Lochfraßfläche [%] (nach 9 Tagen)	Anteil der Lochfraßfläche [%] (nach 15 Tagen)
EPD Probe 1	> 0,00 und ≤ 0,02	> 0,02 und ≤ 0,05	> 0,05 und ≤ 0,07
EPD Probe 2	> 0,02 und ≤ 0,05	> 0,05 und ≤ 0,07	> 0,07 und ≤ 0,10
EPD Probe 3	> 0,02 und ≤ 0,05	> 0,05 und ≤ 0,07	> 0,07 und ≤ 0,10
Referenz DA	> 0,02 und ≤ 0,05	> 0,07 und ≤ 0,10	> 0,10 und ≤ 0,25
Referenz DA mit Verdichtung	> 0,05 und ≤ 0,07	> 0,07 und ≤ 0,10	> 0,10 und ≤ 0,25

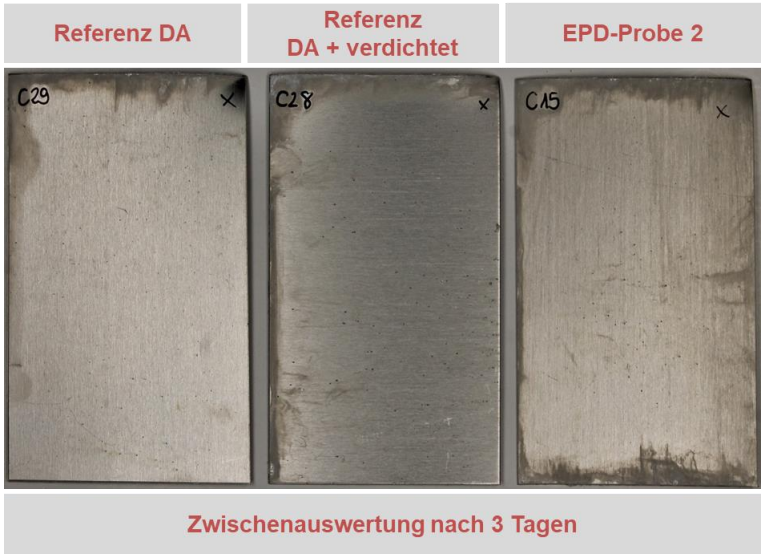


Abbildung 68: *Bilddokumentation nach 72 Stunden AASS-Prüfung* [41]

Abbildung 69: *Bilddokumentation nach 216 Stunden AASS-Prüfung* [41]

Abbildung 70: *Bilddokumentation nach 360 Stunden AASS-Prüfung* [41]

Die Ergebnisse der AASS-Prüfung sowie der Klimawechselprüfung (siehe *Tabelle 14*) deuten eine geringfügig bessere Korrosionsbeständigkeit der EPD Proben an. Grundsätzlich zeigte sich, wie zu erwarten war, bei der AASS-Prüfung eine stärkere korrosive Beanspruchung als bei der Klimawechselprüfung.

Tabelle 14: *Bewertung des Lochfraßs nach der Klimawechselprüfung gemäß DIN EN ISO 8993:2018* [41]

Probenbezeichnung	Anteil der Lochfraßfläche [%] (nach 21 Tagen)
EPD Probe 1	> 0,00 und ≤ 0,02
EPD Probe 2	> 0,00 und ≤ 0,02
EPD Probe 3	> 0,00 und ≤ 0,02
Referenz DA	> 0,05 und ≤ 0,07
Referenz DA mit Verdichtung	> 0,02 und ≤ 0,05

Tabelle 15 zeigt die photokatalytische Aktivität nach der mechanischen, klimatischen, korrosiven Beanspruchung sowie der künstlichen Bewitterung. Alle Proben zeigen im Ausgangszustand lediglich eine geringfügige photokatalytische Aktivität (rPCE-Wert < 2), was auf die bereits zuvor geäußerte Problematik des unzureichenden Probenmaterials zurückzuführen ist. Durch die Beanspruchung kam die photokatalytische Aktivität des Substratmaterials zumeist zum kompletten Erliegen. Es wird angenommen das dies auf Beläge auf der Oberfläche zurückzuführen ist, die bei einer Fassadenreinigung von der Oberfläche entfernt werden.

Tabelle 15: *Ergebnisse der photokatalytischen Aktivitätsmessung vor und nach der Beanspruchung* [41]

rPCE-Wert:	**vor der Beanspruchung**	**nach der Beanspruchung**
Taber Abraser Prüfung	0,8	0,3
Bewitterungsprüfung	0,3	0
AASS-Test	1,0	0
Klimawechseltest	1,6	0

Schlussfolgerungen und Ausblick

Aus den durchgeführten Versuchen und erzielten Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Es können Titandioxidpartikel in der photokatalytisch aktiven Anatas-Form sowohl in lösemittelhaltigen als auch wässrigen Systemen mit geringen Partikeldurchmessern synthetisiert werden. Der Feststoffgehalt an Partikeln aus der lösemittelhaltigen Synthese ist um ein Vielfaches höher im Vergleich zu wässrigen Dispersionen.
- Für die Fassadenlegierung EN AW-5005 wurden vier Anodisierverfahren entwickelt, welche auf einem Schwefelsäure- (GS), einem Oxalsäure- (GX), einem Phosphorsäure- (PA) und auf einem modifizierten Phosphorsäureprozess (MPAA) beruhen. Durch den Einsatz eines zweistufigen Verfahrens können bei konventionellen Anodisationsverfahren (fem) hochgeordnete Eloxalstrukturen mit geringem Verzweigungsgrad erzeugt werden. Es werden Porenweiten zwischen 10 nm und 160 nm erhalten. Im Falle des einstufigen modifizierten Phosphorsäureverfahrens betragen die erzeugten Porenweiten ca. 100 nm bei Schichtdicken von etwa 2 µm.
- Die nachfolgende Imprägnierung wurde mittels elektrophoretischer Einlagerung aus lösemittelhaltigen Systemen im Falle der konventionellen Anodisations-verfahren durchgeführt. Die hochgeordnete Eloxalstruktur ermöglicht in Abhängigkeit der EPD-Parameter und der eingesetzten Suspensionen Einlagerungsergebnisse bis zur vollständigen Porenfüllung.
- Die Tauchimprägnierung eignet sich als alternatives Verfahren für die Imprägnierung großporiger Strukturen und kann damit zur Verfüllung des MPAA-Eloxals eingesetzt werden. In Abhängigkeit der Ziehparameter werden Füllgrade von ca. 30-40 % erzielt. Eine vollständige Füllung kann nicht erreicht werden, das liegt v.a. daran, dass parallel eine Belagsbildung auf der Oberfläche des Eloxals einsetzt, was die weitere Einlagerung behindert. Der Belag hat keinen Einfluss auf das optische Erscheinungsbild des Eloxals.
- Die Bewertung nach DeNox-Test gemäß ISO 22197-1 bescheinigt den imprägnierten Eloxalschichten eine hohe photokatalytische Aktivität mit rPCE-Werten von bis zu 13.

- Die Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit der Eloxalschichten gegenüber verschiedenen Reinigerlösungen zeigen, dass ein Kontakt mit stark basischen Lösungen vermieden werden muss, da diese die Anodisierschichten auflösen. Gegenüber einem handelsüblichen Al- und Fassadenreiniger (der bei der geplanten Anwendung im Fassadenbereich das wahrscheinliche Kontaktmedium darstellt) besteht aber eine sehr hohe Korrosionsbeständigkeit aller Eloxalschichten, die sich in Impedanzwerten im MΩ*cm^2-Bereich und Korrosionsstromdichten im Nanoampere-Bereich äußert.
- Im Rahmen der Korrosions- und Korrosionsklimawechselprüfung konnte kein signifikanter Unterschied im Korrosionsverhalten von konventionellen und funktionalisierten Eloxalschichten festgestellt werden. Gleiches gilt für die dekorativen Eigenschaften (Farbe- und Glanz) nach der Bewitterungsprüfung.

Bezug zum Verwendungsnachweis

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

  Forschungseinrichtung 1: fem

  Es wurden ein wissenschaftlicher Mitarbeiter mit 6,9 PM und ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter mit 16,7 PM beschäftigt.

  Forschungseinrichtung 2: TCI

  Im Vorhaben wurden drei wissenschaftliche Mitarbeiter mit 31,5 Personenmonaten eingesetzt.

  Forschungseinrichtung 3: DECHEMA-Forschungsinstitut

  Während der Projektlaufzeit wurden zwei promovierte wissenschaftliche Mitarbeiter mit insgesamt 24,7 PM planmäßig beschäftigt.

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

  Geräte wurden nicht beschafft.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

  Leistungen Dritter wurden nicht beansprucht.

Das wissenschaftliche Personal an den Forschungseinrichtungen wurde planmäßig eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

Nutzen für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen

Durch die Möglichkeit der Herstellung photokatalytischer Aluminiumoberflächen, kann die Wettbewerbsfähigkeit der KMUs u.a. in der weltweit stetig wachsenden Baubranche erhöht werden. Hiervon profitieren nicht nur die Eloxalbetriebe, sondern auch die Halbzeughersteller sowie die größtenteils kleinen und mittelständischen Metallbauer, die ebenfalls ein Bestandteil dieser Prozesskette sind. Durch dieses neuartige Verfahren besteht die Möglichkeit der Erschließung von neuen Märkten, wodurch neue Absatzmöglichkeiten entstehen. Diese neuartige Möglichkeit der Funktionalisierung von Eloxalschichten liefert für die Zukunft ein vielseitiges und attraktives System, mit dem

Architekten und Bauherren vollkommen neue Wege in der nachhaltigen Gestaltung von Gebäudefassaden erschließen können. Insbesondere die Verbesserung der Luftqualität in Städten ist aufgrund der allzeit voranschreitenden Urbanisierung ein wichtiges Thema.

Das Innovationspotential der Forschungsergebnisse liegt hauptsächlich in den Wirtschaftszweigen zur Herstellung von chemischen Erzeugnissen (20) und der Metallerzeugung und Bearbeitung (24).

Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit (01.07.2019 – 31.12.2021):

Maßnahmen	Ziel	Rahmen	Ort, Datum, Zeitraum
Beratung des pbA	Fortschrittsbericht, Diskussion, Festlegungen, Abstimmungen, Maßnahmen	Präsentation	12.11.2019, Schwäbisch-Gmünd 06.11.2020, Online 13.07.2021, Online 11.11.2021, Online
Inhalts- und Ergebnisdarstellung im Forschungskolloquium	Präsentation der Ergebnisse auf der Mitgliederversammlung der Forschungsvereinigung	Präsentation	07.11.2019, Schwäbisch-Gmünd 05.12.2019, Frankfurt am Main
Information und Beratung interessierter Unternehmen außerhalb des pbA durch die Forschungsstellen	Satzungsgemäße Aufgabe der Forschungsstellen	Telefongespräche, persönliche Gespräche	laufend
Publikationen der Ergebnisse in wissenschaftlichen Fach- bzw. Branchenzeitschriften	Nationale und internationale Verbreitung der Ergebnisse	Publikation	Aluminium Praxis, 1/2 2020 Aluminium Kurier, 1 2020 JOT, 2 2020 WOMAG, 1/2 2020
Veröffentlichung der Projektinformationen über die Internetseiten der Forschungsstellen und –vereinigungen	Vorstellung der Arbeitsschwer-punkte	Homepage der FE (u.a. https://dechemadfi.de/Arbeitsgruppen/Korrosion/Laufende+Projekte/Photokatalytisches+Eloxal.html & https://www.fem-online.de/de/content/lmot)	laufend
Präsentation von Zwischenergebnissen auf branchenübergreifenden Seminaren und Tagungen	Interdisziplinäre Wissensvermittlung	Präsentation EUROCORR 2021	20.-24.09.2021, Online

Masterarbeit KIT (fem) und HS Aalen (fem)	Detaillierte Übersicht der Forschungs-ergebnisse & Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses	Publikation	2020 und 2021

- Geplante Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit (ab 2022):

Maßnahmen	**Ziel**	**Rahmen**	**Ort, Datum, Zeitraum**
Abschlussbericht	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse	Publikation	Anfang 2022
Übernahme der Forschungsergebnisse in die berufliche Ausbildung M.Sc. Nanotechnologie	Wissenstransfer in die Lehre	Vorlesungen	ab Anfang 2022
Dissertation Uni Hannover	Detaillierte Übersicht der Forschungsergebnisse	Publikation	2023
Masterarbeit TU Chemnitz (DFI)	Detaillierte Übersicht der Forschungsergebnisse & Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses	Publikation	2022
Publikationen der Ergebnisse in wissenschaftlichen Fach- bzw. Branchenzeitschriften	Nationale und internationale Verbreitung der Ergebnisse	Publikation zur Herstellung photokatalytisch aktiver Eloxaloberflächen	2022
Veröffentlichung der Projektinformationen über die Internetseiten der Forschungseinrichtungen und –vereinigungen	Vorstellung der Arbeitsschwerpunkte	Homepage der Forschungs-einrichtungen und Forschungs-vereinigungen	laufend
Präsentation der Projektergebnisse auf branchenübergreifenden Seminaren und Tagungen	Interdisziplinäre Wissensvermittlung	Präsentation ZVO - Oberflächentage	14.-16.09.2022, Leipzig

Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts

Die auf Basis der im Bauwesen häufig verwendeten Aluminiumlegierung EN AW-5005 entwickelten photokatalytischen Eloxalschichten wurden umfassend charakterisiert und so der Wissenstand über die Funktionalisierung des eloxierten Werkstoffs deutlich erweitert. Für die Legierung wurden neben einer Routine zur Erzeugung offenporiger Eloxalstrukturen auch Strategien zur Inkorporation photokatalytisch aktiver Titandioxidnanopartikel erarbeitet. Die jeweils entwickelten Prozesse sind für KMU einfach umzusetzen bzw. in bestehende Produktionsanalagen zu integrieren sowie tolerant gegenüber Abweichungen im Prozess. Neben der hohen photokatalytischen Aktivität des funktionalisierten Eloxals scheint auch eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber herkömmlichen Fassadenreinigern gegeben.

Die im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen haben den Fortgang der Arbeiten durch Wissen und Erfahrung unterstützt sowie Interesse daran gezeigt, einen derart funktionalisierten Werkstoff zu nutzen. Zusätzlich verbreitet wurden die Ergebnisse durch Teilnahmen an wissenschaftlichen Konferenzen und Veröffentlichungen in Fachzeitschriften.

Förderhinweis

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nummer 20136 N gefördert.

Abbildung 1: Röntgenpulverdiffraktogramm eines Titandioxids, das durch Umsetzen von Titantetrachlorid mit tert-Butanol synthetisiert wurde. 10

Abbildung 2: Teilchengrößenverteilung kolloidaler Titandioxide, die durch nicht-hydrolytische Synthese aus Titantetrachlorid in tert-Butanol hergestellt wurden, in Butanol (a), Propylenglykol (b), Ethylenglykol (c) und Acetylaceton (d).....11

Abbildung 3: Teilchengrößenverteilung kolloidalen Titandioxids, das durch nicht-hydrolytische Synthese aus Titantetrachlorid in Benzylalkohol hergestellt wurde, in Wasser. 12

Abbildung 4: Teilchengrößenverteilung kolloidalen Titandioxids in salzsaurer Lösung. 14

Abbildung 5: UV-VIS-Spektrum einer salzsauren kolloidalen Titandioxid-Lösung 15

Abbildung 6: Röntgenpulverdiffraktogramm eines Titandioxids, das durch Hydrolyse von Titantetraisopropoxid in salzsaurem Wasser synthetisiert wurde. 15

Abbildung 7: Mittels dynamischer Lichtstreuung gemessene Partikelgrößenverteilung (Anzahlverteilung) aller TiO_2-Dispersionen.....17

Abbildung 8: Schema zur Einlagerung von Partikeln in Poren einer Anodisierschicht in Abhängigkeit der Partikel- und Porenwandladung.....19

Abbildung 9: Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von Partikeln und Schichten 20

Abbildung 10: Vergleich der NOx-Abbauraten der unterschiedlichen TiO2-Partikelsysteme 20

Abbildung 11: Zusammenhang zwischen Porenabstand und Formierungsspannung [26] nach [33,37,39].....23

Abbildung 12: Schematische Darstellung des Schichtbildungsmechanismus bei der zweistufigen Anodisation [25] 25

Abbildung 13: REM-Aufnahmen der hochgeordneten Eloxalschichten aus einem zweistufigen Eloxalprozess in Abhängigkeit vom Anodisationselektrolyten.....25

Abbildung 14: REM-Untersuchung im Bruch (links) und in der Draufsicht (rechts) in Abhängigkeit vom Elektrolyten (Anodisationsverfahren) 26

Abbildung 15: Einfluss der Porenaufweitung auf die Eloxalstruktur einer GX-Schicht in der Draufsicht (links) und im Bruch (rechts).....27

Abbildung 16: Exemplarische Darstellung einer in 41 g/l Phosphorsäure anodisierten Probe und dessen Schichtdickenverteilung im Querschliff 28

Abbildung 17: 3-D-Bild der Kornstruktur (geätzter Zustand) der Legierung (links) und mikroskopische Aufnahme des Gefüges mit intermetallischen Phasen (rechts).....29

Abbildung 18: REM-Aufnahmen der EN-AW5005 Oberfläche vor der Behandlung (V), nach der Heißentfettung (H), nach dem Beizen (B) und nach dem Dekapieren (D). 30

Abbildung 19: Für den Vorbehandlungs- und Anodisierprozess genutzte Kleingalvanikanlage (links), sowie der externe Potentiostat (rechts). 31

Abbildung 20: Einfluss der Anodisierzeit auf Porenöffnung und Dicke von Anodiserschichten (Temperatur 35 °C, Spannung 55 V). 33

Abbildung 21: DoE-Auswertung des Einflusses von Spannung und Temperatur auf die Porengröße bei einer Säurekonzentration von 15% und Anodisierdauer von 180 s (links) und des Einflusses von Spannung und Anodisierdauer bei einer Säurekonzentration von 15% und einer T 34

Abbildung 22: Gemessene Porenweiten (links) und Schichtdicken (rechts) in Abhängigkeit der Anodisierzeit bei unterschiedlichen Spannungen und Temperaturen. 34

Abbildung 23: REM-Aufnahmen der Oberflächenstrukturen von Anodisierschichten, die bei 40 °C und 50 V Spannung hergestellt wurden. 35

Abbildung 24: Porenweite in Abhängigkeit der Anodisierzeit und der Säurekonzentration. 36

Abbildung 25: REM-Aufnahmen der Oberfläche und der Bruchfläche einer mit optimierten Parametern erzeugten Anodisierschicht. 36

Abbildung 26: EPD in eine Phosphorsäure Eloxalschicht (Porenoberfläche – oben und Porengrund – unten) einer 2 Gew.-% TiO_2-Suspension (Nyacol® TiSol EG) bei unterschiedlichen Prozessparameter unter RT.....39

Abbildung 27: Zeta-Potential in Abhängigkeit von der TiO_2-Konzentration der Suspension.....41

Abbildung 28: REM/EDX-Mapping einer Phosphorsäure Eloxalschicht nach der EPD mit einer 1,5 Gew.-% TiO_2-Suspension in tert-Butanol bei 75 V, für 30 min und bei 20 °C.42

Abbildung 29: REM -Untersuchung einer Phosphorsäure Eloxalschicht nach der EPD mit einer 1,5 Gew.-% TiO_2-Suspension in tert-Butanol bei 75 V, für 90 min und 20 °C in der Draufsicht (links) und im Bruch (rechts).....42

Abbildung 30: REM-Aufnahme der Porenöffnung (oben) und des Porengrunds (unten) einer Phosphorsäure Eloxalschicht nach der EPD in unterschiedlichen Elektrolyten....44

Abbildung 31: REM-Aufnahme der EPD-Ergebnisse in Phosphorsäure- (links) und Oxalsäure-Schichten (rechts) auf einem EN AW 5005-Substrat 45

Abbildung 32: REM-Aufnahme der EPD-Ergebnisse in Oxalsäure-Schichten auf einem EN AW 6060-Substrat – Übersichtaufnahme der Probenoberfläche (rechts).....45

Abbildung 33: Diffraktogramm der abgekratzten TiO_2-Deckschicht.....46

Abbildung 34: Pareto-Diagramm für die Zielgröße Imprägniertiefe/Porenlänge (links) und die m(TiO_2) [].....48

Abbildung 35: REM-Aufnahme zur vergleichenden Betrachtung einer partikulären (links; 0,02 Gew.-% TiO_2, 200 V, 15 min) und einer kompakten Einlagerung (rechts; 0,2 Gew.-% TiO_2, 100 V, 90 min) in eine Oxalsäure-Schicht 49

Abbildung 36: REM-Aufnahmen einer einstufig hergestellten Oxalsäureschicht die mit 41 g/l Phosphorsäure aufgeweitet wurde (EPD-Parameter: 0,2 Gew.-%, 20 °C, 340 U/min, 100 V, 90 min).....50

Abbildung 37: REM-Aufnahmen einer zweistufig hergestellten Oxalsäureschicht nach der EPD-Einlagerung (EPD-Parameter: 0,2 Gew.-%, 20 °C, 340 U/min, 100 V, 90 min) in unterschiedlichen Verdichtungszuständen 51

Abbildung 38: REM-Aufnahme der EPD-Ergebnisse in Oxalsäure-Schichten mit einer Schichtdicke von ≥ 5 µm auf einem EN AW-5005 Substrat – EPD-Bedingungen: 0,02 Gew.-% TiO_2 in DMSO, 200 V für 30 min, 20 °C (links) und 0,2 Gew.-% TiO_2 in DMSO, 100 V für 180 min + 200 V für 180 min, 20 °C (rechts) 52

Abbildung 39: Upscaling Probengröße und Badvolumen[41] 53

Abbildung 40: REM-Aufnahmen der ersten Einlagerungsversuche im Upscaling[41] ...54

Abbildung 41: Übersichtaufnahme der Eloxalprobe nach dem EPD-Prozess (links); REM-Aufnahme in der Draufsicht (Mitte) und im Bruch (rechts) – Prozessparameter: DA in $C_2H_2O_4$ (20°C) mit anschließender EPD (0,02 Gew.-% TiO_2, 20°C, 200V, 15 min)...55

Abbildung 42: Untersuchung der TiO_2-Konzentration und der Einlagerungsmenge TiO_2 in Abhängigkeit von der Eintauchfläche.....56

Abbildung 43: REM-Aufnahme der Porenöffnung und des Porengrunds in Abhängigkeit von der Eintauchfläche (links); Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Eintauchfläche (rechts).....56

Abbildung 44: REM-Aufnahmen der Oberfläche von mit unterschiedlichen Zielgeschwindigkeiten mit TiO_2-Lösung (TCI) imprägnierten Anodisierschichten.....58

Abbildung 45: Bruchfläche einer mit TiO_2-Lösung (TCI) imprägnierten Anodisierschicht (Zieh-geschwindigkeit: 110 mm/min). 58

Abbildung 46: Oberflächen der mit PC-S7-Dispersion (5 wt.%) imprägnierten Anodisierschichten. 59

Abbildung 47: Bruchflächen der Anodisierschichten mit eingelagerten TiO_2-Partikeln; links: PC-S7, 5 wt.%, 30 mm/min, rechts: PC-S7, 10 wt.%, 30 mm/min.....59

Abbildung 48: Aufnahmen der mit verschiedenen TiO_2-Dispersionen imprägnierten Anodisier-schichten im Vergleich zu einer nicht imprägnierten Probe (links).....61

Abbildung 49: Oberflächen der mit PC-S7-Dispersion (10 wt.%) und Evonik Dispersion W2730X (30 wt.%) imprägnierten Anodisierschichten.....61

Abbildung 50: Bruchflächen der Anodisierschichten mit eingelagerten TiO_2-Partikeln; links: PC-S7, 10 wt.%, 30 mm/min, rechts: PC-S7, 10 wt.%, 40 mm/min.....62

Abbildung 51: Einzelne Partikel der Dispersion PC-S7 in den Poren der Anodisierschicht. 62

Abbildung 52: Bruchfläche der mit W2730X imprägnierten Anodisierschicht mit Schichtbildung auf der Oberfläche (links) und einzelnen Partikeln in den Poren (rechts). 63

Abbildung 53: Bruchflächen der Anodisierschichten mit eingelagerten TiO_2-Partikeln; links: PC-S7, 10 wt.%, 40 mm/min, rechts: PC-S7, 10 wt.%, 50 mm/min. 64

Abbildung 54: Oberfläche und Bruchfläche der mit verdünnter W2730X Dispersion imprägnierten Anodisierschicht.....64

Abbildung 55: REM-Aufnahme zur vergleichenden Betrachtung des Stickoxidabbaus einer partikulären (oben; 0,02 Gew.-% TiO_2, 200 V, 15 min) und einer kompakten Einlagerung (unten; 0,2 Gew.-% TiO_2, 100 V, 90 min) in eine Oxalsäureschicht 66

Abbildung 56: REM-Aufnahmen einer zweistufig hergestellten Oxalsäureschicht nach der EPD-Einlagerung (EPD-Parameter: 0,2 Gew.-%, 20 °C, 340 U/min, 100 V, 90 min) in unterschiedlichen Verdichtungszuständen inkl. der Ergebnisse des absoluten NO-Abbaus und des rPCE-Werts.....67

Abbildung 57: REM-Aufnahme einer maßstabsvergrößerten Probe inkl. der Ergebnisse des errechneten rPCE-Werts – Prozessparameter: DA in $C_2H_2O_4$ (20°C) mit anschließender EPD (0,02 Gew.-% TiO_2, 20°C, 200V, 15 min).....67

Abbildung 58: Anodisierte und imprägnierte Proben (PC-S7, 40 mm/min) im Photoreaktor 68

Abbildung 59: NO-Konzentration über die Zeit bei Bestrahlung der mit PC-S7 (40 mm/min) (links) und W2730X (15 wt.%, 10 mm/min) (rechts) imprägnierten Anodisierschichten 68

Abbildung 60: Vergleich des NO-Abbaus der mit PC-S7 (40 mm/min) imprägnierten Anodisierschicht vor und nach dem Abwischen(links) und REM-Aufnahme einer mit PC-S7-Dispersion imprägnierten und mit einem Tuch abgewischten Oberfläche (rechts). .69

Abbildung 61: Ruhepotentialmessungen in universellem Industriereiniger (pH-Wert 12,1) 71

Abbildung 62: Impedanzspektren (Bode-Plot) der unterschiedlich behandelten AA5005 Bleche nach 60 Minuten Ruhepotentialmessung in universellem Industriereiniger (pH 12,1) 72

Abbildung 63: Stromdichte-Potential-Kurven der unterschiedlich behandelten AA5005 Bleche in universellem Industriereiniger nach Ruhepotential- und Impedanzmessung (links) sowie Aufnahme der Probenoberfläche nach den Messungen (rechts).....73

Abbildung 64: Ruhepotentialmessungen in saurem Al- und Fassadenreiniger (pH-Wert 1,8) 74

Abbildung 65: Impedanzspektren (Bode-Plot) der unterschiedlich behandelten AA5005 Bleche nach 60 Minuten Ruhepotentialmessung in saurem Al- und Fassadenreiniger (pH 1,8) 75

Abbildung 66: Stromdichte-Potential-Kurven der unterschiedlich behandelten AA5005 Bleche in saurem Al- und Fassadenreiniger nach Ruhepotential- und Impedanzmessung 76

Abbildung 67: Ergebnisse Masseverlust der Taber Abraser Prüfung 78

Abbildung 68: Bilddokumentation nach 72 Stunden AASS-Prüfung [41] 79

Abbildung 69: Bilddokumentation nach 216 Stunden AASS-Prüfung [41] 79

Abbildung 70: Bilddokumentation nach 360 Stunden AASS-Prüfung [41] 79

Literaturverzeichnis

[1] Umweltbundesamt: Entwicklung der Luftqualität, http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/daten-karten/entwicklung-der-luftqualitaet#textpart-1 (13.03.2017

[2] Umweltbundesamt: Entwicklung der Luftqualität , https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen /luftqualitaet-2016-stickstoffdioxid-weiter (12.05.2017)

[3] Umweltbundesamt: Luftqualität 2016, https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/luftqualitaet-2016, (13.03.2016)

[4] U. Reuter: Luftreinhaltung in – Grundlagen, Situation, Perspektive-Landeshauptstadt Stuttgart – Amt für Umweltschutz

[5] S. Wurzler: Minderung des urbanen NO2 Problems: Lösungsansätze und ihre Wirkungen, Landesamt für Verbraucherschutz, NRW

[6] Vioux, A. Non-hydrolytic sol-gel routes to oxides. Chem. Mater. 1997, 9, 2292-2299. Mutin, P. H. ; Vioux, A. Nonhydrolytic processing of oxide-based materials: Simple routes to control homogeneity, morphology, and nanostructure. Chem. Mater. 2009, 21, 582-596. Zhu, J.; Yang, J. ; Bian, Z.-F. ;Ren, J. ; Liu, Y.-M. ; Cao, Y. ; Li, H.-X. ; He, H.-Y. ; Fan, K.-N. Nanocrystalline anatase TiO2 photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol–gel reaction of TiCl4 and benzyl alcohol. Appl. Catal. B: Environ. 2007, 76, 82-91. Cargnello, M. ; Gordon, T. R. ; Murray, C. B. Soluton-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals. Chem. Rev. 2014, 114, 9319-9345.

[7] Frantz, C.; Lauria, A.; V. Manzano, C.; Guerra-Nuñez, C.; Niederberger, M.; Storrer, C.; Michler, J.; Philippe, L. Nonaqueous Sol–Gel Synthesis of Anatase Nanoparticles and Their Electrophoretic Deposition in Porous Alumina. Langmuir 2017, 33, 12404-12418, doi:10.1021/acs.langmuir.7b02103.

[8] Bahnemann, D. ; Henglein, A. ; Spanhel, L. Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal titanium dioxide. J. Phys. Chem. 1984, 88, 709-711. Duonghong, D. ; Borgarello, E. ; Grätzel, M. Dynamics of light-induced water cleavage in colloidal systems. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 4685-4690. Moser, J. ; Grätzel, M. Light-induced electron transfer in colloidal semiconductor dispersions: single vs. dielectronic reduction of acceptors by conduction-band electrons. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 6547-6555.

[9] J.J. Gulucivski, L.S. Čerović, S.K. Milonjić, “Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina”, Materials and Manufacturing Processes 23(6) (2008), 615-619.

[10] X. He, J. Sun, X. Xu, Z. Lv, J. Song, “Thermal analysis of phosphorus-modified boehmite nanosheets and isoelectric points (IEP) of the corresponding γ-alumina”, J. Therm. Anal. Calorim. 130 (2017), 2249-2255.

[11] R. M. Cornell, A. M. Posner, J. P. Quirk, “A Potentiometric Titration and Electrophoresis Study of the Iso-electric Points and the Points of Zero Charge of Alumina Coatings on Rutile”, J. Chem. Tech. Biotech. 35 A (1985), 121-126.

[12] Hesse W. Aluminium-Werkstoff-Datenblätter Aluminium Material Data Sheets. 7th ed.: Beuth Verlag GmbH; 2016.

[13] J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, „The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium“, Proc. R. Soc. Lond. A, Jg. 317, Nr. 1531, S. 511–543, 1970, doi: 10.1098/rspa.1970.0129.

[14] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch und U. Gösele, „Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina“, Journal of Applied Physics, Jg. 84, Nr. 11, S. 6023–6026, 1998, doi: 10.1063/1.368911.

[15] T. Aerts, T. Dimogerontakis, I. de Graeve, J. Fransaer und H. Terryn, „Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film“, Surface and Coatings Technology, Jg. 201, 16-17, S. 7310–7317, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.01.044.

[16] H. Masuda und K. Fukuda, „Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina“ (eng), Science (New York, N.Y.), Jg. 268, Nr. 5216, S. 1466–1468, 1995, doi: 10.1126/science.268.5216.1466.

[17] O. Jessensky, „Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina“, J. Electrochem. Soc., Jg. 145, Nr. 11, S. 3735, 1998, doi: 10.1149/1.1838867.

[18] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn und U. Gösele, „Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule“, Nano Lett., Jg. 2, Nr. 7, S. 677–680, 2002, doi: 10.1021/nl025537k.

[19] V. F. Henley, Anodic oxidation of aluminium and its alloys, 1. Aufl. Oxford, New York: Pergamon Press, 1982.

[20] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn und U. Gösele, „Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule“, Nano Lett., Jg. 2, Nr. 7, S. 677–680, 2002, doi: 10.1021/nl025537k.

[21] Z. Ling und Y. Li, „Mechanisms of Nanoporous Alumina Formation and Self-organized Growth“ in Springer series in materials science, Nanoporous Alumina, D. Losic und A. Santos, Hg., Cham: Springer International Publishing, 2015, S. 1–30, doi: 10.1007/978-3-319-20334-8_1.

[22] H. Masuda und M. Satoh, „Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask“, Jpn. J. Appl. Phys., Jg. 35, Part 2, No. 1B, L126-L129, 1996, doi: 10.1143/JJAP.35.L126.

[23] H. Masuda und K. Fukuda, „Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina“ (eng), Science (New York, N.Y.), Jg. 268, Nr. 5216, S. 1466–1468, 1995, doi: 10.1126/science.268.5216.1466.

[24] T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga, S. Natsui, R. Suzuki, CNANO 2015, 11(5), 560–571.

[25] W. Lee, „Structural Engineering of Porous Anodic Aluminum Oxide (AAO) and Applications“ in Springer series in materials science, Nanoporous Alumina, D. Losic und A. Santos, Hg., Cham: Springer International Publishing, 2015, S. 107–153, doi: 10.1007/978-3-319-20334-8_4.

[26] E. Barbosa Sá, Masterthesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2020.

[27] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, “Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes”, Electrochimica Acta 51 (2005), 827-833.

[28] M. Schneider, K. Kremmer, S.K. Weidmann, W. Fürbeth, “Interplay between parameter variation and oxide structure of a modified PAA process“, Surf. Interface Anal. 45 (2013), 1503-1509.

[29] B. Fori, P.L. Taberna, L. Arurault, J.P. Bonino, Journal of Colloid and Interface Science 413 (2014): p. 31–36.

[30] B. Fori, P.-L. Taberna, L. Arurault, J.-P. Bonino, C. Gazeau, P. Bares, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 415 (2012): p. 187–194.

[31] L. Besra, M. Liu, Progress in Materials Science 2007, 52(1), 1–61.

[32] B. Ferrari, R. Moreno, Journal of the European Ceramic Society 1997, 17(4), 549–556.

[33] O. O. van der Biest, L. J. Vandeperre, Annu. Rev. Mater. Sci. 1999, 29(1), 327–352.

[34] M. Cannio, S. Novak, L. Besra, A. R. Boccaccini in Ceramics and Composites Processing Methods; (Eds. N. P. Bansal, A. R. Boccaccini), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2012, pp. 517–549.

[35] S. Cabanas-Polo, A. R. Boccaccini, Journal of the European Ceramic Society 2016, 36(2), 265–283.

[36] D. C. Henry, „The cataphoresis of suspended particles. Part I.—The equation of cataphoresis“, Proc. R. Soc. Lond. A, Jg. 133, Nr. 821, S. 106–129, 1931, doi: 10.1098/rspa.1931.0133.

[37] F. Hinze, S. Ripperger und M. Stintz, „Praxisrelevante Zetapotentialmessung mit unterschiedlichen Meßtechniken“, Chemie Ingenieur Technik, Jg. 71, Nr. 4, S. 338–347, 1999, doi: 10.1002/cite.330710405.

[38] M. Oberseider et al., „Eigenschaften von nanoskaligen Aluminiumoxid- und Titandioxid-Partikeln in Nickelelektrolyten“, Mat.-wiss. u. Werkstofftech., Jg. 34, Nr. 7, S. 627–632, 2003, doi: 10.1002/mawe.200390126.

[39] G. Jonschker, Praxis der Sol-Gel-Technologie. Hannover: Vincentz Network, 2012.

[40] J.-P. Hsu und Y.-T. Chang, „An experimental study of the stability of TiO2 particles in organic–water mixtures“, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Jg. 161, Nr. 3, S. 423–437, 2000, doi: 10.1016/S0927-7757(99)00196-X.

[41] S. Läufer, Masterarbeit, Hochschule Aalen, 2021.

[42] Limmer SJ, Chou TP, Cao GZ. A Study on the Influences of Processing Parameters on the Growth of Oxide Nanorod Arrays by Sol Electrophoretic Deposition. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2005:183–95.

[43] Basu RN, Randall CA, Mayo MJ. Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition. J. Am. Ceram. Soc. 2001:33–40.

[44] S.K. Weidmann, W. Fürbeth, O. Yezerska, U. Sydow, M. Schneider, „*Modifizierung von Anodisierschichten auf Aluminiumwerkstoffen durch chemische Nanotechnologie“,* Galvanotechnik 101 (2010), 1728-1744.