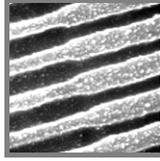
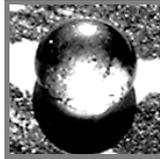
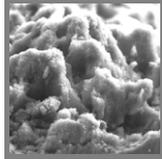


JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN  
INSTITUT FÜR ANORGANISCHE  
UND ANALYTISCHE CHEMIE



**2009**



# **Studien zur Nanostrukturierung von Aluminium-Oberflächen mittels elektrochemischer Methoden**

**Dissertation** zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Fachbereich Biologie und Chemie  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von Dipl.-Chem. **Andreas Rudolf Lotz** aus Gießen

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2004 bis März 2009 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba.

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Fröba  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Siegfried Schindler

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit wurde zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Gießen, den 31. März 2009

Andreas Lotz



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Anodic Alumina im Allgemeinen.....	1
1.2	Bildungsmechanismus von Anodic Alumina .....	3
1.3	Herstellung geordneter Anodic Alumina-Porenstrukturen.....	8
1.4	Industrielle Anwendung des Eloxal-Verfahrens.....	14
1.5	Superhydrophobierung von Oberflächen mittels Verfahren der Mikrostrukturierung.....	22
<b>2</b>	<b>Motivation .....</b>	<b>27</b>
<b>3</b>	<b>Synthesen.....</b>	<b>31</b>
3.1	Elektrochemische Synthesen unter Verwendung der Standard-Elektrolyte.....	31
3.1.1	Anodische Oxidation von Aluminium und -Legierungen .....	31
3.1.2	Stromlose Porenaufweitung.....	33
3.1.3	Stufenweise Verjüngung der Poren .....	33
3.2	Elektrochemische Synthesen unter Verwendung spezieller Elektrolyte .....	34
3.2.1	Salzsäure als Elektrolyt (Wechselstrom).....	34
3.2.2	Perchlorsäure als Elektrolyt.....	34
3.2.3	Natriumcarbonat-Lösung als Elektrolyt .....	35
3.2.4	Hydrogensulfat-Schmelze als Elektrolyt.....	35
3.3	Chromatierung von Aluminium.....	35
3.4	Superhydrophobierung von Aluminium-Oberflächen.....	36
<b>4</b>	<b>Analytische Methoden.....</b>	<b>37</b>
4.1	Quecksilber- porosimetrie .....	37
4.2	Rasterelektronenmikroskopie .....	42
4.3	Messung von Schichtdicken .....	46
4.4	Messung von Kontaktwinkeln .....	48

<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>49</b>
5.1	Anodisation von Reinst-Aluminium .....	49
5.2	Anodisation von Aluminium-Legierungen: Einflüsse auf den Porenabstand....	55
5.2.1	Abhängigkeit des Porenabstands von der Anodisationsspannung .....	55
5.2.2	Abhängigkeit des Porenabstands von der Temperatur .....	61
5.2.3	Abhängigkeit des Porenabstands von der Elektrolysedauer .....	63
5.3	Anodisation von Aluminium-Legierungen: Einflüsse auf den Porendurchmesser .....	65
5.3.1	Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung.....	65
5.3.1.1	Schwefelsäure, 0 °C .....	67
5.3.1.2	Schwefelsäure, 10 °C .....	69
5.3.1.3	Oxalsäure, 0 °C .....	72
5.3.1.4	Oxalsäure, 5 °C .....	75
5.3.1.5	Oxalsäure, 10 °C .....	77
5.3.1.6	Oxalsäure, 15 °C .....	80
5.3.1.7	Oxalsäure, 20 °C .....	82
5.3.1.8	Oxalsäure, 30 °C .....	85
5.3.1.9	Phosphorsäure, 10 °C .....	87
5.3.1.10	Phosphorsäure, 20 °C.....	90
5.3.2	Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Temperatur.....	93
5.3.3	Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Elektrolysedauer .....	99
5.4	Anodisation von Aluminium-Legierungen: Einflüsse auf die Schichtdicke....	105
5.5	Stromlose Porenaufweitung durch Verbleib im Elektrolyten .....	108
5.6	Stufenweise Verjüngung der Poren.....	115
5.7	Mikrostrukturierung von Aluminium-Oberflächen durch andere elektrochemische Verfahren.....	129
5.7.1	Salzsäure als Elektrolyt (Wechselstrom).....	129
5.7.1.1	Ohne weitere Oberflächenbehandlung .....	130
5.7.1.2	Anschließende Anodische Oxidation .....	132
5.7.2	Perchlorsäure als Elektrolyt .....	135
5.7.2.1	Ohne weitere Oberflächenbehandlung .....	135
5.7.2.2	Anschließende Anodische Oxidation .....	139
5.7.3	Natriumcarbonat-Lösung als (basischer) Elektrolyt .....	141

5.7.4	Hydrosulfat-Schmelze als (nicht-wässriger) Elektrolyt.....	143
5.7.5	Chromatierung von Aluminium.....	145
5.8	Superhydrophobierung von Aluminium-Oberflächen.....	147
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>157</b>
<b>7</b>	<b>Summary .....</b>	<b>165</b>
<b>8</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>171</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>173</b>
<b>10</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>179</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Anodic Alumina im Allgemeinen

Aluminium und Aluminiumlegierungen besitzen eine große Bedeutung im Hoch-, Industrie- und Apparatebau, zur Herstellung von Auto- und Flugzeugteilen sowie von Verpackungen und Gebrauchsgütern.

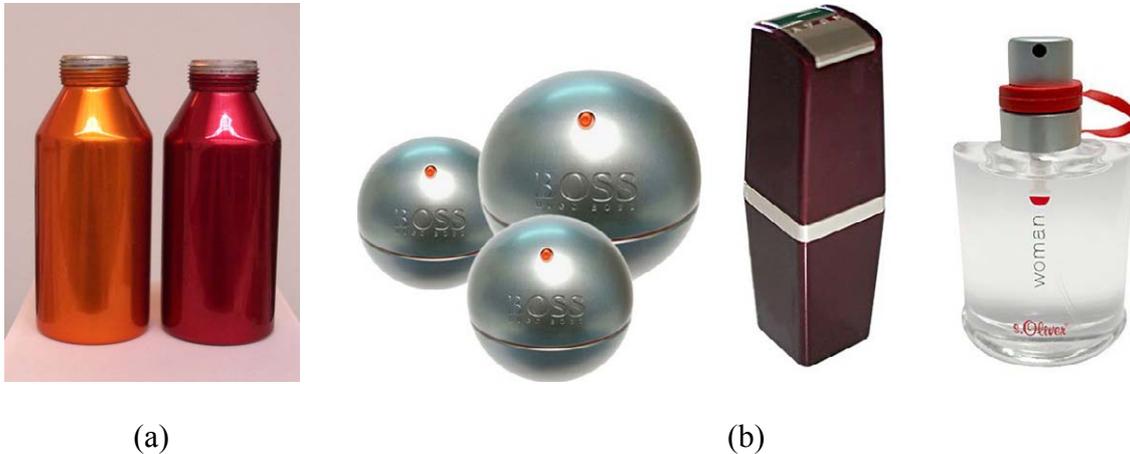
Dies liegt darin begründet, dass Aluminium als Leichtmetall eine geringe Dichte ( $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) sowie eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweist. Des Weiteren ist es ungiftig, elektrisch und thermisch gut leitend, nicht magnetisch, gut hämmer-, gieß-, schmied- und ziehbar.<sup>[1-3]</sup>

Aluminium besitzt eine hohe Affinität zu Sauerstoff, dennoch ist es (beispielsweise im Gegensatz zum leicht korrodierenden Eisen) an der Luft beständig. Grund hierfür ist eine durchgehende, dünne, fest anhaftende Oxidschicht auf der Metalloberfläche, die sich an der Luft bildet und eine weitere Oxidation des darunter liegenden Metalls verhindert. Die Dicke dieser natürlichen Oxidschicht beträgt bis zu  $15 \text{ nm}$ ,<sup>[4]</sup> diese kann aber durch das Aufbringen einer künstlichen Oxidschicht auf ca.  $0,4 \text{ mm}$  erhöht werden.

Das großtechnische Verfahren zur Erzeugung der künstlichen Oxidschicht wird bereits seit etwa 100 Jahren industriell angewendet und als „elektrolytische Oxidation von Aluminium“ bzw. als „Eloxal-Verfahren“ bezeichnet. Das Aluminiumoxid, das hierbei gebildet wird, wird üblicherweise „Anodic Alumina“ genannt. Da bei diesem Verfahren keine Schicht von außen auf das Metall aufgebracht wird, sondern die Oberfläche des metallischen Aluminiums in Aluminiumoxid umgewandelt wird, ist die Oxidschicht sehr fest mit dem Metall verbunden. Das so gebildete Anodic Alumina ist daher fest haftend, außerdem chemisch passivierend, gegen Witterungseinflüsse, Säuren und Alkalien weitgehend beständig und elektrisch isolierend.

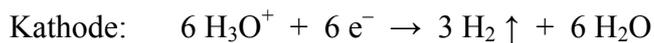
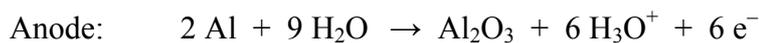
Anodic Alumina kann auch in poröser Form hergestellt werden (seit etwa 1920 bekannt), wodurch die Anwendungsbereiche zusätzlich erweitert werden, da sich hier die Möglichkeit bietet, die Oxidschicht einzufärben, indem Farbstoffe in die Poren

eingbracht werden. Dies ist insbesondere für Fassadenteile, aber auch für unzählige Güter des täglichen Gebrauchs und für Verpackungsmaterialien von Bedeutung (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** (a) Eloxierte und angefärbte Thermoskannen. (b) Produkte aus dem Kosmetikbereich, deren Verpackungen zum Teil aus eloxiertem und angefärbtem Aluminium bestehen (Fa. Seidel GmbH + Co, Marburg).<sup>[5]</sup>

An den Elektroden laufen bei der Anodischen Oxidation von Aluminium die folgenden Reaktionen ab:



Das als Anode geschaltete zu eloxierende Aluminium-Teil wird demnach oxidiert, während sich an der Kathode Wasserstoff entwickelt. Der genaue Bildungsmechanismus wird im folgenden Kapitel dargelegt.

Grundsätzlich wird zwischen „barrier-type“ und „porous-type“ Alumina unterschieden. Welcher Typ von Aluminiumoxid sich bildet – der unporöse oder der poröse –, hängt in erster Linie von der chemischen Natur des verwendeten Elektrolyten ab.

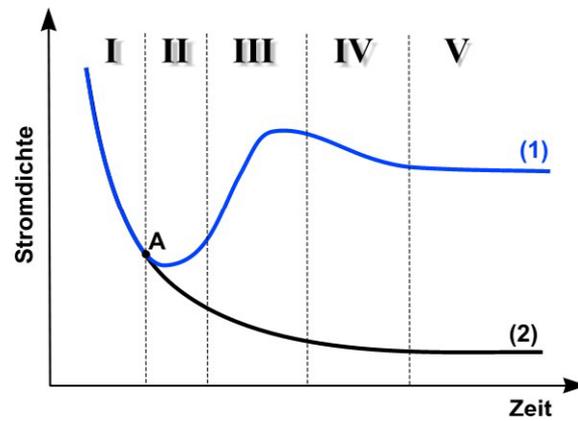
Wird ein Elektrolyt verwendet, in dem Aluminiumoxid vollkommen unlöslich ist, wie zum Beispiel Malein-, Zitronen- oder Glycolsäure ( $\text{pH} > 5$ ), entsteht das kompakte, unporöse barrier-type Alumina. Die gebildete Schichtdicke ist nicht abhängig von der

Dauer der Anodisation, sondern von der angelegten Spannung; das Verhältnis von Schichtdicke zu Spannung beträgt etwa  $1,3 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$ .<sup>[6-10]</sup> Dementsprechend wird bei einer Spannung von beispielsweise 100 Volt eine Schichtdicke von 130 nm erhalten. Die gebildete Schicht besteht aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[11-13]</sup> Das wichtigste kommerzielle Anwendungsgebiet von barrier-type Alumina sind Kondensatoren in der Elektrotechnik.

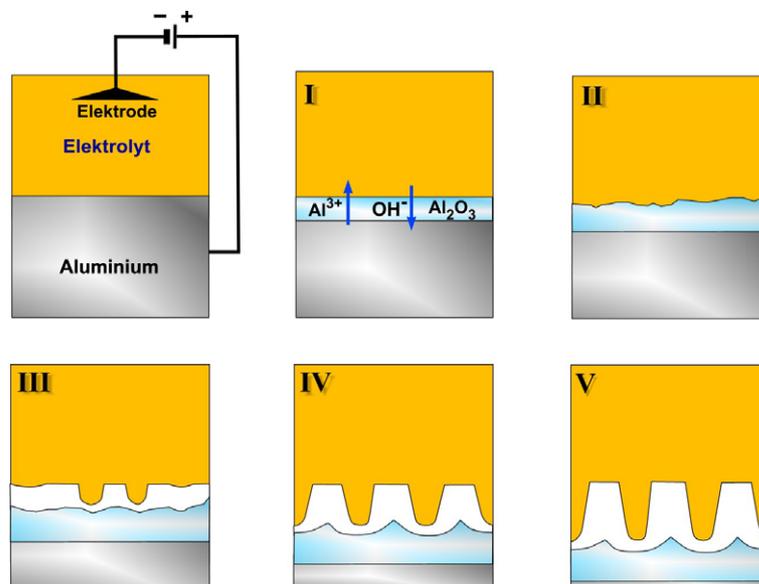
Die Verwendung von Elektrolyten, in denen Aluminiumoxid geringfügig löslich ist, führt zu porous-type Alumina. Dies sind in der Regel Säuren; nur in Spezialfällen werden alkalische Elektrolyte eingesetzt. Die mit Abstand gebräuchlichsten Elektrolyte sind wässrige Schwefelsäure-, Oxalsäure- und Phosphorsäurelösungen. Nach einer eventuellen Einlagerung von Farbstoffen kann die poröse Oxidschicht durch einfache Verfahren „verdichtet“, das heißt versiegelt werden. Dadurch zeigen auch die ursprünglich porösen Oxidschichten eine hohe chemische und Korrosionsbeständigkeit sowie Abriebfestigkeit.

## 1.2 Bildungsmechanismus von Anodic Alumina

Bereits in frühen Untersuchungen<sup>[7]</sup> wurde gezeigt, dass sich der zeitliche Verlauf der Stromdichte bei der Bildung von barrier-type Alumina grundsätzlich von dem bei der von porous-type Alumina unterscheidet. Abbildung 2 zeigt die unterschiedlichen Stromdichte-Verläufe, anhand derer der Mechanismus der Anodic Alumina-Bildung im Folgenden diskutiert werden soll.<sup>[14]</sup> Abbildung 3 zeigt ein Modell zum Bildungsmechanismus von porous-type Alumina, wobei die Bereiche I bis V den in Abbildung 2 eingezeichneten Bereichen entsprechen.



**Abbildung 2:** Zeitlicher Verlauf der Stromdichte bei der Bildung von porous-type (1) und barrier-type (2) Alumina.<sup>[5]</sup>



**Abbildung 3:** Modell zum Bildungsmechanismus einer porösen Aluminiumoxidschicht (grau: Al, hellblau: Sperrschicht- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , weiß: poröses  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gelb: Elektrolyt).<sup>[5]</sup>

Ausgehend von der reinen Metall-Oberfläche führt die Anodische Oxidation des Aluminiums in beiden Fällen zunächst zur Ausbildung einer oxidischen Sperrschicht (Bereich I). Durch die isolierende Eigenschaft dieser Sperrschicht steigt der elektrische Widerstand der Anode an, was zu einem Absinken der Stromdichte führt. Bei der Verwendung von Elektrolyten, in denen Aluminiumoxid unlöslich ist (Kurve 2), setzt sich der exponentielle Abfall der Stromdichte soweit fort, bis schließlich kein Strom mehr

fließt und die unporöse barrier-type Schicht entsprechend der angelegten Spannung vollständig gebildet ist (bezüglich der Schichtdicke siehe oben).

Bei der Verwendung von Elektrolyten hingegen, in denen Aluminiumoxid geringfügig löslich ist (Kurve 1), kommt es ab einem bestimmten Zeitpunkt (in Abbildung 2 mit A gekennzeichnet) zu einem vollkommen anderen Verlauf der Stromdichte/Zeit-Kurve. Das Oxidlösungsvermögen dieser Elektrolyte ist zwar gering, aber dennoch so stark ausgeprägt, dass kleine Unregelmäßigkeiten auf der Oxidoberfläche erzeugt werden, was dazu führt, dass die Oberfläche nicht mehr überall gleich dick, sondern an einigen (zufälligen) Stellen ausgedünnt ist (Bereich II). Durch die geringere Schichtdicke an diesen Stellen ist der elektrische Widerstand dort herabgesetzt und erhöhte Stromdichten stellen sich ein. Dies führt zu einer verstärkten Oxidauflösung und damit zu einer weiteren Vertiefung. Die Vertiefungen bilden die Keime der sich nun ausbildenden Poren.

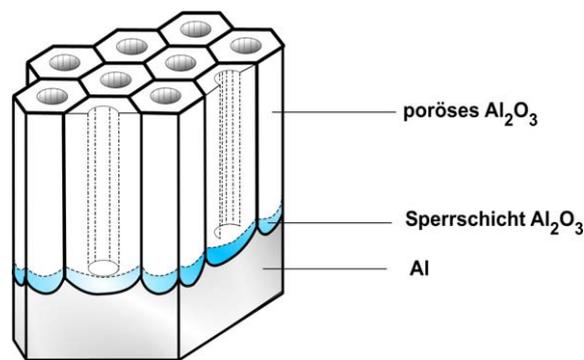
Da an diesen Stellen die elektrische Feldstärke und somit die Ionenbeweglichkeit durch die Sperrschicht hindurch erhöht ist, beschleunigt sich das Oxidwachstum und die Stromdichte steigt wieder an (Bereich III). Durch diese Vorgänge steigt die Porendichte und mit ihr die Stromdichte weiter an, bis die Oberfläche vollständig mit Poren bedeckt ist. Mit zunehmender Porendichte nehmen die Wechselwirkungen zwischen den Poren immer weiter zu; die Stromdichte nimmt dadurch immer weniger zu. Nach einem geringen Abfall erreicht die Stromdichte einen konstanten Wert, der durch einen stabilen mittleren Porenabstand bedingt ist (Bereich IV).

Im weiteren Verlauf stehen nun die folgenden Vorgänge miteinander im Gleichgewicht: Einerseits die Bildung des unporösen Oxids an der Grenzfläche Metall/Oxid, andererseits die Auflösung des unporösen Oxids an der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt. Dies führt dazu, dass sich die Schichtdicke des unporösen Oxids unterm Strich nicht mehr weiter verändert, sondern die Schicht nur weiter in das Metall „hineinwandert“, während auf deren Oberseite die poröse Schicht gleichzeitig immer dicker wird und bis auf eine Dicke von mehreren hundert Mikrometern<sup>[15]</sup> anwachsen kann (Bereich V).

Es sei angemerkt, dass über den Wachstumsmechanismus immer noch kontrovers diskutiert wird. Einen ausführlichen Überblick hierzu gibt [16].

Die sich ausbildenden Poren besitzen eine zylindrische Form, sind parallel zueinander ausgerichtet und wachsen senkrecht zur Aluminiumoberfläche. Unter bestimmten

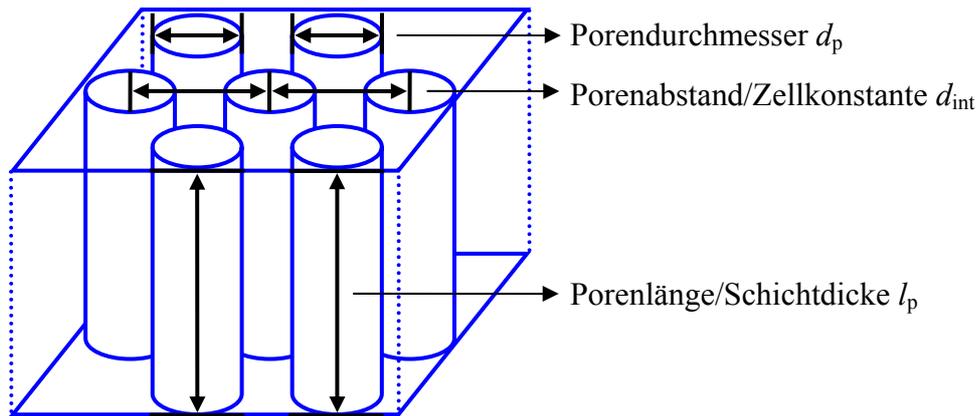
Bedingungen, die später diskutiert werden, kann ein perfekt hexagonal geordnetes Porensystem entstehen (Abbildung 4). Dieses Modell einer porösen Anodic Alumina-Schicht wurde erstmals von Keller et al.<sup>[17]</sup> vorgeschlagen und gilt als weitgehend anerkannt.<sup>[16, 18, 19]</sup>



**Abbildung 4:** Schematischer Aufbau von Anodic Alumina.<sup>[5]</sup>

Die Porenwand kann wiederum in zwei Zonen unterteilt werden: Die äußere Zone direkt um die Pore herum, die mit dem Elektrolyten in Kontakt steht und daher mit Elektrolytbestandteilen verunreinigt sind, und die innere Zone, die aus reinem Aluminiumoxid besteht. In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind die beiden verschiedenen Bereiche häufig sehr gut unterscheidbar.

Die folgende Abbildung 5 zeigt, welche Kenngrößen herangezogen werden, um ein Porensystem zu charakterisieren:



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der Parameter zur Charakterisierung von porous-type Alumina.

Bei diesen Parametern handelt es sich um den *Porendurchmesser*, den *Porenabstand* und die *Porenlänge* sowie einige daraus ableitbare Größen.

Liegt ein hoch geordnetes Porensystem vor, ist es verbreitet, den Porenabstand als *Zellkonstante* zu bezeichnen, analog zu dem Begriff Gitterkonstante aus der Kristallographie. Bei eher ungeordneten Systemen hingegen ist dieser Begriff aufgrund des Fehlens einer „Elementarzelle“ unangebracht und der Begriff Porenabstand zu bevorzugen, womit dann in der Regel der mittlere Porenabstand gemeint ist.

Die *Porenlänge* entspricht der *Schichtdicke* der porösen Schicht. Berücksichtigt man, dass die Dicke der porösen Schicht im zwei- bis dreistelligen Mikrometerbereich liegt, die Sperrschicht jedoch nur wenige Nanometer dick ist, kann man die Porenlänge mit der Gesamt-Schichtdicke (Sperrschicht + poröse Schicht) gleichsetzen.

Häufig werden poröse Aluminiumoxide auch über ihre *Porendichte* charakterisiert, das ist die Anzahl der Poren pro Flächeneinheit.

Auch die Angabe des spezifischen *Porenvolumens* ist üblich; dieser Parameter ist selbsterklärend.

Ein weiterer Parameter, der häufig angegeben wird, ist die *Porosität*. Hierbei handelt es sich um das Verhältnis von Porenvolumen zu Gesamtvolumen. Wenn man exakt zylinderförmige Poren annimmt (also keine Querschnittsänderung in z-Richtung), entspricht dieser Wert dem Verhältnis der Porenfläche zur Gesamtfläche.

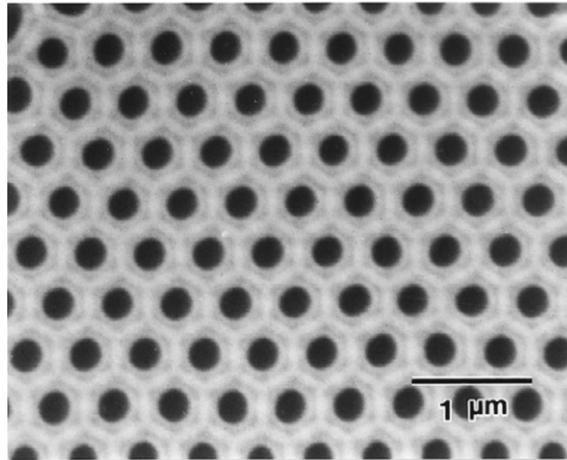
Welche Werte diese Strukturparameter einnehmen können, hängt maßgeblich vom verwendeten Elektrolyten ab, wie Tabelle 1 zeigt.

**Tabelle 1:** Zusammenfassung durchschnittlicher Strukturparameter von Anodic Alumina.<sup>[4]</sup>

Elektrolyt	Schwefel- säure	Oxal- säure	Phosphor- säure	Referenzen
Scheinbare Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,6 – 3,5	1,9 – 3,6	1,9 – 3,6	[20-22]
Porendurchmesser / nm	7 – 30	20 – 50	30 – 150	[8, 17, 22-24]
Porendichte / $\text{m}^{-2}$	$10^{14} - 10^{15}$	$5\cdot 10^{12} - 5\cdot 10^{13}$	$10^{13} - 10^{14}$	[8, 17, 22, 23]
Spez. Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	8 – 50	2 – 8	1 – 3	[8, 17, 22-26]
Spez. Porenvolumen / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0,1 – 0,5	0,01 – 0,1	0,01 – 0,05	[8, 17, 22-25]

### 1.3 Herstellung geordneter Anodic Alumina-Porenstrukturen

Für den Großteil der potentiellen Anwendungsgebiete von Anodic Alumina ist es notwendig, dass möglichst hoch geordnete Porenstrukturen vorliegen. Jedoch entsteht bei der Anodischen Oxidation von Aluminium nicht generell ein geordnetes Porensystem mit hexagonaler Symmetrie, sondern nur unter bestimmten experimentellen Bedingungen. Diese elektrochemischen Syntheseparameter, bei denen Selbstorganisation auftritt, hängen wiederum von der Wahl des Elektrolyten ab. So kann ein geordnetes Porenwachstum bei der Verwendung von Schwefelsäure bei 25 Volt beobachtet werden, was zu einem Porenabstand von  $d_{\text{int}} = 65$  nm führt, bei Oxalsäure bei 40 Volt ( $d_{\text{int}} = 100$  nm) und bei Phosphorsäure 195 Volt ( $d_{\text{int}} = 500$  nm). Diese Werte wurden innerhalb der letzten Jahre durch zahlreiche Arbeiten bestätigt, beispielsweise in [27-32]. Abbildung 6 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Masuda et al.,<sup>[29]</sup> die den hohen Ordnungsgrad der Poren des Anodic Alumina eindrucksvoll illustriert. Im Übrigen sind auch die unterschiedlichen Zonen der Porenwand eindeutig zu erkennen.



**Abbildung 6:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Anodic Alumina-Probe, die durch Anodisation von Aluminium in Phosphorsäure bei 195 Volt erhalten wurde. Anschließend wurde eine Behandlung zur nachträglichen Porenaufweitung durchgeführt.<sup>[29]</sup>

Je weiter die zur Anodisation verwendeten Spannungen von den eben genannten Werten entfernt liegen, desto stärker nimmt der Ordnungsgrad des Porensystems ab. Insbesondere wenn eine Spannung gewählt wird, die sehr viel höher ist als diejenige, die zu einem geordneten Porensystem führt, kann daraus ein extrem hoher Stromfluss resultieren, der mit einer lebhaften Gasentwicklung einhergeht. Es ist hierbei sogar makroskopisch zu beobachten, dass in diesem Fall innerhalb lokal abgegrenzter Bereiche die Bildung der Oxidschicht mit einem Vielfachen der normalen Geschwindigkeit stattfindet. Dieses Phänomen ist als „breakdown“ bekannt.<sup>[33, 34]</sup> Die Spannung, oberhalb derer dieses Verhalten beobachtet wird, ist abhängig vom verwendeten Elektrolyten.

Da der Porenabstand durch die Spannung festgelegt wird, bedeutet die Tatsache, dass nur innerhalb bestimmter Spannungsfenster geordnete Porensysteme erhalten werden, dass geordnete Porenstrukturen auch nur für bestimmte Porenabstände erhalten werden können. Da dies die Anwendungsmöglichkeiten limitiert, wäre es sehr wünschenswert, den Porenabstand beliebig einstellen zu können. Daher gibt es einige Ansätze, geordnetes Anodic Alumina mit Porenabständen, die bisher nicht zugänglich waren, herzustellen.

So wurde beispielsweise eine Mischung aus Schwefelsäure und Oxalsäure verwendet, wobei geordnete Porenstrukturen mit einem Porenabstand von  $d_{\text{int}} = 73$  nm erhalten wurden.<sup>[35]</sup> Geordnet poröses Anodic Alumina mit einem Porenabstand von  $d_{\text{int}} = 600$  nm kann erhalten werden durch die Anodisation in Zitronensäure bei 240 Volt.<sup>[34, 36]</sup>

Ein anderer Ansatz beruht auf der Verwendung von einem besonders hergestellten Elektrolyten, den die Autoren als gealterte Schwefelsäure-Lösung bezeichnen, um einen

Breakdown der Oxidschicht zu verhindern. Hier wurde eine Spannung von 70 Volt verwendet (also eine Spannung, die normalerweise bei Schwefelsäure keine Verwendung finden kann) und ein geordnetes Porensystem mit einem Porenabstand von  $d_{\text{int}} = 130$  nm erhalten.<sup>[37]</sup>

Des Weiteren gibt es das Verfahren der sogenannten „hard anodization“. Hierbei wird unter der Verwendung von Oxalsäure als Elektrolyt bei Spannungen  $> 110$  Volt gearbeitet (bei der konventionellen Anodisation werden hier 40 Volt verwendet, wie oben aufgeführt). Es wurden hierbei geordnete Porenstrukturen mit Porenabständen von  $d_{\text{int}} = 200$  nm bis 300 nm erhalten – ein Regime, das mit den herkömmlichen Methoden nicht zugänglich ist. Außerdem ist bei der „hard anodization“ ein wesentlich schnelleres Oxidwachstum zu verzeichnen, im konkreten Fall um den Faktor 25-30 verglichen mit der konventionellen „mild anodization“ in Oxalsäure.<sup>[38]</sup>

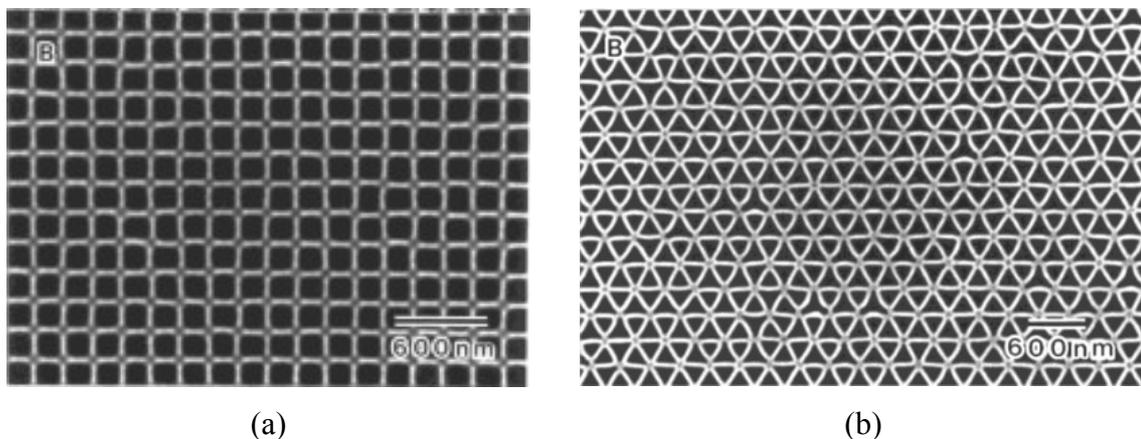
Dieselben Autoren setzten in einer anderen Arbeit auch Malonsäure als Elektrolyt ein,<sup>[39]</sup> und erhielten geordnete Strukturen im Bereich von 125-140 Volt. (Malonsäure wurde schon vor Jahrzehnten zur Anodischen Oxidation von Aluminium benutzt,<sup>[40, 41]</sup> jedoch waren dies noch ungeordnete Porensysteme.) Um diese für Malonsäure eigentlich zu hohen Spannungen zu ermöglichen, wurde auf das Aluminium zunächst mittels „hard anodization“ in Oxalsäure eine Oxidschicht aufgebracht, woran sich dann die Anodisation in Malonsäure anschloss. Auch in anderen Arbeiten wurde der Einsatz von Malonsäure zur Herstellung von geordnet porösem Anodic Alumina untersucht.<sup>[42]</sup>

Ein generelles Problem ergibt sich dadurch, dass sich die hexagonale Ordnung des Porensystems erst allmählich während des Schichtwachstums einstellt. Daher ist in aller Regel die Oberseite der Oxidschicht, die mit dem Elektrolyten in Kontakt stand, ungeordnet, da sie gleich zu Beginn der Anodisation entstanden ist, zu einem Zeitpunkt, wo sich der Gleichgewichtsporenabstand noch gar nicht eingestellt hat. Die Unterseite der Oxidschicht hingegen, also die an die Barrierschicht grenzende Seite, weist den höchsten Ordnungsgrad auf. Dieser Bereich ist am Ende der Anodisation entstanden und der Selbstorganisationsprozess dort demnach am weitesten fortgeschritten. Daher hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Aluminiumoberfläche vorzustrukturieren, um „Keime“ für das nachfolgende Porenwachstum zu schaffen. Eine einfache Methode der Vorstrukturierung ist es, eine zweistufige Anodisation durchzuführen. Das Aluminium wird möglichst lange anodisiert unter den gleichen elektrochemischen Bedingungen, die auch für die eigentliche

Anodisation verwendet werden sollen. Anschließend wird die Oxidschicht mittels einer wässrigen Lösung aus Chromtrioxid und Phosphorsäure abgelöst. Zurück bleiben die halbkugelförmigen Abdrücke der Porenböden. Diese sind aus dem eben dargelegten Grund hoch geordnet (vorausgesetzt natürlich, es wurde eine Spannung gewählt, die dies zulässt). Nun wird die so vorstrukturierte Aluminium-Oberfläche erneut anodisiert, wobei die Abdrücke der Porenböden als Keime für das erneute Wachstum dienen und von Anfang an ein geordnetes Porenwachstum stattfindet.

Eine gänzlich andere Methode der Vorstrukturierung stellen lithografische Methoden dar. Masuda et al. entwickelten einen Prozess, bei dem mittels eines Siliciumcarbid-Stempels geordnete Domänen im Millimeter-Maßstab erzeugt werden können.<sup>[43]</sup>

Über diesen Ansatz lässt sich sogar Anodic Alumina mit quadratischen oder trigonalen Poren erzeugen<sup>[44]</sup> – Morphologien, die auf natürlichem Wege nie entstehen würden. Abbildung 7 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der so geschaffenen Strukturen.



**Abbildung 7:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Anodic Alumina mit (a) quadratischen und (b) trigonalen Poren.<sup>[44]</sup>

Lithografische Vorstrukturierungen dieser Art haben – unabhängig von der Möglichkeit, auch die Form der Poren vorzugeben – den Vorteil, dass die Domänengröße der geordneten Bereiche um mehrere Größenordnungen höher sein kann, als es ohne der Fall wäre.<sup>[43, 45-47]</sup> Im Übrigen sind nicht nur der Ordnungsgrad und die Domänengröße höher, sondern es kann auch eine engere Porengrößenverteilung erzielt werden. Andererseits sind

lithografische Methoden ungleich aufwändiger, sodass Verfahren, die einzig und allein auf einem Selbstorganisationsprozess beruhen, im Allgemeinen sicher vorzuziehen sind.

Zusätzlich zu den zuvor diskutierten Einschränkungen – insbesondere hinsichtlich der beschränkten Auswahlmöglichkeit bei der Wahl der Spannung und somit des Porenabstands – existieren noch einige weitere Bedingungen, die erfüllt sein müssen, um geordnete Porensysteme erhalten zu können. So ist es nötig, hochreines Aluminium zu verwenden (üblicherweise werden 99,999 % empfohlen) mit Kristallitgrößen  $> 1$  nm. Es dürfen keine chemischen Oberflächenverunreinigungen vorhanden sein; die Oberflächenrauigkeit sollte möglichst gering sein. Während der Anodisation muss eine gute Durchmischung des Elektrolyten stattfinden und dessen Temperatur nur knapp über dem Schmelzpunkt liegen (in der Regel wird bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  gearbeitet). Auch die Vorbehandlung des Aluminiums vor der Anodisation ist von entscheidender Bedeutung: Übliche Vorbehandlungsschritte in chronologischer Reihenfolge sind das Entfetten und Reinigen in verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Säuremischungen, das Tempern des Aluminiums bei  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Stickstoffstrom (um die Kristallitgröße zu erhöhen und Gitterdefekte zu relaxieren) und das elektrochemische Polieren, um die Oberflächenrauigkeit auf ein Minimum zu reduzieren.

Die Notwendigkeit dieser Anforderungen an das Material und der Vorbehandlungsschritte wurde ausgiebig untersucht.<sup>[31, 48-53]</sup> Die Konsequenz hieraus ist, dass in der Regel keine geordneten Porensysteme erhalten werden können, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind. So sind beispielsweise bei der Verwendung von Aluminium, das nicht der geforderten Reinheit entspricht, keine geordneten Strukturen zu erwarten. Dieser Aspekt wird im folgenden Kapitel sowie im Kapitel „Motivation“ nochmals aufgegriffen.

Abschließend sollte darauf hingewiesen werden, dass Anodic Alumina auch in Form von Membranen erhalten werden kann, was durch die Ablösung der Oxidschicht vom metallischen Aluminium erreicht wird. Hierzu haben sich mittlerweile mehrere verschiedene Techniken etabliert, wobei die beiden erstgenannten auf einer Auflösung des Aluminium-Metalls beruhen: Eine Variante besteht darin, das Aluminium mittels einer wässrigen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung zu oxidieren, wobei sich elementares

Quecksilber abscheidet. Eine Alternative hierzu ist die Verwendung einer salzsauren Kupfer(II)-chlorid-Lösung, was dementsprechend zur Bildung eines Kupfer-Schwamms führt. Allerdings ist es hierbei unumgänglich, die der Lösung zugewandte Seite der späteren Membran vor der stark sauren Lösung zu schützen. Dies kann beispielsweise durch Aufbringen einer Schutzschicht aus handelsüblichem Nagellack geschehen, die anschließend wieder entfernt wird.<sup>[54]</sup>

Ein eleganteres und einfacher durchzuführendes Verfahren beruht auf einer Umpolungstechnik. Hierbei wird unmittelbar im Anschluss an die Anodisation die Spannung langsam reduziert<sup>[55]</sup> und schließlich umgepolt. Dies hat zur Folge, dass an der ehemaligen Anode an der Grenzfläche vom Metall zum Oxid gasförmiger Wasserstoff entsteht, der die Oxidschicht vom Metall abhebt.<sup>[56]</sup>

Die Poren der nun freistehenden Aluminiumoxid-Membran sind jedoch noch einseitig durch die Barrierschicht verschlossen. Diese kann mit verdünnter Phosphorsäure aufgelöst werden, wobei unter geeigneten Bedingungen eine unerwünschte Aufweitung der Poren, also eine Vergrößerung des Porendurchmessers, vermieden werden kann.<sup>[56]</sup>

Im Ergebnis wird eine Anodic Alumina-Membran erhalten, deren Poren von der Ober- bis zur Unterseite durchgängig und von beiden Seiten aus zugänglich sind. Eingesetzt werden diese – übrigens auch kommerziell erhältlichen – Membranen häufig als Templat für Nanodrähte, Nanoröhren und dergleichen; auch deren Verwendung zur Filtration von Molekülen entsprechender Größe oder als Drug-Delivery-System<sup>[57]</sup> wird untersucht.

## 1.4 Industrielle Anwendung des Eloxal-Verfahrens

Ein Tauchbecken zum industriellen Eloxieren von Aluminium-Kleinteilen ist in Abbildung 8 gezeigt.



**Abbildung 8:** Tauchbecken zum Eloxieren von Aluminium (Fa. Seidel GmbH + Co, Marburg).<sup>[5]</sup>

Auch wenn der elektrochemische Prozess der Anodisation an sich derselbe ist, so unterscheidet sich die großtechnische Durchführung des Eloxal-Verfahrens doch erheblich von der Anodic Alumina-Herstellung mit akademischem Hintergrund. Bevor hierauf im Detail eingegangen wird, soll Abbildung 9 einen Eindruck davon vermitteln, welche Prozessschritte die industrielle Anwendung beinhalten kann. Die Unterschiede zum Laborversuch haben ihren Ursprung einerseits in verfahrenstechnischen Gründen, andererseits aber auch in der unterschiedlichen Zielsetzung.

Der erste große Unterschied zwischen industriellem und akademischem Arbeiten liegt bereits in der Wahl des Aluminiums. Im vorangegangenen Kapitel wurde dargelegt, dass zur Erzeugung eines geordneten Porensystems Aluminium einer bestimmten Reinheit (> 99,999 %) erforderlich ist. Manche Forschergruppen verwenden auch Aluminium

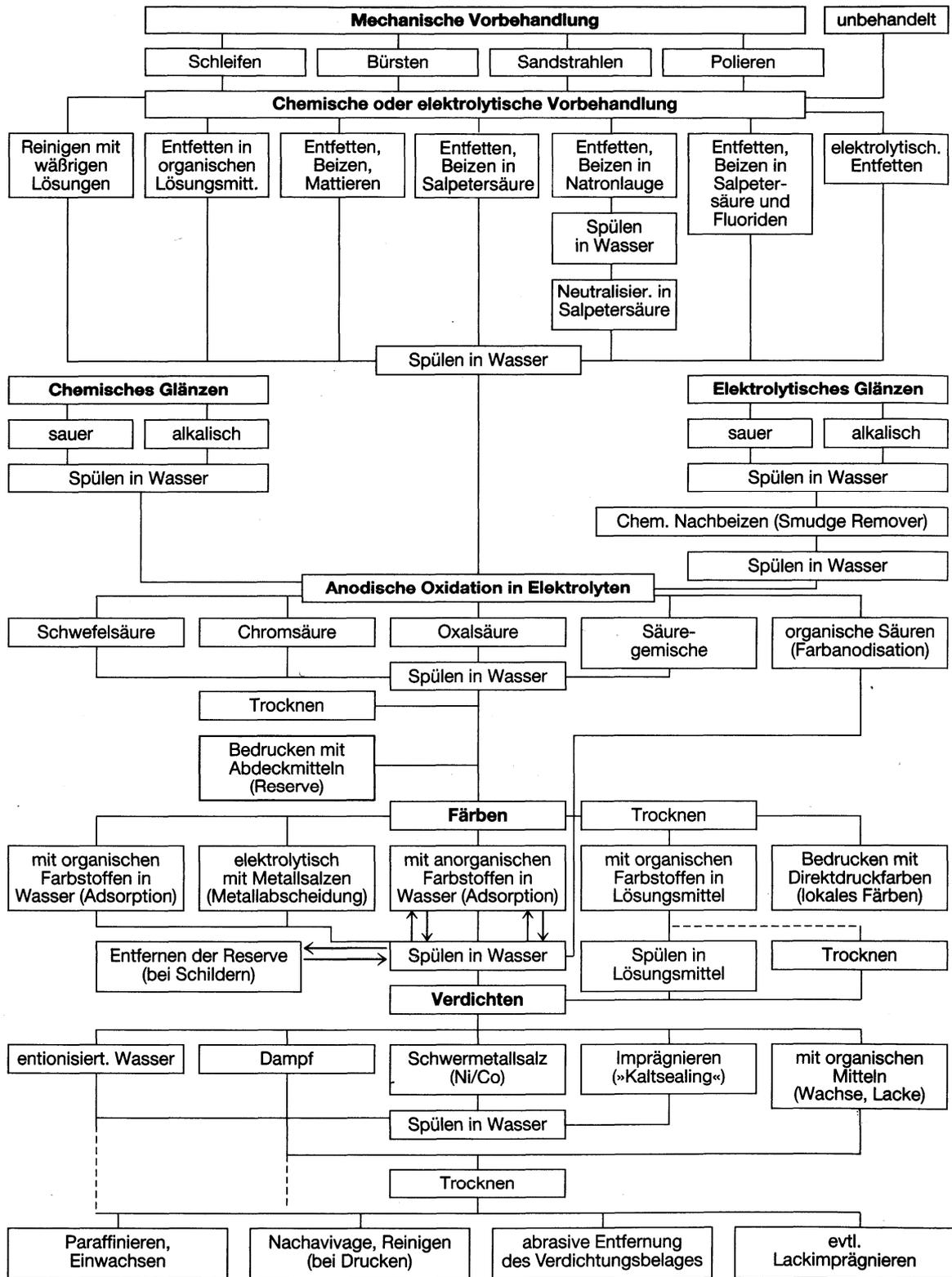


Abbildung 9: Schematische Darstellung möglicher Verfahrensschritte bei der industriellen Anodischen Oxidation von Aluminium einschließlich Vor- und Nachbehandlung.<sup>[58]</sup>

geringerer Reinheit (beispielsweise 99,93 %)<sup>[56]</sup> erfolgreich; nichtsdestotrotz herrscht insgesamt Einigkeit darüber, dass chemische Verunreinigungen bzw. Legierungselemente dem Selbstorganisationsprozess abträglich sind. In der Industrie hingegen werden in aller Regel Aluminium-Legierungen verwendet. Dies hat nicht nur Kostengründe; vielmehr sind gewisse Legierungsbestandteile notwendig, um die mechanischen Eigenschaften des Metalls insbesondere hinsichtlich der Verformbarkeit (Zugfestigkeit etc.) positiv zu beeinflussen. Auch die Optik der anodisierten Aluminium-Legierung kann von deren Zusammensetzung abhängen, so führen viele Legierungsbestandteile zu einer Eigenfärbung der normalerweise farblosen Oxidschicht, was je nach Einzelfall erwünscht oder unerwünscht sein kann. In keinem Fall jedoch wird in der industriellen Anwendung – sei es für den Automobilbau, für den Fassadenbereich oder für Güter des täglichen Gebrauchs – Wert auf ein geordnetes Porensystem gelegt.

Dies macht sich auch in den Vorbehandlungsschritten vor der eigentlichen Anodisation bemerkbar: Zwar wird auch in der Industrie das Material entfettet und gereinigt, jedoch mit anderen Lösungsmitteln und nicht so intensiv wie bei wissenschaftlichen Arbeiten.

Ebenso ist ein mehrstündiges Tempern des Metalls bei 500 °C im Stickstoffstrom hier weder denkbar noch notwendig. Zwar ist auch bei der industriellen Anwendung die Gefügestruktur der Legierung von Bedeutung, allerdings nicht wegen des mikroskopischen, sondern vorwiegend wegen ihres makroskopisch sichtbaren Einflusses auf das anodisierte Produkt (fleckige Oberflächen; Korngrenzen können sichtbar werden usw.).

Eine Parallele zwischen dem industriellen und akademischen Arbeiten besteht hingegen im Schritt des oben aufgeführten elektrochemischen Polierens. Im Labormaßstab wird dies in aller Regel mit einer Lösung aus Perchlorsäure in Ethanol bei 0 °C durchgeführt. Vor allem aufgrund des explosiven Charakters dieser Mischung wird im großtechnischen Maßstab auf eine Alternative zurückgegriffen, meist eine Mischung verschiedener konzentrierter Mineralsäuren bei hoher Temperatur. Anstelle von „Elektropolitur“ wird der entsprechende Vorgang hier als „Glänzen“ bezeichnet. Dieser Elektrolyt hat die Fähigkeit, sowohl das Aluminiummetall als auch das Aluminiumoxid sehr stark zu lösen. Die zu glänzenden Teile werden für einige Minuten darin anodisiert. Aufgrund der eben genannten Eigenschaft entsteht aber keine bleibende Oxidschicht, da diese umgehend wieder aufgelöst wird. Der elektrische Strom findet in erster Linie Zugang zu Spitzen, Erhebungen und Unregelmäßigkeiten der Oberfläche, die zuerst und bevorzugt

angegriffen werden. Durch die sukzessive Abtragung der Erhöhungen wird eine Glättung der Oberfläche erzielt, die bis zur spiegelnden Reflexion führen kann (daher auch die Bezeichnung „Glänzen“ für den Vorgang als solches).

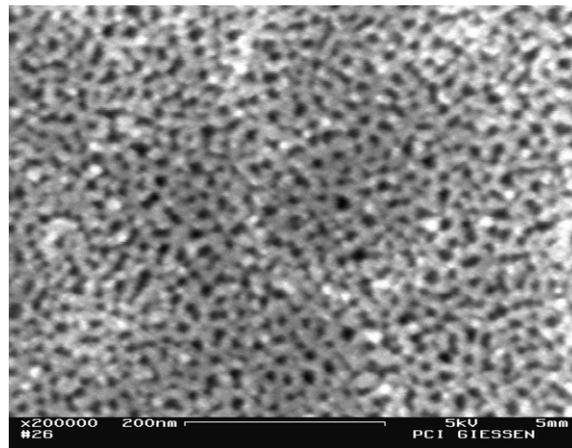
Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass auf der Oberfläche eine Haut („smudge“) zurückbleibt. Dieser viskose Belag ist zunächst noch nicht einmal unerwünscht, da er die Oberfläche vor einem weiteren Säureangriff schützt, während das Teil stromlos vom Glänzbad in das darauffolgende (Spül-)Bad transportiert wird. Im weiteren Verlauf wird das geglänzte Aluminium-Teil mit einer heißen Natronlauge behandelt, um eben diesen Belag zu entfernen. Dieser Vorgang wird als „Klären“ bezeichnet.

Dieser Schritt des Klärens, der bei der eben dargestellten Vorgehensweise unumgänglich und im Übrigen auch seit Jahrzehnten etabliert ist, ist allerdings für die Oberflächenbeschaffenheit auf mikroskopischer Ebene von Nachteil: Durch den ungerichteten Angriff der Natronlauge auf die Aluminium-Oberfläche wird diese wieder aufgeraut. Wie auch in eigenen Untersuchungen bestätigt werden konnte, bildet sich hierbei eine Art Kraterlandschaft, die bei der folgenden Anodisation das Wachstum einer geordneten Oxidschicht verhindert.

Auch der Verfahrensschritt der eigentlichen Anodischen Oxidation unterscheidet sich hinsichtlich der elektrochemischen Bedingungen je nach Anwendungsfall: Zur Herstellung eines geordneten Porensystems wird bei Temperaturen knapp über dem Schmelzpunkt des Elektrolyten gearbeitet, was zwingend die Verwendung eines Kältethermostaten erfordert, nicht nur wegen der Kühlung des Elektrolyten gegenüber der Raumtemperatur, sondern auch wegen der Abfuhr der durch die Anodisation erzeugten Wärme, da durchaus beträchtliche Wärmemengen freigesetzt werden können. Im industriellen Maßstab hingegen wird bei Temperaturen in der Größenordnung der Raumtemperatur gearbeitet (oft bei 25 °C). Dies hat vorwiegend zwei Gründe: Erstens ist das schlicht und einfach kostengünstiger, vor allem aber ist die Schichtbildungsgeschwindigkeit hier um ein Vielfaches höher. Genau damit hängt der nächste maßgebliche Unterschied zusammen, nämlich die Dauer der Anodisation. Diese beträgt im großtechnischen Prozess typischerweise 15 bis 30 Minuten, während in akademischen Arbeiten über einen Zeitraum von vielen Stunden anodisiert wird. Eine zweistufige Anodisation, wie sie sehr häufig angewendet wird, um eine Vorstrukturierung zu erreichen (siehe oben), ist aufgrund der langen Dauer unter industriellen Bedingungen nicht zu realisieren. Auch die hierbei zum Einsatz kommende Chromsäure wird heutzutage als cancerogene Chrom(VI)-Verbindung möglichst vermieden. (In diesem

Zusammenhang sei angemerkt, dass Chromsäure trotz ihrer Giftigkeit auch als Elektrolyt bei der Anodisation Verwendung findet. Jedoch wird dieses Verfahren aufgrund der Eigenschaften der erhaltenen Oxidschichten ausschließlich zum Korrosionsschutz eingesetzt, und dort auch nur zu Spezialzwecken wie dem Flugzeugbau, da Elektrolytreste, die beispielsweise in engen Hohlräumen zurückbleiben, zu keiner Korrosion führen.)

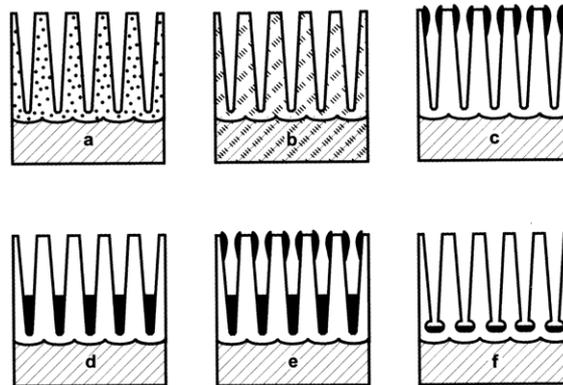
Es ist nachvollziehbar, dass ein Porensystem, das innerhalb von Minuten gewachsen ist, nicht denselben Ordnungsgrad aufweisen kann wie eines, das innerhalb vieler Stunden entstanden ist, selbst wenn alle anderen Bedingungen für einen Selbstorganisationsprozess erfüllt wären. Abbildung 10 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Anodic Alumina-Oberfläche, die unter typischen industriellen Bedingungen hergestellt wurde. Die Aluminium-Teile der in Abbildung 1 gezeigten Verpackungen weisen eine derartige Oberfläche auf.



**Abbildung 10:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Anodic Alumina-Probe, die unter typischen industriellen Bedingungen hergestellt wurde.

Die Unterschiede zu der in Abbildung 6 gezeigten perfekt hexagonal geordneten Porenstruktur sind unverkennbar (nicht beim Vergleich zu berücksichtigen ist der unterschiedliche Porenabstand und -durchmesser; dieser liegt in unterschiedlichen elektrischen Spannungen begründet).

Im Rahmen einer Beschreibung der industriellen Anwendung des Eloxal-Verfahrens darf ein Abschnitt über die unterschiedlichen Möglichkeiten des Anfärbens der Aluminiumoxidschicht nicht fehlen. Da dieses Thema jedoch relativ weit vom eigentlichen Gegenstand dieser Arbeit entfernt ist, wird sich auf eine kurze Aufzählung der verschiedenen Techniken beschränkt; Abbildung 11 stellt diese schematisch dar.



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung verschiedener Techniken zum Einfärben poröser Aluminiumoxid-Schichten.<sup>[4]</sup> a) und b) integrales Färben, c) adsorptives Färben, d) elektrochemisches Färben, e) Kombination aus adsorptivem und elektrochemischem Färben sowie (f) Interferenzfärben.

Es handelt sich hierbei um (a) das integrale Färben unter Verwendung spezieller Elektrolyte (Oxidschicht enthält metallisches Aluminium), (b) das integrale Färben von Legierungen (Oxidschicht enthält Heteroatome der Legierung), (c) das adsorptive Färben unter Verwendung organischer oder anorganischer Farbstoffe, (d) das elektrochemische Färben, (e) eine Kombination aus adsorptivem und elektrochemischem Färben und (f) das Färben durch Interferenz. Es ist zu beachten, dass bei den beiden Methoden des integralen Färbens – wie der Name bereits suggeriert – die Färbung schon bei der Anodisation entsteht, während in den übrigen Fällen die Oxidschicht erst nach dem Eloxieren eingefärbt wird.

Der letzte wichtige Schritt beim industriellen ausgerichteten Eloxal-Verfahren besteht in der sogenannten Verdichtung (englisch: sealing) der Oxidschicht. Bei akademischen Arbeiten ist dies bei den meisten Zielsetzungen unsinnig, schließlich benötigt man in aller Regel die offenen Poren, um diese beispielsweise als Templat zu nutzen. Für Eloxal-Schichten, die in Fassadenelementen oder Gebrauchsgütern praktische Anwendung

finden, ist dieser abschließende Vorgang jedoch immens wichtig. Denn die poröse Oxidschicht weist in unverdichteter Form noch nicht den gewünschten Korrosionsschutz auf, außerdem können eventuell eingelagerte Farbstoffe ausbluten. Die Aluminiumoxidschicht ist noch dazu in der Lage Fremdstoffe aufzunehmen, des Weiteren ist noch eine gewisse chemische Reaktionsfähigkeit vorhanden. Ziel des Verdichtens ist es, die offenporige Aluminiumoxid-Schicht zu schließen, damit sie diese unerwünschten Eigenschaften verliert. Erst eine einwandfreie Verdichtung sorgt für die optimale Korrosionsbeständigkeit und verhindert beispielsweise auch das Ausbluten von Farbstoffen, die adsorptiv in die Oxidschicht eingebracht wurden. Durch die Verdichtung werden die Farbstoffe in der Oxidschicht eingeschlossen und fixiert, was eine wesentliche Voraussetzung für die Licht- und Witterungsbeständigkeit von Färbungen darstellt.

Seit Jahrzehnten sind in der Industrie verschiedene Verdichtungsverfahren weit verbreitet. Am häufigsten angewandt wird die Verdichtung durch Heißwasser ( $T > 95\text{ °C}$ ) oder Wasserdampf. Bei beiden Verfahren findet eine chemische Reaktion des amorphen Aluminiumoxids mit dem Wasser statt. Unter  $70\text{ °C}$  entsteht dadurch wasserreicher Bayerit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[59]</sup> während über  $70\text{ °C}$  die Bildung der stabilen, kristallinen Phase Böhmit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{AlO}(\text{OH})$  eintritt, die bei  $100\text{ °C}$  ihr Maximum erreicht. Dies bewirkt eine Volumenzunahme der Oxidschicht, was schließlich zu einem Verschluss der Poren führt.<sup>[60-63]</sup>

Eine Abwandlung dieses Verdichtungsverfahrens besteht im Zusatz von geeigneten Salzen (im Allgemeinen die Acetate von Schwermetallen wie Ni, Co, Zn, Cu, Pb oder Cr). Hierdurch wird der Quellvorgang des Aluminiumoxids unterstützt, indem die Poren durch ausgefüllte Metallhydroxide zusätzlich verstopft werden.

Auch das Verschließen der Oxidschicht mit Lacken, Wachsen oder Kunststoffen ist möglich, wobei die Güte dieser Methode ausschließlich von der Haftung in der Schicht abhängt, da bei diesen Verfahren keine chemische Umwandlung des Aluminiumoxids erfolgt.

Die soeben dargestellten Unterschiede zwischen der akademischen Forschung und der großtechnischen Anwendung des Eloxal-Verfahrens sind in Tabelle 2 nochmals vergleichend gegenübergestellt.

**Tabelle 2:** Gegenüberstellung der wichtigsten Unterschiede zwischen der akademischen Forschung und der großtechnischen Anwendung des Eloxal-Verfahrens.

	<b>Akademische Forschung</b>	<b>Großtechnische Anwendung</b>
Ausgangsstoff	hochreines Aluminium	Aluminium-Legierungen
Vorbehandlung	—	evtl. mechanische Vorbehandlung
	Entfetten und Reinigen	Entfetten und Reinigen
	Tempern	—
	elektrochemisches Polieren (Perchlorsäure/Ethanol-Lösung)	elektrochemisches Glänzen (Gemisch von Mineralsäuren) und Klären (Natronlauge)
Anodisation	0 °C bis 5 °C	i. d. R. etwa 25 °C
	niedrige Stromdichten	hohe Stromdichten
	Stunden	Minuten
	evtl. zweistufig zwecks Vorstrukturierung	einstufig
Nachbehandlung	—	Färben
	—	Verdichten
Resultat (Beschaffenheit des Porensystems)	unter bestimmten Bedingungen (z. B. Spannungsfenster!): in Form und Größe einheitliche, hexagonal angeordnete Poren	in Form und Größe uneinheitliche, unregelmäßig angeordnete Poren

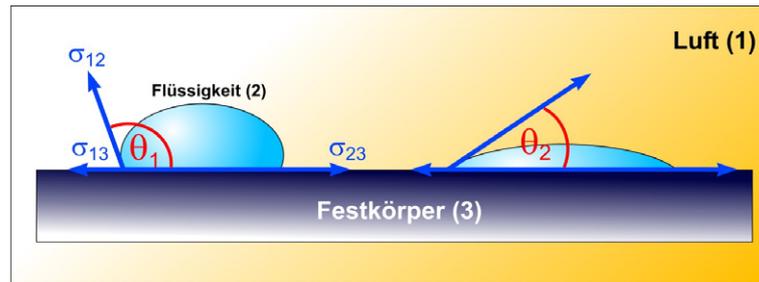
Zusammenfassend ist festzuhalten, dass sich – obwohl der elektrochemische Vorgang an sich identisch ist –, das Ergebnis der Anodischen Oxidation bei der großtechnischen Anwendung außerordentlich von dem unterscheidet, was unter Bedingungen entsteht, die in der akademischen Forschung üblicherweise Verwendung finden. Inwieweit diese Diskrepanz überhaupt eine praktische Relevanz hat, hängt von der konkreten Fragestellung ab.

## 1.5 Superhydrophobierung von Oberflächen mittels Verfahren der Mikrostrukturierung

Die selbstreinigenden Eigenschaften der Lotuspflanze (*Nelumbo nucifera*) sind im Grunde seit langem bekannt; in Asien wird diese Pflanze seit über 2000 Jahren als ein Symbol der Reinheit verehrt. Dennoch führte die Erforschung der Blattoberfläche erst in den vergangenen Jahren zu einem Umbruch in den Materialwissenschaften. Der Botaniker Wilhelm Barthlott entdeckte als erster den Zusammenhang zwischen Chemie, Mikrostruktur, Benetzbarkeit und Verschmutzbarkeit Mitte der 1970er Jahre und bezeichnete ihn als Lotus-Effekt.<sup>[64-66]</sup> Besonders durch die Entwicklung der Rasterelektronenmikroskopie konnte die strukturelle Vielfalt pflanzlicher Oberflächen erstmals systematisch erforscht werden.<sup>[67]</sup> Auch wenn das grundlegende Prinzip des Lotus-Effekts mittlerweile schon einige Zeit bekannt ist, ist dieser auch heute noch Gegenstand intensiver Forschung.<sup>[68-71]</sup> Im Vordergrund steht dabei meist die Motivation, das Vorbild aus der Natur nachzuahmen, das heißt (super-)hydrophobe Oberflächen auf technischem Wege zu generieren, in dem die strukturellen Besonderheiten der Oberfläche des Lotus-Blatts möglichst naturgetreu imitiert werden. Zahlreiche synthetische hydrophobe oder superhydrophobe Oberflächen sind mittels dieses Ansatzes bisher erschaffen worden, basierend auf Polymeren,<sup>[72-75]</sup> Gläsern,<sup>[76]</sup> Metallen,<sup>[77]</sup> Kohlenstoff-Nanoröhren<sup>[78, 79]</sup> oder Wachsen.<sup>[80]</sup>

Im Folgenden wird nun dargelegt, auf welchen physikalisch-chemischen Grundlagen der Lotus-Effekt und somit auch die Ansätze zur technischen Übertragung beruhen.

Die Benetzung eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit und Luft als Umgebungsmedium ist abhängig von den Grenzflächenspannungen  $\sigma$ , die an den Grenzflächen zwischen Luft/Flüssigkeit ( $\sigma_{12}$ ), Flüssigkeit/Festkörper ( $\sigma_{23}$ ) und Luft/Festkörper ( $\sigma_{13}$ ) auftreten (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festkörperoberfläche; kaum benetzende (links) sowie gut benetzende Flüssigkeit (rechts).<sup>[5]</sup>

Der Kontaktwinkel  $\theta$  eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festkörperoberfläche wird bestimmt durch das Verhältnis der Grenzflächenspannungen, die über die Young'sche Gleichung miteinander in Beziehung stehen:

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cdot \cos \theta$$

Der Extremfall Kontaktwinkel  $\theta = 0^\circ$  stellt eine vollständige Benetzung dar (Flüssigkeitstropfen verläuft zu einem monomolekularen Film), während das andere Extrem  $\theta = 180^\circ$  eine vollständige Nichtbenetzbarkeit bedeutet. In diesem Fall berührt der Tropfen die Oberfläche nur in einem kleinen Punkt, der Tropfen nimmt aufgrund der Oberflächenspannung eine kugelförmige Gestalt an.

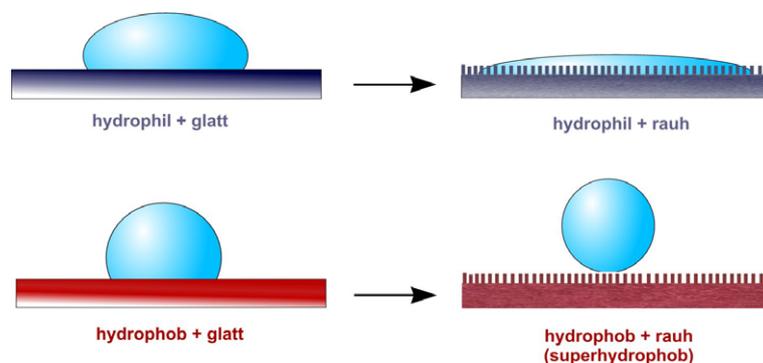
Handelt es sich bei der Flüssigkeit um Wasser, so spricht man bei Kontaktwinkeln von  $\theta < 90^\circ$  von hydrophilen Oberflächen, bei Kontaktwinkeln von  $\theta > 90^\circ$  von hydrophoben Oberflächen. Der Begriff Superhydrophobie wird bei Kontaktwinkeln von  $\theta > 140^\circ$  verwendet. Sehr glatte Oberflächen können Kontaktwinkel von ungefähr  $120^\circ$  erreichen, auf strukturierten hydrophoben Oberflächen kann der Kontaktwinkel jedoch bis zu  $170^\circ$  betragen.<sup>[80]</sup>

Gemessen wird der Kontaktwinkel mithilfe eines Goniometers. Dabei wird der Flüssigkeitstropfen im Gegenlicht betrachtet. Zunächst wird die Grundlinie zwischen Tropfen und Oberfläche ermittelt, anschließend wird eine Tangente an die Tropfenkontur angelegt und der Winkel zwischen Tangente und Grundlinie bestimmt.

Wird eine hydrophile Oberfläche aufgeraut, so wird deren Benetzbarkeit weiter verbessert (Abbildung 13 oben). Ein Beispiel hierfür ist ein glattes Schreibpapier im Vergleich zu

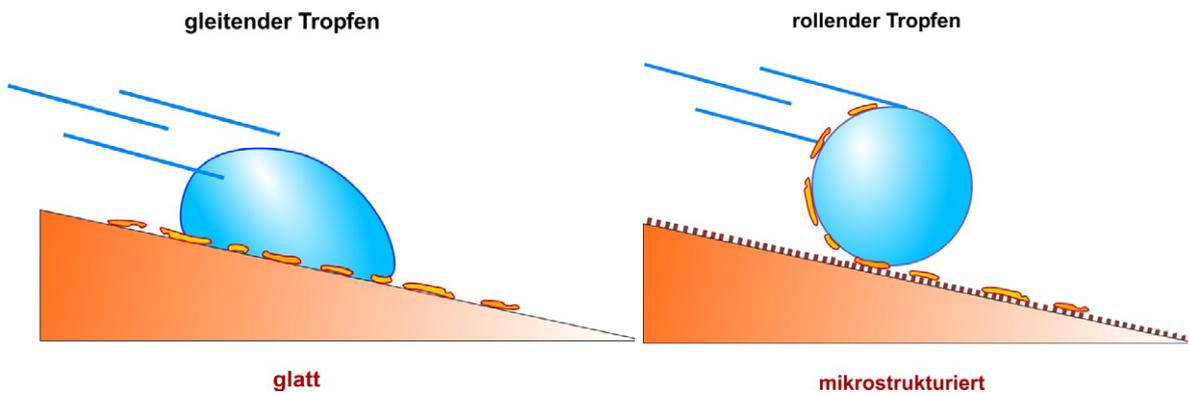
einem rauen Filterpapier. Durch die erhöhte Rauigkeit wird die hydrophile Oberfläche erhöht und somit auch die Kontaktfläche zwischen Wasser und Feststoff. Daraus ergeben sich stärkere Adhäsionskräfte, was zu einer besseren Benetzung führt.

Ein gegensätzliches Bild ergibt sich bei hydrophoben Oberflächen, die eine bestimmte Mikrorauigkeit aufweisen (Abbildung 13 unten). Hier wird zwischen der mikrostrukturierten Oberfläche und dem Wassertropfen Luft eingeschlossen, was dazu führt, dass die Kontaktfläche zwischen Wasser und Festkörper noch kleiner wird als im Fall einer glatten Oberfläche.



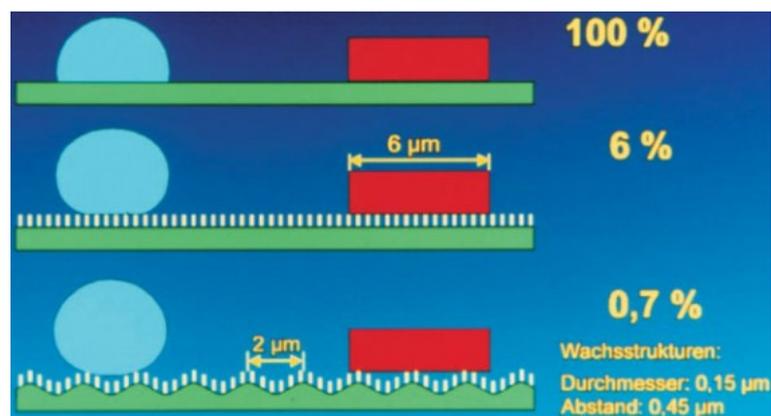
**Abbildung 13:** Zusammenhang zwischen Rauigkeit und Benetzbarkeit bei hydrophilen und hydrophoben Oberflächen.<sup>[5]</sup>

Hierdurch kann auch der Selbstreinigungseffekt, der bei derartigen Oberflächen auftritt, erklärt werden. Auf einer geneigten, glatten, hydrophoben Oberfläche gleitet ein Wassertropfen hinunter und reißt einige Schmutzpartikel mit, die sich auf seiner Gleitbahn befinden (Abbildung 14 links). Im Falle einer geneigten, mikrostrukturierten, hydrophoben Oberfläche (die durch die Kombination „rau und hydrophob“ superhydrophob ist), rollt der Wassertropfen scheinbar reibungslos ab. Bedingt durch dieses Rollen (anstelle von Gleiten) kann die gesamte Tropfenoberfläche Schmutzpartikel aufnehmen und somit die Festkörperoberfläche deutlich besser von Schmutzpartikeln befreien (Abbildung 14 rechts). In anderen Worten: Nicht nur die Adhäsion des Wassers an der mikrostrukturierten Oberfläche ist vermindert, sondern auch die der Schmutzpartikel an der Oberfläche. Dadurch sind die Adhäsionskräfte zwischen dem Tropfen und dem Partikel größer als die zwischen Partikel und Oberfläche. Der Partikel bleibt daher am Tropfen haften und wird so von der Oberfläche abgewaschen.



**Abbildung 14:** Reinigungseffekt bei einer hydrophoben (links) und einer superhydrophoben Oberfläche (rechts).<sup>[5]</sup>

Der Grund für die verminderte Adhäsion liegt, wie oben bereits erläutert, in einer verringerten Auflagefläche, die wiederum durch die Mikrostrukturierung bedingt ist. Um den Effekt noch weiter zu erhöhen, ist es daher naheliegend, die Kontaktfläche noch weiter zu verringern. Dies kann durch eine doppelte Strukturierung erreicht werden, wie Abbildung 15 verdeutlicht.



**Abbildung 15:** Effektive Kontaktfläche einer glatten (oben), einer mikrostrukturierten (Mitte) und einer doppelt mikrostrukturierten (unten) Oberfläche.<sup>[81]</sup>

Durch eine doppelte Mikrostrukturierung kann die effektive Kontaktfläche auf weniger als ein Prozent reduziert werden. Genau dieses Prinzip hat die Natur in der Tat bei der Lotus-pflanze (im Übrigen auch bei einigen anderen Pflanzen sowie im Tierreich) realisiert.<sup>[64]</sup> Die Cuticula der Lotus-pflanze besteht aus einem Polymergerüst, in das ein Gemisch von Wachsen eingelagert ist. Die Wachse imprägnieren die Oberfläche und sorgen somit für die Hydrophobie. Zusätzlich können diese Wachse durch Selbstorganisation dreidimensionale Strukturen in der Größenordnung von 5 bis 20  $\mu\text{m}$  Höhe bilden. Der Abstand zwischen diesen „Noppen“ beträgt etwa 5 bis 50  $\mu\text{m}$ .<sup>[65]</sup>

Prinzip der Ansätze zur technischen Übertragung des Lotus-Effekts sollte es daher sein, eine doppelte Mikrostrukturierung der Oberfläche, verbunden mit chemischer Hydrophobie, zu erreichen, um als Kombination hieraus eine Superhydrophobie zu erzielen.

## 2 Motivation

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundprojekts „Entwicklung neuer mikro- und nanostrukturierter Keramiken im Werkstoffverbund mit Aluminium“ (Rahmenprogramm „Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft – WING; Förderkennzeichen: 03X3501C; Laufzeit: 1. März 2006 bis 30. Juni 2009).

Die Anodische Oxidation von Aluminium ist und wird in zweierlei Hinsicht gut untersucht: Auf der einen Seite das klassische Eloxal-Verfahren, das seit vielen Jahrzehnten industrielle, großtechnische Anwendung findet, und auf der anderen Seite die eher akademische Betrachtungsweise mit der Zielsetzung, hoch geordnete, möglichst definierte Porensysteme zu erzeugen.

Das industrielle Verfahren ist durch die lange, permanente Entwicklungsarbeit bereits sehr ausgereift. Es gibt einige Varianten des Eloxal-Prozesses sowie viele verschiedene Möglichkeiten der Vor- und Nachbehandlung; es existieren unzählige (auch bereits abgelaufene) Patente auf diesem Gebiet. Einen umfassenden Überblick hierüber geben beispielsweise die Handbücher [58] und [82]. Selbstverständlich finden nach wie vor kontinuierliche Optimierungen jedes einzelnen Prozessschrittes statt. In der Regel bestehen diese jedoch im Feintuning etablierter Verfahren; die Einführung vollkommen neuer Methoden ist eher die Ausnahme. Sämtlichen Anstrengungen zur Optimierung des Prozesses gemein ist, dass diese auf das makroskopische Ergebnis ausgerichtet sind; das Verständnis auf mikroskopischer Ebene meist zweitrangig.

Die akademischen Arbeiten auf dem Gebiet der Anodischen Oxidation sind komplementär ausgerichtet: Hier liegt das Interesse vollkommen auf der mikroskopischen Seite. Dies liegt einerseits in der Natur der akademischen Forschung, andererseits in den potentiellen Anwendungsgebieten begründet, die meistens auf der Verwendung von Anodic Alumina als Templat für Nanostrukturen beruhen (die wiederum beispielsweise als magnetische oder optische Speichermedien mit bislang unübertroffener Speicherdichte dienen könnten). Es ist zweifellos höchst interessant, perfekt definierte Porensysteme herzustellen, sei es mittels des reinen Selbstorganisationsprozesses oder auch unter

Zuhilfenahme lithografischer Methoden. Diese Arbeiten haben jedoch keinerlei Bezug zu dem technischen Eloxal-Verfahren zur Herstellung von Gebrauchsgütern, obwohl exakt derselbe elektrochemische Prozess dahintersteht.

Die vorliegende Arbeit versucht nun, diese beiden unterschiedlichen Sichtweisen – die aufgrund der äußerst verschiedenen Anwendungsgebiete beide voll und ganz ihre Berechtigung haben – stärker zu vereinen. Dies bedeutet in der Hauptsache zu untersuchen, inwieweit ein gezieltes Porendesign auch unter industriellen Bedingungen möglich ist. Wie in der Einleitung bereits dargelegt wurde, ist ein hoch geordnetes Porensystem unter den entsprechenden elektrochemischen Bedingungen nicht zu erwarten. Jedoch ist davon auszugehen, auch bei ungeordneten Porensystemen den Porenabstand, den Porendurchmesser, die Schichtdicke usw. einstellen zu können.

Daher wurden zunächst als Vorversuche einige Experimente unter der Verwendung von Reinst-Aluminium durchgeführt, um sicherzustellen, dass die literaturbekannten Abhängigkeiten reproduziert werden können. Es folgten die eigentlichen Versuche mit für die industrielle Anwendung typischen Aluminium-Legierungen. Hier wurde untersucht, welchen Einfluss die Legierung, die Vorbehandlung, der Elektrolyt, die Temperatur, die elektrische Spannung und die Dauer der Anodisation auf das resultierende Porensystem haben.

Neben denen mit Abstand am weitesten verbreiteten Verfahren, die auf der Verwendung von wässriger Schwefel-, Oxal- oder Phosphorsäure-Lösung beruhen, wurden einige eher exotische Verfahren miteinbezogen, wie ein basischer Elektrolyt, Salzschnmelzen als Elektrolyt oder die Verwendung von Wechselstrom.

Die untersuchten Methoden an sich sind zum großen Teil literaturbekannt, allerdings in einem anderen Kontext. Im Rahmen des Verbundprojekts sollte untersucht werden, inwieweit die unterschiedlichen elektrochemischen Methoden dazu geeignet sind, Aluminium-Oberflächen zu mikrostrukturieren, um ihnen neuartige Effekte zu verleihen. Als Beispiele hierfür sind eine erhöhte Härte und Kratzfestigkeit (mechanische Effekte), eine für Metall ungewöhnlich warm erscheinende Oberfläche, ein Soft-Touch-Effekt oder eine besondere Griffigkeit (haptische Effekte) sowie ein Flitter-Effekt oder Seidenglanz (optische Effekte) zu nennen.

Das Augenmerk liegt also nicht primär auf dem Porensystem, das erzeugt wird, sondern auf der Mikrostrukturierung der Oberfläche, die damit einhergeht. Die so erzeugten Oberflächen sollten den anderen Verbundpartnern als Substrate für die Weiterverarbeitung

dienen. Dies sollte unter anderem durch die Einlagerung von Nanopartikeln oder die Beschichtung mit funktionalisierten Polymeren geschehen.

Ein Ziel, das von allen Verbundpartnern verfolgt wurde, so auch vom Verfasser dieser Arbeit, ist die Erzeugung superhydrophober Aluminium(oxid)-Oberflächen. Daher wurde, aufbauend auf die umfangreichen Untersuchungen zum Porendesign, versucht, Aluminium-Oberflächen durch Anodische Oxidation gezielt in den richtigen Dimensionen zu mikrostrukturieren und sie anschließend chemisch zu hydrophobieren, um einen Lotus-Effekt zu erzielen.

Bei sämtlichen Experimenten wurde im Hinblick auf die Zielsetzung des Verbundprojekts darauf geachtet, dass die Verfahrensschritte in jeder Hinsicht großtechnisch umsetzbar und die erhaltenen Produkte alltagstauglich sind. So haben die meisten der bisher publizierten Verfahren zur Synthese von superhydrophoben Oberflächen den Nachteil, dass sie entweder auf praxisuntauglichen Substraten beruhen, schwierig zu synthetisieren oder instabil sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur großtechnisch verwendbare Aluminium-Legierungen und Chemikalien sowie industriell umsetzbare Verfahren untersucht (abgesehen von einigen Versuchen mit hochreinem Aluminium zu Vergleichszwecken). Auch das übergeordnete Projektziel der Ressourceneffizienz hinsichtlich Material- und Energieeinsatz wurde soweit wie möglich berücksichtigt.



## 3 Synthesen

### 3.1 Elektrochemische Synthesen unter Verwendung der Standard-Elektrolyte

#### 3.1.1 Anodische Oxidation von Aluminium und -Legierungen

Zur Anodischen Oxidation von Aluminium wurde ein Versuchsaufbau entworfen, der sich wie folgt gestaltete: Der jeweilige Elektrolyt (ca. 1,7 Liter) befand sich in einem doppelwandigen, nach außen thermisch isolierten Becherglas und wurde mittels eines Kältethermostaten temperiert. Im Rahmen dieses Kapitels wurden als Elektrolyt entweder Schwefelsäure (10 Gew.-%), Oxalsäure (4 Gew.-% bezogen auf das Dihydrat) oder Phosphorsäure (0,5 Gew.-%) verwendet. Ein Magnetrührer sorgte für die notwendige kräftige Durchmischung des Elektrolyten. Die zu anodisierenden Aluminium-Bleche (Soll-Maße: 85 x 54 x 0,5 mm) wurden mittels Krokodilklemmen in den Elektrolyten eingetaucht und ausgerichtet, gleichzeitig dienten die Krokodilklemmen als elektrischer Kontakt. Die Anodisationsspannung wurde durch eines oder wenn nötig durch mehrere in Reihe geschaltete Schaltnetzgeräte (Modell *DPS-8003PFC* der Firma Voltcraft®) erzeugt. Strom und Spannung wurden mittels Digital-Multimetern (Modell *VC820* oder *VC840* der Firma Voltcraft®) kontrolliert. Eine Datenaufzeichnung erfolgte über die Software *Real View*, Version 2.0. Als Kathodenmaterial wurde grundsätzlich dieselbe Legierung verwendet, aus der auch die Anode bestand, um keine zusätzlichen Fremdionen in den Elektrolyten einzubringen. Wenn nicht explizit anders angegeben, wurde für Anodisationen in Schwefelsäure und Oxalsäure die Legierung „AlMn1“ und für Anodisationen in Phosphorsäure die Legierung „Al99,9Mg1“ verwendet. Die jeweiligen Spezifikationen können dem Anhang entnommen werden; bei dem alternativ verwendeten Reinst-Aluminium handelt es sich um „Al 5N“ (Al > 99,999 %).

Vor der eigentlichen Anodisation wurden die folgenden Vorbehandlungsschritte durchgeführt:

- (a) *Versuche mit Reinst-Aluminium:* Die Aluminium-Bleche wurden mit Aceton entfettet, anschließend zur Relaxation von Gitterdefekten und mechanischer Spannung für ca. 3 Stunden bei 400 °C getempert. Daraufhin wurden die getemperten Bleche einer Elektropolitur unterworfen. Hierzu wurde als Elektrolyt eine Lösung von Perchlorsäure in Ethanol (20:80 Vol.-%) bei einer Temperatur von 0 °C verwendet. Das zu elektropolierende Blech wurde hierin für 3 Minuten als Anode geschaltet, wobei die Spannung derjenigen Spannung entsprach, die auch für die spätere eigentliche Anodisation verwendet werden sollte. Das Blech wurde sofort nach dem Entfernen aus dem Elektrolyten mit entmineralisiertem Wasser und Aceton gespült.
- (b) *Versuche mit Aluminium-Legierungen:* Diese Bleche wurden freundlicherweise von dem Industriepartner des BMBF-Verbundprojekts zur Verfügung gestellt und bereits entfettet, geätzt und geklärt übergeben. Um diese direkt vor dem jeweiligen Versuchsbeginn nochmals frisch zu aktivieren (die natürliche Oxidschicht, die sich in der Zwischenzeit wieder gebildet hat, zu entfernen), wurden die Bleche für einige Sekunden mit 0,27-gewichtsprozentiger Natronlauge bei 50 °C behandelt, bis eine lebhafte Wasserstoffentwicklung zu beobachten war.

Die so vorbehandelten Aluminium-Bleche wurden anschließend anodisiert, wobei die jeweiligen elektrochemischen Parameter (Elektrolyt, Temperatur, Spannung, Dauer) direkt den entsprechenden Tabellen im Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“ entnommen werden können. Nach Beendigung der Anodisation wurden die Bleche umgehend aus dem Elektrolyten entfernt, mit entmineralisiertem Wasser gründlich gespült und im Luftstrom bei Raumtemperatur getrocknet. Mussten die anodisierten Bleche zur Weiterverarbeitung oder Charakterisierung zerkleinert werden, so geschah dies mit einer Hebel-Blechscher, wobei stets darauf geachtet wurde, dass keine unnötige mechanische Beanspruchung auf das Blech einwirkte.

Bei einigen Versuchen wurde die erzeugte Oxidschicht wieder entfernt, entweder bei zweistufigen Anodisationen oder um die Abdrücke der Porenböden freizulegen. Dies geschah, indem das anodisierte Blech in einer Lösung von 0,2 mol/L Chromtrioxid in 0,6 mol/L Phosphorsäure bei 80 °C behandelt wurde. Diese Mischung löst bei erhöhter Temperatur sehr gut die Oxidschicht, greift aber dennoch das Metall nicht an, sodass die Vorstrukturierung erhalten bleibt. Nach Spülen des von der Oxidschicht befreiten Blechs

wurde die zweite Anodisation durchgeführt bzw. die Probe für die Rasterelektronenmikroskopie präpariert.

### **3.1.2 Stromlose Porenaufweitung**

Bei den Versuchen zur Porenaufweitung durch potentialfreien Verbleib im Elektrolyten wurde das jeweilige Blech direkt im Anschluss an die Anodisation für die angegebene Zeit im Elektrolyten belassen. Temperatur, Drehzahl des Magnetrührers etc. wurden nicht verändert. Das Relais des Schaltnetzgeräts wurde hingegen geöffnet, um jeglichen Stromfluss über das Netzgerät zu unterbinden.

Wenn explizit angegeben, erfolgte die Porenaufweitung zu einem beliebigen, späteren Zeitpunkt. Jedoch wurde auch hier derselbe Elektrolyt bei derselben Temperatur verwendet wie bei der jeweiligen Anodisation.

### **3.1.3 Stufenweise Verjüngung der Poren**

Diese Experimente stellen eine Aneinanderreihung von mehreren Zyklen von Anodisation und potentialfreier Aufweitung dar, was letztlich bedeutet, dass der zeitliche Verlauf der Anodisationsspannung der Form einer Rechteckkurve entspricht. Die genauen Bedingungen, insbesondere die Dauern der einzelnen Zyklen, sind bei den Ergebnissen direkt angegeben. Auch hier wurde das Netzgerät so (fern-)gesteuert, dass in den spannungsfreien Phasen das Relais geöffnet war und kein Stromfluss über das Netzgerät stattfinden konnte.

## **3.2 Elektrochemische Synthesen unter Verwendung spezieller Elektrolyte**

### **3.2.1 Salzsäure als Elektrolyt (Wechselstrom)**

Im Gegensatz zu den oben dargestellten Experimenten kam hier ein Netzgerät zum Einsatz, das eine Wechselfrequenz mit der Netzfrequenz von 50 Hz lieferte. Ansonsten war der Versuchsaufbau unverändert. Als Legierung wurde „Al99,9Mg1“, als Elektrolyt eine Lösung von 5 g/L Chlorwasserstoff in entmineralisiertem Wasser verwendet, die auf 20 °C thermostatiert wurde. Die elektrische Spannung betrug 20 Volt, die Dauer der Elektrolyse 15 Minuten. Eine sich optional anschließende konventionelle Anodisation wurde wie oben beschrieben durchgeführt.

### **3.2.2 Perchlorsäure als Elektrolyt**

Bei den Versuchen zur Mikrostrukturierung über ein modifiziertes Elektropolitur-Verfahren kam Reinst-Aluminium und als Elektrolyt eine Lösung von Perchlorsäure in Ethanol (2:98 Vol.-%) bei einer Temperatur von 0 °C zum Einsatz. Es wurde eine Gleichspannung von 6 Volt verwendet, die Dauer der Anodisation betrug 10 Minuten. Eine sich optional anschließende konventionelle Anodisation wurde wie oben beschrieben durchgeführt.

### 3.2.3 Natriumcarbonat-Lösung als Elektrolyt

Als Legierung wurde hier „Al99,9Mg1“, als (basischer) Elektrolyt eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat (2 mol/L) eingesetzt; der Versuchsaufbau war identisch zu dem bei konventionellen Anodisationen verwendeten. Die Temperatur des Elektrolyten betrug (a) 20 °C bzw. (b) 0 °C. Die Synthesen wurden nicht bei konstanter Spannung, sondern jeweils bei einer konstanten Stromdichte von  $6 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  für eine Dauer von 10 Minuten durchgeführt.

### 3.2.4 Hydrogensulfat-Schmelze als Elektrolyt

Bei dieser Versuchsreihe diente eine Schmelze von Ammoniumhydrogensulfat als Elektrolyt; anodisiert wurde die Legierung „Al99,9Mg1“. Abweichend von den übrigen Versuchen wurde hier kein doppelwandiges Becherglas verwendet, sondern ein einfaches Becherglas mit einem Volumen von 400 mL, dessen Inhalt zunächst mit Hilfe eines Bunsenbrenners geschmolzen und anschließend mittels eines Magnetheizrührers auf einer Temperatur von 180–200 °C gehalten wurde. Die Synthesen wurden nicht bei konstanter Spannung, sondern bei einer konstanten Stromdichte von  $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  für eine Dauer von 10 Minuten durchgeführt.

## 3.3 Chromatierung von Aluminium

Es wurde eine wässrige Lösung angesetzt, die 65 g/L Phosphorsäure (85%), 10 g/L Chromtrioxid und 5 g/L Natriumhydrogendifluorid enthielt. Das zu chromatierende Aluminium-Blech (Legierung „Al99,9Mg1“) wurde bei einer Temperatur von 50 °C für 10 Minuten dieser Lösung ausgesetzt, anschließend mit Wasser gespült und getrocknet.

### 3.4 Superhydrophobierung von Aluminium-Oberflächen

Die mikrostrukturierten Aluminium-Proben mit oxidischer Oberfläche wurden zunächst für eine Dauer von 10 Minuten bei Raumtemperatur einer 0,27-gewichtsprozentigen Natriumhydroxid-Lösung ausgesetzt. Die so behandelten Bleche wurden für 10 Minuten bei 150 °C getrocknet. Anschließend wurden diese für eine Dauer von 10 Minuten mit einer 2-gewichtsprozentigen Lösung von Stearinsäure (*n*-Octadecansäure) in *n*-Hexan bei einer Temperatur von 50 °C imprägniert. Unmittelbar danach wurden die imprägnierten Bleche bei Raumtemperatur in *n*-Hexan gespült, um überschüssige Stearinsäure zu lösen. Die Proben wurden an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

Alternativ zu der Imprägnierung mit der Lösung in Hexan wurden Imprägnierungen mit einer Schmelze von Stearinsäure bei 110 °C durchgeführt, ebenfalls für eine Dauer von 10 Minuten. Das darauf folgende Spülen in *n*-Hexan war aufgrund des größeren Überschusses an Stearinsäure deutlich aufwendiger. Da die jeweiligen Produkte der beiden Imprägnierungsmethoden absolut identisch waren, wurde die Imprägnierung mit der Lösung in Hexan vorgezogen.

## 4 Analytische Methoden

### 4.1 Quecksilber- porosimetrie

Die Quecksilber- porosimetrie hat sich in den letzten Jahren zu einer Routine- Charakterisierungsmethode für poröse Materialien entwickelt und wird sowohl in der Industrie als auch in der Forschung eingesetzt. Die Porosität von Mineralien beispielsweise ist wichtig für die Metallurgie; in der Bauindustrie kommen poröse Stoffe wie Ziegelsteine, Keramiken und Zement zum Einsatz. In der chemischen Industrie werden poröse Materialien als Katalysatoren, Filter oder Adsorbentien eingesetzt. Dies sind nur einige ausgewählte Beispiele für die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Quecksilber- porosimetrie.

Der analysierbare Porenweitenbereich erstreckt sich von 3,5 nm bis 500  $\mu\text{m}$ . Es werden also mit einer einzigen Methode fünf Größenordnungen abgedeckt. Während Methoden wie die Stickstoff- Physisorption für die Charakterisierung von Mikro- und Mesoporen die Methode der Wahl darstellt, ist die Quecksilber- porosimetrie, wie oben ersichtlich, für Meso- und Makroporen geeignet. Für einen Teil der im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Proben wären beide Methoden anwendbar gewesen, aufgrund der Konsistenz der Messergebnisse wurde jedoch für alle Proben gleichermaßen die Quecksilber- porosimetrie zur Charakterisierung herangezogen.

Neben der Porengrößenverteilung sind vor allem das spezifische Porenvolumen sowie die spezifische Oberfläche von Interesse. Unter bestimmten Voraussetzungen sind außerdem Informationen über die Teilchengrößenverteilung, die Inter- bzw. die Intrapartikel- Porosität, die Porenverwindung, die Permeabilität, Längen- Durchmesser- Verhältnisse sowie die fraktale Dimension zu erhalten.

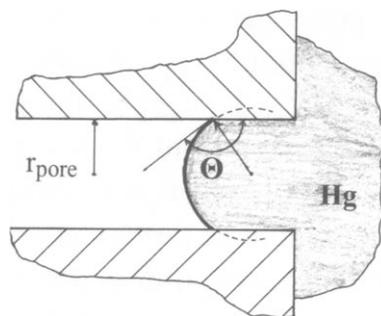
Die Grundlage der Methode ist, dass sich Quecksilber als nicht benetzende Flüssigkeit verhält. Es bildet mit den allermeisten Festkörpern einen Kontaktwinkel von etwa  $140^\circ$ . Aufgrund dieser Tatsache dringt Quecksilber nicht freiwillig in Poren ein, sondern nur unter einem äußeren Zwang, das heißt in Form von Druck. Wie hoch dieser Druck sein muss, hängt vom Porendurchmesser ab. Die Herleitung einer entsprechenden Formel erfolgt über die Young- Laplace- Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der

Oberflächenspannung, der Oberflächenkrümmung und der Druckdifferenz, die an einer gekrümmten Oberfläche herrscht, beschreibt:

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Hierin bedeutet  $\Delta p$  die Druckdifferenz an der gekrümmten Oberfläche,  $\gamma$  die Oberflächenspannung,  $r_1$  und  $r_2$  die Hauptkrümmungsradien des Krümmungskreises.

Bei der Quecksilber-Pososimetrie wird in der Regel eine zylinderförmige Porengometrie angenommen. Wenn Quecksilber gezwungen wird, in eine zylinderförmige Pore einzudringen, entsteht eine sphärische Grenzfläche, wie Abbildung 16 verdeutlicht:



**Abbildung 16:** Kontaktwinkel  $\Theta$  von Quecksilber, das in eine zylinderförmige Pore mit dem Radius  $r_{\text{pore}}$  eindringt.<sup>[83]</sup>

In diesem Fall sind  $r_1$  und  $r_2$  identisch, und die Gleichung vereinfacht sich zu  $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ .

Über die einfache Beziehung  $r_{\text{pore}} = r \cdot \cos(\pi - \Theta) = -R \cdot \cos\Theta$  gelangt man hiermit zur sogenannten Washburn-Gleichung:<sup>[84]</sup>

$$r_{\text{pore}} = -2 \frac{\gamma \cdot \cos\Theta}{p}$$

Die Washburn-Gleichung stellt somit eine Beziehung her zwischen dem sich einstellenden Gleichgewichtsdruck  $p$  und dem Radius  $r_{\text{pore}}$  der zylinderförmigen Pore. Nachdem Washburn 1921 das grundsätzliche Potential dieser Analysentechnik aufgezeigt hatte, dauerte es noch bis 1945, bis von Ritter und Drake<sup>[85]</sup> das erste „Quecksilber-Pososimeter“

entwickelt wurde. Die heute kommerziell erhältlichen Geräte arbeiten nach demselben Prinzip, jedoch weitgehend automatisiert und decken einen größeren Druck- (und somit Porendurchmesser-) Bereich ab.

Die Anwendbarkeit dieser Analysetechnik unterliegt jedoch gewissen Einschränkungen, die in der Praxis allerdings meist zum großen Teil vernachlässigt werden können:

Wie der Washburn-Gleichung leicht entnommen werden kann, hat der Kontaktwinkel einen direkten Einfluss auf die berechnete Porengröße. Allerdings ist die exakte Bestimmung des Kontaktwinkels zwischen Quecksilber und der betreffenden Probe nicht problemlos möglich. Darüber hinaus erhöht auch eine Rauigkeit der Oberfläche den effektiven Kontaktwinkel für das Eindringen des Quecksilbers in eine Pore.

Außerdem wird der Kontaktwinkel sehr stark sowohl von Verunreinigungen der Probenoberfläche als auch von Verunreinigungen des verwendeten Quecksilbers beeinflusst. Selbst bei strenger Vermeidung dieser Fehlerquellen sind für das System „Quecksilber auf Glas“ Kontaktwinkel von  $128^\circ$  bis  $148^\circ$  bestimmt worden.<sup>[86]</sup> Eine Übersicht über Kontaktwinkelmessungen von Quecksilber auf verschiedenen Materialien ist in [87] enthalten. In der Praxis hat sich etabliert, bei den allermeisten Materialien die Berechnungen mit einem Kontaktwinkel von  $140^\circ$  durchzuführen. Insbesondere dann, wenn es sich um vergleichende Messungen handelt, das heißt das Probenmaterial immer von gleicher Natur ist – so wie auch in der vorliegenden Arbeit – ist diese Verfahrensweise durchaus zu rechtfertigen.

Auch die Oberflächenspannung des Quecksilbers, die als Konstante in die Washburn-Gleichung eingeht, ist von einigen Parametern abhängig.

Für hochreines Quecksilber bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  gilt ein Wert  $0,480\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  als anerkannt. Signifikante Abweichungen sind wiederum auf Verunreinigungen zurückzuführen, weswegen mindestens dreifach destilliertes Quecksilber verwendet wird. Der Temperaturkoeffizient beträgt nur  $-0,00021\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ <sup>[88]</sup> und hat somit keine praktische Bedeutung (wohl aber ein anderer Temperatureffekt, der später diskutiert wird). Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Druck wird erst bei hohen Drücken signifikant. Die folgende Korrekturformel wurde hierzu vorgeschlagen:<sup>[89]</sup>

$\gamma_{\text{corr}} = \gamma_0 - \Delta p \cdot 2,665 \cdot 10^{-10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Bei einem Druck von  $2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$  führt diese Korrektur zu einem Porendurchmesser, der 12 % kleiner ist als der unkorrigierte Wert.

Ein weiterer zu berücksichtigender Aspekt ist die Kompressibilität des Probenmaterials. Diese liegt bei den meisten Feststoffen im Bereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ . Ein Probenvolumen von  $1 \text{ cm}^3$  ist demnach bei einem Enddruck von  $4 \cdot 10^8 \text{ Pa}$  um etwa  $0,006 - 0,06 \text{ cm}^3$  komprimiert. Andere Materialien, aber auch Flüssigkeiten wie das Quecksilber selbst, zeigen viel größere Kompressibilitäten. Durch eine ausgewogene Kombination der Kompressibilitäten der gläsernen Probenzelle und des Quecksilbers sowie der dielektrischen Eigenschaften der Hydraulikflüssigkeit kann eine Minimierung der sogenannten blank-Effekte erreicht werden.

Des Weiteren sind thermische Effekte zu berücksichtigen, die durch die Kompression und die Entspannung hervorgerufen werden. Bei (zu) schnell durchgeführten Analysen wurde eine Temperaturerhöhung von bis zu  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet,<sup>[90]</sup> welche durch die thermische Ausdehnung des Quecksilbers das Porenvolumen verfälscht. Auch der gegenteilige Effekt, wenn bei der Extrusionsmessung die Entspannung zu schnell erfolgt, kann eintreten. Das Penetrometer verhält sich also unerwünschterweise wie ein Thermometer. Dem kann allerdings leicht vorgebeugt werden, indem die Analysengeschwindigkeit ausreichend niedrig gewählt wird. Auch eine Korrektur mittels geeigneter Leermessungen ist möglich. Die Analysengeschwindigkeit sollte generell nicht zu hoch sein, da der in die Washburn-Gleichung eingehende Druck den Gleichgewichtsdruck darstellt. Somit darf die Messung nur so schnell erfolgen, dass sich tatsächlich das Gleichgewicht eingestellt hat.

Die tatsächliche Porenform weicht in aller Regel von der angenommenen Zylinderform ab. Wenn diese Form bei allen Poren gleich ist, kann dies durch einen Formfaktor berücksichtigt werden.

Des Weiteren ist zu beachten, dass die Quecksilber-Pososimetrie bei Poren, die an nur an einem Ende offen sind (wie bei Anodic Alumina, soweit die Oxidschicht nicht als Membran abgelöst und die Porenböden geöffnet werden), stets den Durchmesser des Poreneingangs erfasst. Dies ist bei Flaschenhals-Poren relevant. Hier wird nicht der Durchmesser der eigentlichen Pore (der „Flasche“) sichtbar, sondern der des Poreneingangs (des „Flaschenhalses“). Zwar wird das Volumen der Pore korrekt detektiert, allerdings erst schlagartig in dem Moment, in dem der Druck dem Durchmesser

des Poreneingangs entspricht. Der umgekehrte Fall (Poreneingang ist größer als der Rest der Pore) ist hingegen kein Problem. Dies wird vor allem für Kapitel 5.6 dieser Arbeit, das sich mit der gezielten Verjüngung von Poren beschäftigt, relevant werden. Bei Poren, die zu ihrem geschlossenen Ende hin stufenweise schmaler werden, wird wunschgemäß und korrekterweise jeder einzelne Porendurchmesser detektiert.

In jedem Fall ist es ratsam – insbesondere bei Porensystemen, die von der idealen Zylindergeometrie abweichen –, die mittels der Quecksilber- porosimetrie erhaltenen Ergebnisse durch bildgebende Verfahren (beispielsweise durch die Rasterelektronenmikroskopie) zu bestätigen.

Trotz dieser Einschränkungen handelt es sich um eine äußerst nützliche und weit verbreitete Analysetechnik, nicht zuletzt deswegen, da sie die Analyse von Porenweiten über fünf Größenordnungen hinweg erlaubt.

Die Messung an sich geschieht nun folgendermaßen: Vom Vakuum ausgehend wird der Druck schrittweise erhöht und das zugehörige intrudierte Quecksilbervolumen gemessen. Letzteres geschieht, indem Kapazitätsmessbrücken die Änderung der Kapazität zwischen der Quecksilbersäule im Schaft des Dilatometers und eines koaxial angebrachten Metallzylinders, der die Säule umhüllt, bestimmen.<sup>[91]</sup>

Somit wird zunächst eine Druck-Volumen-Kurve erhalten; die *Porendurchmesserverteilung* lässt sich dann durch Differentiation dieser Rohdaten errechnen. Wenn nicht die vollständige Verteilung gezeigt werden soll, besteht die Möglichkeit, diese auf eine Angabe wie deren Maximum (englisch „mode“), deren arithmetisches Mittel („mean“), oder den d50-Wert („median“) zu komprimieren.

Das *Porenvolumen* ist direkt aus der Druck-Volumen-Kurve ablesbar. Hier ist es jedoch in der Regel sinnvoll, nur dasjenige Volumen zu berücksichtigen, das auf das eigentliche Porensystem zurückzuführen ist. Derjenige Volumenanteil an intrudiertem Quecksilber, der auf die Füllung der Zwischenräume zwischen den Partikeln zurückzuführen ist, ist in den meisten Fällen sehr gut abgrenzbar und aus der Berechnung des Porenvolumens auszuschließen.

Auch die *spezifische Oberfläche* lässt sich aus den Rohdaten berechnen. Dies ist nur dann korrekt möglich, wenn die Poren tatsächlich zylinderförmig sind, da dem die Berechnung der Mantelfläche eines Zylinders (bei bekanntem Durchmesser und bekanntem Volumen) zugrunde liegt. Grundsätzlich ist die Vergleichbarkeit mit der Referenzmethode Gasadsorption stark abhängig von der Porengeometrie. Da zumindest bei den

ungeordneten Porensystemen nicht von einer zylinderförmigen Geometrie (zumindest nicht über die komplette Länge der Poren) ausgegangen werden kann, sind in dieser Arbeit keine spezifischen Oberflächen angegeben.

Die in dieser Arbeit gezeigten quecksilberporosimetrischen Messungen wurden an dem Modell „PoreMaster<sup>®</sup> 33“ der Firma Quantachrome Instruments durchgeführt. Zur Steuerung des Gerätes und zur Auswertung der Messergebnisse kam die Software „Poremaster for Windows<sup>®</sup>“ in der Version 7.0 zum Einsatz. Für die Oberflächenspannung von Quecksilber wurde ein Wert von  $0,480 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  und ein Kontaktwinkel von  $140^\circ$  angenommen. Die Messungen umfassten den Druckbereich von  $20 - 33.000 \text{ psi}$  (entspricht  $1,38\cdot 10^5 - 2,28\cdot 10^8 \text{ Pa}$ ). Der Druckaufbau wurde im Autospeed-Modus durchgeführt, wobei die maximale Motorgeschwindigkeit auf Stufe 12 begrenzt wurde.

## 4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ermöglicht es, strukturelle Informationen von Festkörpern über einen weiten Vergrößerungsbereich zu erhalten. Eine grundsätzliche Unterscheidung erfolgt zwischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die TEM eignet sich für Strukturuntersuchungen im Probeninneren, während die REM zur Untersuchung von Oberflächen dient.

Beiden Methoden gemeinsam ist, dass man beschleunigte Elektronen zur Bilderzeugung benutzt. Die Auflösung eines Lichtmikroskops ist durch die Wellenlänge  $\lambda$  des verwendeten Lichtes begrenzt. Mit sichtbarem Licht ( $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ ) können im Allgemeinen Punkte mit  $\Delta x < 500 \text{ nm}$  nicht mehr getrennt werden.

Nach dem Welle-Teilchen-Dualismus nach de Broglie haben Elektronen ebenfalls Wellencharakter; ihre Wellenlänge  $\lambda$  beträgt

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 \cdot v}$$

mit  $h$  : Plank'sches Wirkungsquantum ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 $p$  : Impuls  
 $m_0$  : Ruhemasse des Elektrons ( $9,109 \cdot 10^{-34} \text{ kg}$ )  
 $v$  : Geschwindigkeit

Beschleunigt man Elektronen mit der Ladung  $e$  durch ein elektrisches Potential  $U$ , ergibt sich die folgende Beziehung zwischen der Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen und der Beschleunigungsspannung:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2e \cdot U \cdot m_0}}$$

Bei sehr hohen Beschleunigungsspannungen und den damit verbundenen hohen Geschwindigkeiten muss die Masse der Elektronen durch eine relativistische Massezunahme korrigiert werden:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

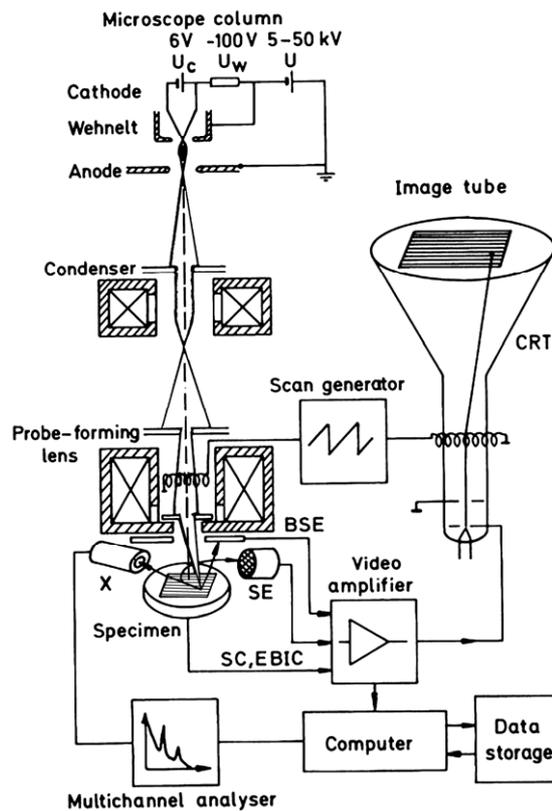
mit  $c$  : Lichtgeschwindigkeit ( $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Die bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit in der Regel verwendete Beschleunigungsspannung von 10 kV führt zu einer relativistisch korrigierten Wellenlänge der Elektronen von 12 pm.

Der Elektronenstrahl wird durch eine Elektronenquelle erzeugt. Diese besteht in der Regel aus einem haarnadelförmig gebogenen Wolfram-Draht oder aus einem LaB<sub>6</sub>- (Lanthanhexaborid-)Kristall. Dieser wird erhitzt und emittiert Elektronen, die in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von einigen kV beschleunigt werden. In höherwertigeren Geräten werden Feldemissionskathoden verwendet. Diese bestehen aus einer sehr feinen Wolframkristallspitze, aus der durch Anlegen einer sehr hohen elektrischen Feldstärke die Elektronen heraustunneln.

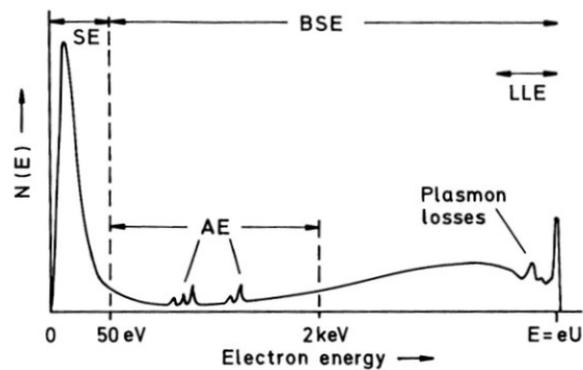
Der durch die Elektronenquelle erzeugte Elektronenstrahl wird durch die Anode angezogen, durch die Kondensorlinse gebündelt und dann durch die Objektivlinse als sehr kleiner Punkt auf der Probenoberfläche fokussiert. Innerhalb der Objektivlinse befinden sich einige sogenannte Ablenkspulen. Diese werden mit einer veränderlichen Spannung

versorgt und erzeugen ein Magnetfeld, das den Elektronenstrahl in einem Muster (dem Raster), ähnlich wie bei einem Fernseher, hin- und zurückführt. Die Ablenkspulen der zur Beobachtung dienenden Kathodenstrahlröhre werden entsprechend angesteuert, sodass das Ablenkmuster des Elektronenstrahls auf der Probe exakt das gleiche ist wie das Ablenkmuster des Lichtpunkts auf dem Monitor. Den schematischen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops zeigt Abbildung 17.



**Abbildung 17:** Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.<sup>[92]</sup>

Die beschleunigten Elektronen können eine Vielzahl von Wechselwirkungen mit dem Probenmaterial eingehen. Diese können elastischer oder inelastischer Natur sein. Die wichtigsten Wechselwirkungsprodukte sind Sekundärelektronen (SE), Rückstreuungselektronen (BSE für Backscattered Electrons), Auger-Elektronen (AE), Plasmon-Loss-Elektronen (PL), Low Loss Electrons (LLE), charakteristische Röntgenstrahlung, Kathodolumineszenz und Phononenanregung bzw. Wärme. Eine Energieverteilung der auf diese verschiedenen Art und Weisen emittierten Elektronen ist in Abbildung 18 gezeigt:



**Abbildung 18:** Energiespektrum der bei der Wechselwirkung der Primärelektronen mit dem Probenmaterial emittierten Elektronen.<sup>[92]</sup>

Grundsätzlich lassen sich alle oben dargestellten Wechselwirkungsprodukte zur Bilddarstellung verwenden. Die am meisten genutzte Informationsquelle stellen jedoch die vom Primärelektronenstrahl erzeugten Sekundärelektronen (SE) dar, die mit einem Everhart-Thornley-Detektor detektiert werden können. Diese entstehen durch inelastische Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Atomhülle des Probenmaterials. Die Energie der Sekundärelektronen beträgt wenige Elektronenvolt. Aufgrund ihrer geringen Energie besitzen sie eine relativ geringe Reichweite und stammen daher aus den obersten Nanometern der Oberfläche. Somit bilden sie die Topografie des Objekts ab.

Der räumliche Eindruck der Oberflächentopografie, der bei rasterelektronenmikroskopischen Bildern zu beobachten ist, wird durch unterschiedliche Kontrastarten hervorgerufen. Hier sind insbesondere der Flächenneigungskontrast, der Abschattungskontrast und der Kantenkontrast zu nennen.

Das Volumen, in dem Sekundärelektronen generiert werden, ist relativ klein. Hierin liegt die hohe Auflösung von Sekundärelektronen-Bildern begründet, die nur wenige Nanometer beträgt.

Während die Detektion der Sekundärelektronen, wie soeben dargelegt, zu Aufnahmen führt, die die Topografie der Probe abbilden, lassen sich die Rückstreuelektronen dazu verwenden, den Materialkontrast darzustellen. Die Rückstreuelektronen stellen von der Probe reflektierte Primärelektronen dar und besitzen daher typischerweise Energien im Bereich von einigen Kiloelektronenvolt (maximal jedoch die Energie der Primärelektronen). Der Kontrast kommt hierbei dadurch zustande, dass die Intensität des

Signals vor allem von der Ordnungszahl des Materials abhängig ist. Schwere Elemente erscheinen aufgrund einer stärkeren Rückstreuung heller, leichte Elemente dunkler. Daher werden BSE-Bilder auch als Materialkontrastbilder bezeichnet. Dadurch, dass die Rückstreuelektronen in einem viel größeren Volumen als die Sekundärelektronen erzeugt werden, ist die Auflösung hier entsprechend schlechter.

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Sekundärelektronen-Bilder gezeigt, da in erster Linie die Topografie der Oberfläche, verbunden mit einer möglichst hohen Auflösung, dargestellt werden sollte.

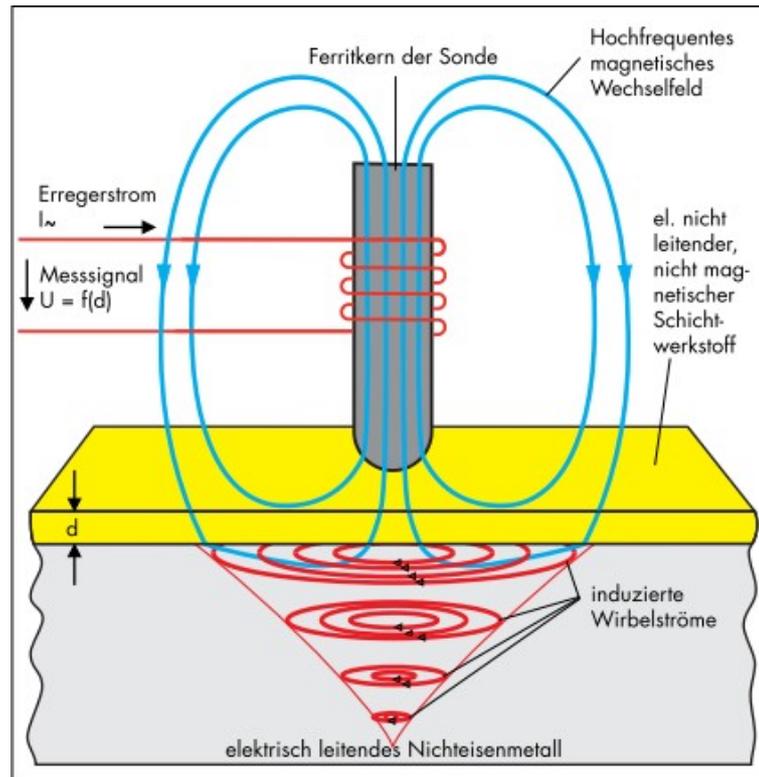
Die Aufnahmen dieser Arbeit wurden mittels des Rasterelektronenmikroskops LEO Gemini 982 der Firma DSM aufgenommen, wobei in der Regel eine Beschleunigungsspannung von 10 kV verwendet wurde. Als Detektor wurde entweder der „SE“- oder der „SE-Inlens“-Detektor verwendet. Um eine elektrische Aufladung der (elektrisch isolierenden) Aluminiumoxid-Proben zu vermeiden, wurden die Proben zuvor in einem Argonplasma mit Platin besputtert.

### 4.3 Messung von Schichtdicken

Eine schnelle und vor allem zerstörungsfreie Messtechnik zur Schichtdickenbestimmung von elektrisch nichtleitenden Schichten auf nicht-ferromagnetischen Metallen, zum Beispiel Farbe, Lack, Keramik oder Kunststoff auf Aluminium, Messing oder Zink, und eben auch von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium,<sup>[93]</sup> beruht auf dem Wirbelstromverfahren.

Das Messverfahren ist genormt und standardisiert,<sup>[94-96]</sup> unkompliziert zu bedienende Messgeräte sind kommerziell erhältlich.

Abbildung 19 verdeutlicht das Messprinzip des Wirbelstromverfahrens zur Schichtdickenbestimmung:



**Abbildung 19:** Messprinzip des Wirbelstromverfahrens zur Schichtdickenbestimmung von elektrisch nichtleitenden Schichten auf nicht-ferromagnetischen Metallen.<sup>[97]</sup>

Die Messsonde wird auf die zu untersuchende Probe aufgesetzt und erzeugt mittels eines Erregerstroms ein hochfrequentes magnetisches Wechselfeld. Hierdurch werden im metallischen Substrat Wirbelströme induziert. Die Wirbelströme induzieren ein sekundäres Magnetfeld, welches das primäre Magnetfeld schwächt. Die Stärke der Wirbelströme ist abhängig vom Abstand zwischen der Messsonde und dem Grundwerkstoff (entspricht genau der Schichtdicke). Somit ist die Schwächung des primären Magnetfelds ein Maß für die Schichtdicke und wird mittels im Gerät gespeicherter Sondenkennlinien in einen Schichtdickenwert umgerechnet.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Schichtdicken wurden mit dem Modell „Isoscope MP30E-S“ der Firma Fischer gemessen.

#### 4.4 Messung von Kontaktwinkeln

Zur Messung von Kontaktwinkeln nach der sogenannten „Sessile Drop“-Methode wird die zu analysierende Probe auf einem in allen drei Raumrichtungen justierbaren Tisch befestigt. Mittels einer Spritze wird über eine automatische Dosiereinrichtung ein Wassertropfen auf der Oberfläche der Probe abgelegt. Wegen der höheren Messgenauigkeit wird dies zweckmäßigerweise an mehreren verschiedenen Stellen der Probenoberfläche wiederholt. Von dem Tropfen wird mit Hilfe einer CCD-Kamera ein Standbild aufgenommen, während dieser im Gegenlicht beleuchtet wird, sodass dessen Kontur gut abgrenzbar ist. Nach Ermittlung der Grundlinie zwischen Tropfen und Oberfläche wird eine Tangente an die Tropfenkontur angelegt und so der Winkel zwischen Tangente und Grundlinie bestimmt. Dies kann von der Software automatisch durchgeführt werden, wobei aber häufig manuelle Korrekturen angeraten sind.

Die in dieser Arbeit gezeigten Kontaktwinkelmessungen wurden mit dem Modell „OCA 15 plus“ der Firma dataphysics durchgeführt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Anodisation von Reinst-Aluminium

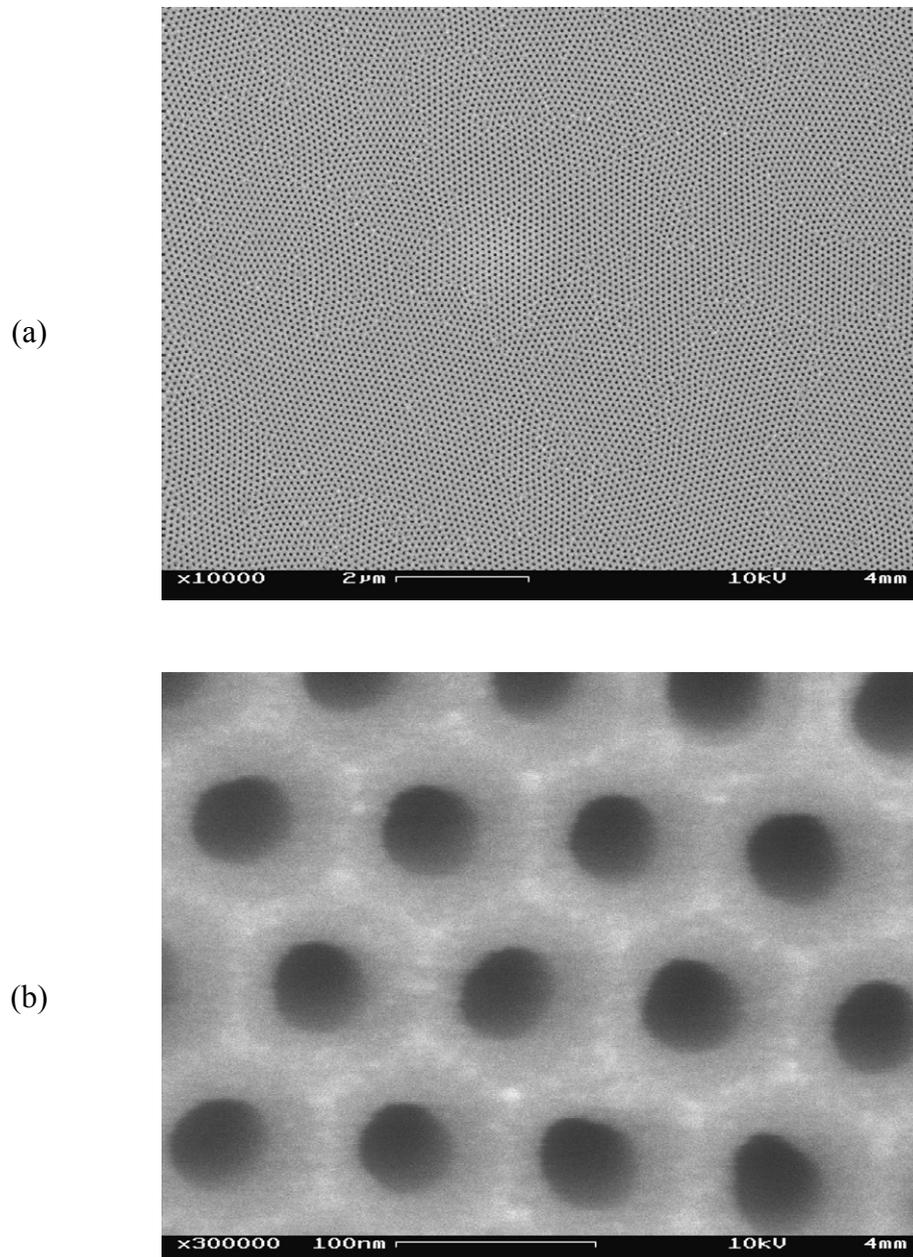
Dem Großteil der Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, lagen – wie bereits in der Einleitung und im Abschnitt „Motivation“ erläutert – Bedingungen zugrunde, die in der Regel keine geordneten Porensysteme erlauben. So ist bekanntermaßen eine der Grundvoraussetzungen für die Synthese von hoch geordnetem Anodic Alumina die Verwendung von hochreinem Aluminium. Je nach Quelle werden Reinheiten von 99,99 % bis 99,9999 % als erforderlich erachtet. In dieser Arbeit wurden jedoch industriell gebräuchliche Aluminium-Legierungen verwendet, die teilweise über 1 % Fremdbestandteile enthalten. Die exakten Spezifikationen können dem Anhang entnommen werden.

Auch wenn der Schwerpunkt auf diesen Aluminium-Legierungen lag, wurden parallel Experimente mit Aluminium der Reinheit 99,999 % durchgeführt (im Folgenden als „hochreines Aluminium“ bezeichnet). Hier wurden dann konsequenterweise auch – entgegen den Versuchen zur Anodisation der Legierungen – die Zusatzschritte durchgeführt, die zur Herstellung von hoch geordneten Porensystemen notwendig sind (Tempern zur Relaxation von Gitterdefekten, Elektropolieren zur Minimierung der Oberflächenrauigkeit und zweistufige Anodisation zur Vorstrukturierung der Aluminium-Oberfläche).

Durch diese Experimente konnte der prinzipielle Aufbau von Anodic Alumina, der natürlich hinlänglich literaturbekannt ist, einwandfrei bestätigt werden. Darüber hinaus belegen diese Ergebnisse, dass mit den verwendeten Eloxal-Anlagen, obwohl diese auf andere Zielsetzungen ausgerichtet waren, durchaus hoch geordnete Porensysteme – und zwar auf Flächen bis zu 1 dm<sup>2</sup> – hergestellt werden können, wenn das verwendete Material und die Verfahrensschritte entsprechend angepasst werden.

Abbildung 20 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Anodic Alumina-Probe, zu deren Synthese hochreines Aluminium in 4-gewichtsprozentiger Oxalsäure-

Lösung bei einer Temperatur von 10 °C, einer Spannung von 40 Volt und einer Dauer von jeweils 24 Stunden zweistufig anodisiert wurde.



**Abbildung 20:** REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Anodic Alumina-Probe in (a) 10.000- und (b) 300.000-facher Vergrößerung. Synthesebedingungen: Hochreines Aluminium; 4-gewichtsprozentige Oxalsäure-Lösung; Temperatur 10 °C; Spannung 40 Volt; zweistufige Anodisation für jeweils 24 Stunden.

In Abbildung a (10.000-fache Vergrößerung) ist sehr gut zu erkennen, dass eine poröse Aluminiumoxid-Oberfläche entstanden ist, deren Poren hinsichtlich Form und Größe äußerst einheitlich sind. Des Weiteren wird deutlich, dass die Poren innerhalb von Domänen sehr regelmäßig hexagonal angeordnet sind, wobei die Domänengröße im einstelligen Mikrometer-Bereich liegt.

Abbildung b (300.000-fache Vergrößerung) macht das eben Beschriebene noch deutlicher sichtbar. Zusätzlich dazu ist bemerkenswert, dass sich die „Umrandungen“ der hexagonalen Zellen vom Rest der Porenwand durch eine stärkere Helligkeit abheben.

Dieser Kontrast ist auf das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Bereichen der Porenwand zurückzuführen. Die hellen Bereiche stellen Elektrolyt-freies Oxid dar, während die mittelgrauen Bereiche aus Oxid bestehen, das durch eingebauten Elektrolyten verunreinigt ist.

Es ist noch hervorzuheben, dass die gezeigte Probe bei einer Temperatur von 10 °C synthetisiert wurde. Dies zeigt, dass geordnete Porensysteme durchaus auch bei höheren Temperaturen und – wenn man das Verhältnis der Flächen von Pore zu Porenwand betrachtet – offensichtlich auch unter Missachtung der sogenannten „10 %-Regel“<sup>[32]</sup> entstehen können. (An diesem Punkt der Diskussion wird im Übrigen die Frage relevant, ab welcher Domänengröße ein Porensystem als „geordnet“ gilt. In der Literatur wird dieser Begriff bislang uneinheitlich gebraucht. Nach Wehrspohn beispielsweise beträgt der maximale Domänendurchmesser typischerweise bis zu  $30 \cdot d_{\text{int}}$ .<sup>[98]</sup>) Die eben genannte Regel besagt, dass eine Selbstordnung grundsätzlich eine Porosität von 10 % erfordert. Dies entspricht einer Volumenausdehnung um den Faktor 1,2 bei der Umwandlung von Aluminium zu Aluminiumoxid. Nur dann sind aufgrund der hierbei wirkenden mechanischen Kräfte die Einstellung eines einheitlichen Porenabstands und eine geordnete Struktur möglich. Bei einer zu geringen Volumenausdehnung reichen die damit einhergehenden geringen mechanischen Wechselwirkungen nicht für eine Selbstordnung aus. Bei einer zu großen Volumenausdehnung hingegen verursacht der hohe mechanische Stress die Entstehung von Gitterdefekten, welche sich begrenzend auf die Größe geordneter Domänen auswirkt. Die chemischen und elektrochemischen Bedingungen müssen also für einen Selbstordnungsprozess so gewählt sein, dass eine Porosität von 10 % resultiert. Dies hat zur Folge, dass bei geordneten Porensystemen durch den Porenabstand zwangsläufig auch der Porendurchmesser festgelegt ist. Bei ungeordneten Porensystemen hingegen kann die Porosität signifikant hiervon abweichen,<sup>[99]</sup> die 10 %-Regel besitzt hier keine Gültigkeit. Das in Abbildung 20 gezeigte Porensystem kann

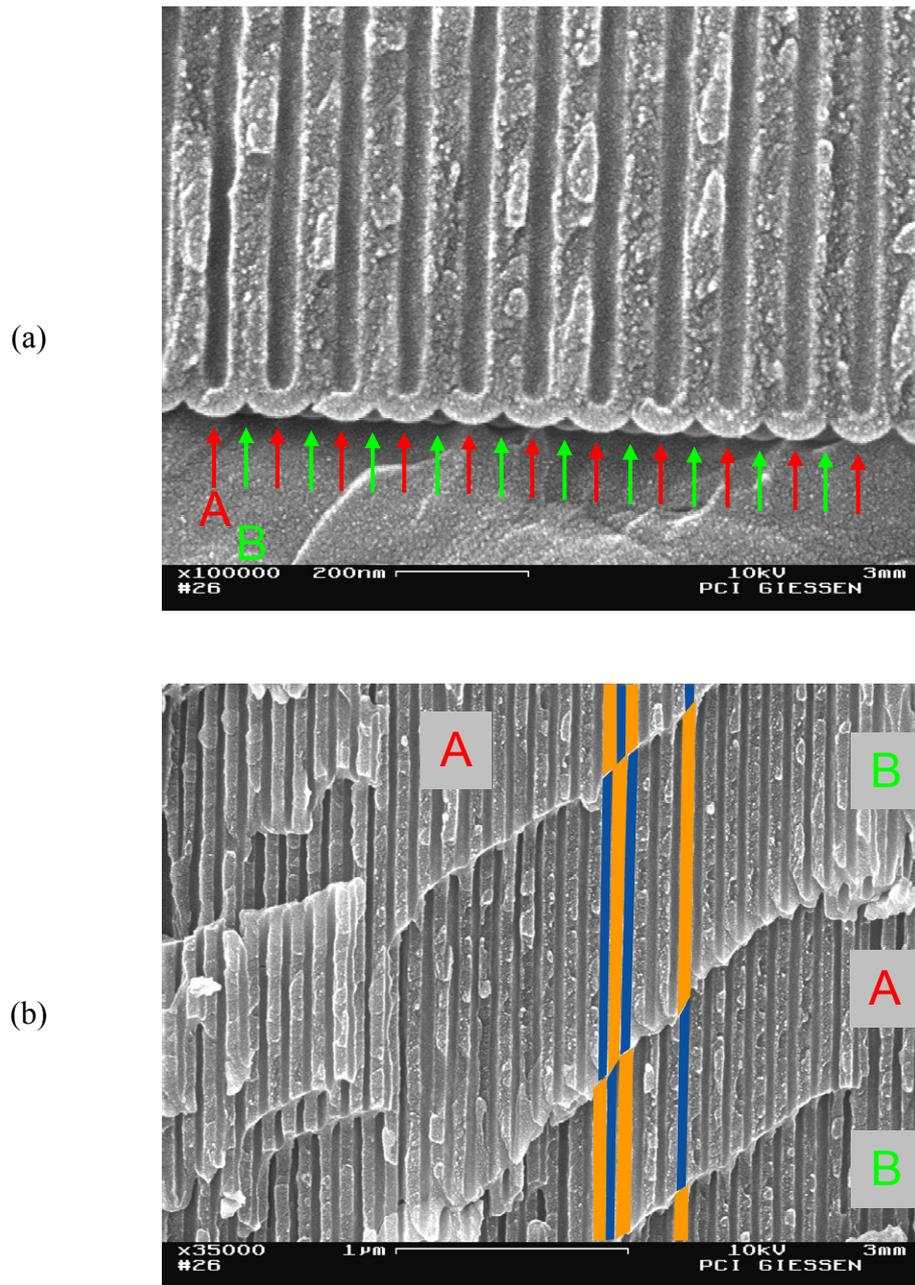
jedoch als geordnet bezeichnet werden, trotzdem ist die Porosität mit etwa 20 % weitaus höher als sie laut der 10 %-Regel sein dürfte.

Für die nun folgende Probe wurde Reinst-Aluminium in 4-gewichtsprozentiger Oxalsäure-Lösung bei einer Temperatur von 20 °C, einer Spannung von 40 Volt und einer Dauer von 8 Stunden einfach anodisiert.

Abbildung 21 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen im Querschnitt. Hierzu wurde das anodisierte Blech mittels einer Blechschere geteilt und die Schnittkante betrachtet. Eine besondere Probenpräparation wie beispielsweise Ionenstrahlpolieren erfolgte nicht.

Abbildung (a) zeigt den Bereich der Grenzflächen Metall – Barriere-Oxidschicht – poröse Oxidschicht. Die halbkugelförmige Form der Porenböden ist hervorragend zu erkennen. Es ist darauf hinzuweisen, dass nicht nur die Porenböden der „aufgeschnittenen“ Schicht im Vordergrund sichtbar sind (mit roten Pfeilen markiert; Schicht A), sondern ebenfalls die Porenböden der dahinter liegenden Schicht (grüne Pfeile; Schicht B). Darüber hinaus ist bemerkenswert, dass die Porenböden der Schicht B um exakt einen halben Porenabstand gegenüber den Porenböden der Schicht A verschoben sind. Somit kann also auch am Querschnitt der Anodic Alumina-Probe die hexagonale Schichtabfolge gezeigt werden.

In Abbildung (b) wird dies noch deutlicher. Hier sind in einer einzigen Aufnahme vier hintereinander liegende Querschnittsebenen sichtbar. Eine genauere Betrachtung lässt eindeutig erkennen, dass hinter einer Porenwand (orange markiert) eine Pore (blau markiert) liegt, dann wieder eine Porenwand, eine Pore usw. Hierdurch wird wiederum die Schichtabfolge A-B-A-B bestätigt. Dies stellt selbstverständlich nichts Neues dar, es ist jedoch eine weitere Bestätigung dessen, was zuvor anhand der Aufsicht auf die Anodic Alumina-Schicht gezeigt wurde.



**Abbildung 21:** REM-Aufnahmen des Querschnitts einer Anodic Alumina-Probe (a) im Bereich der Porenböden in 100.000-facher Vergrößerung und (b) von vier hintereinander liegenden Querschnittsebenen in 35.000-facher Vergrößerung. Synthesebedingungen: Hochreines Aluminium; 4-gewichtsprozentige Oxalsäure-Lösung; Temperatur 20 °C; Spannung 40 Volt; einstufige Anodisation für 8 Stunden.

Auch diese Probe wurde bei einer höheren Temperatur – hier sogar 20 °C – anodisiert, außerdem nur einstufig. Damit ist erneut gezeigt, dass eine Temperatur knapp über dem Schmelzpunkt des Elektrolyten und auch eine zweistufige Anodisation nicht zwingend erforderlich sind, um geordnete Porensysteme zu erhalten, wie Abbildung 21 eindrucksvoll belegt. Der hinlänglich bekannte Aufbau von geordnetem Anodic Alumina konnte also auch durch Anodisation unter diesen laut Literatur nicht verwendbaren Bedingungen erzielt und durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen im Querschnitt sehr schön sichtbar gemacht werden.

## **5.2 Anodisation von Aluminium-Legierungen: Einflüsse auf den Porenabstand**

### **5.2.1 Abhängigkeit des Porenabstands von der Anodisationsspannung**

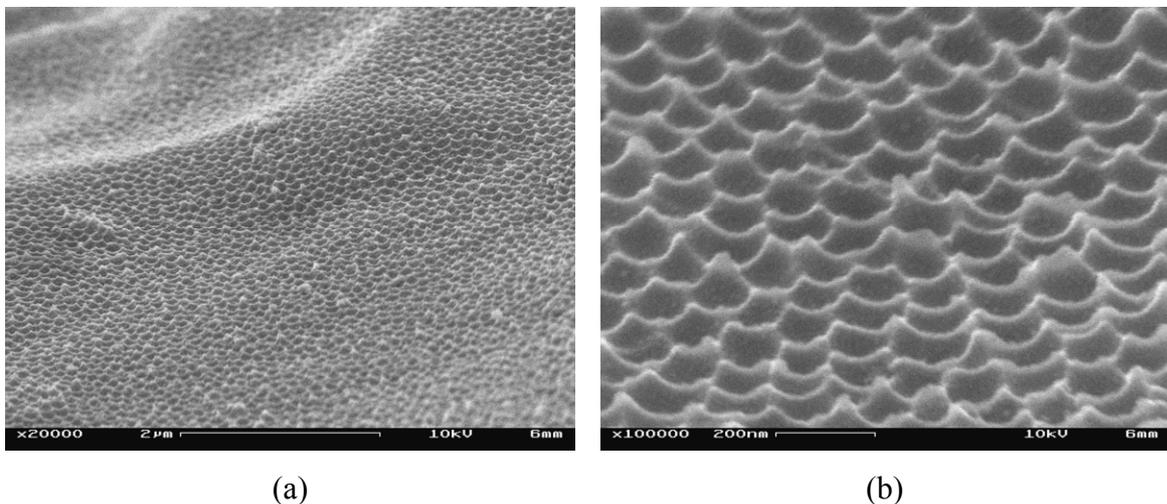
Die Abhängigkeit des Porenabstands von der Anodisationsspannung ist prinzipiell seit langem bekannt und stellt die wichtigste „Stellschraube“ zur Einstellung der geometrischen Parameter des Porensystems dar. Die große Bedeutung der Spannung liegt im Übrigen auch darin begründet, dass geordnete Porensysteme nur innerhalb bestimmter Spannungsfenster entstehen können, wie in der Einleitung dieser Dissertation bereits erläutert wurde. Daher werden in Arbeiten mit akademischen Hintergrund – da diese vorwiegend hoch geordnete Porensysteme zum Ziel haben – meist nur bestimmte Spannungen verwendet, die eben innerhalb dieser Fenster liegen. Spannungen außerhalb dieser Intervalle bleiben relativ unberücksichtigt, weshalb dies hier untersucht werden soll. Eine weitere Motivation, diese Abhängigkeit zu untersuchen, obwohl sie prinzipiell schon bekannt ist, ist der Aspekt, dass im Rahmen dieser Arbeit mit industriell üblichen Aluminium-Legierungen gearbeitet wurde. Der Großteil der Versuche wurde mit der Legierung AlMn1 durchgeführt, die unter anderem 1 % Mangan enthält (genaue Spezifikation siehe Anhang). Es muss daher damit gerechnet werden, dass aufgrund von Redox-Prozessen, die die Legierungsbestandteile eingehen, mehr oder weniger stark ausgeprägte Abweichungen von den Abhängigkeiten, die für hochreines Aluminium gelten, auftreten. Auch die Vorbehandlungsschritte, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, unterscheiden sich wesentlich von denen, die zum Erreichen eines möglichst perfekt geordneten Porensystems üblicherweise angewendet werden.

Es ist daher nicht selbstverständlich, dass die unter den hier verwendeten Bedingungen erhaltenen Ergebnisse die literaturbekannten Abhängigkeiten bestätigen.

Es gibt im Grunde zwei Möglichkeiten, die Zellkonstante zu bestimmen. In beiden Fällen werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur Auswertung herangezogen. Die einfachste Möglichkeit ist es, REM-Aufnahmen der Oberfläche der Oxidschicht zu

betrachten und dort die Zellkonstante, das heißt den Abstand der Porenmittelpunkte, auszumessen. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass genau derjenige Teil der Schicht untersucht wird, der in den ersten Minuten der Anodisation entstanden ist, da die Anodic Alumina-Schicht bekanntermaßen von der Oberfläche aus nach unten in das Metall hineinwächst. Hier hat sich allerdings der Gleichgewichtsporenabstand noch nicht eingestellt, weswegen verfälschte Werte die Folge sein können.

Aus diesem Grund ist es sinnvoller, den Bereich der Oxidschicht zu betrachten, der zuletzt entstanden ist, nämlich die Grenzfläche zwischen Oxid und Metall. Dies kann unter Verwendung einer Mischung aus Chromtrioxid und Phosphorsäure entstehen. Diese löst die Oxidschicht vollständig auf, greift jedoch die Metalloberfläche nicht an. Es resultieren die (im Idealfall halbkugelförmigen) Abdrücke der Porenböden. Abbildung 22 zeigt die REM-Aufnahmen einer auf dieser Art und Weise behandelten Anodic Alumina-Probe aus der Vogelperspektive in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass es sich bei der dargestellten Probe um die Legierung AlMn1 handelt, was sich sowohl im geringen Ordnungsgrad als auch in der Unebenheit der Oberfläche äußert.

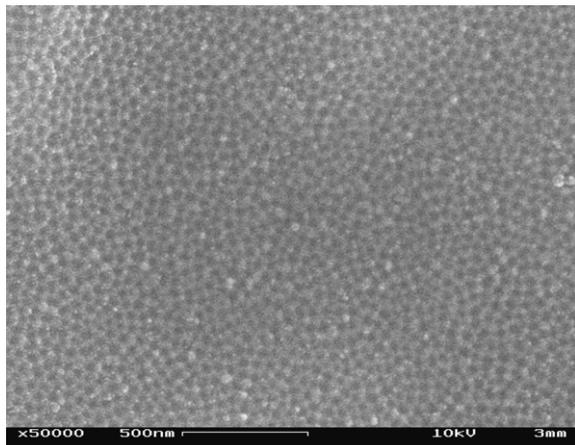


**Abbildung 22:** REM-Aufnahmen der Abdrücke der Porenböden einer Anodic Alumina-Probe (AlMn1) aus der Vogelperspektive in (a) 20.000- und (b) 100.000-facher Vergrößerung.

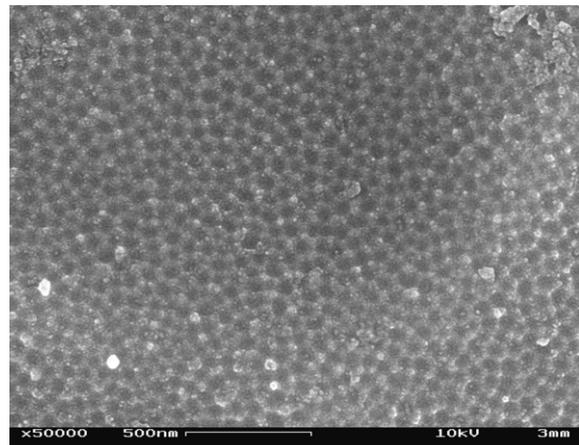
Die oben gezeigten REM-Aufnahmen dienen der Illustration des Begriffs „Abdrücke der Porenböden“; zur Bestimmung der Zellkonstante werden selbstverständlich die entsprechenden Aufsichten senkrecht auf die Oberfläche verwendet. Jedoch lässt auch Abbildung 22 schon erkennen, dass es schwer fällt, bei einem ungeordneten Porensystem eine „Zellkonstante“ anzugeben. Aufgrund der fehlenden Ordnung gibt es keine Elementarzelle im eigentlichen Sinne und somit auch keine Zellkonstante. Nichtsdestotrotz kann der durchschnittliche Abstand der Porenmittelpunkte ermittelt werden (entweder durch direktes Ausmessen oder durch Berechnung über die Porendichte). Daher wird im Folgenden – um nicht fälschlicherweise den Eindruck des Vorliegens einer Periodizität zu erwecken – der Begriff „Porenabstand“ verwendet. Diese Größe entspricht aber exakt der „Zellkonstante“ bei geordneten Porensystemen. Somit handelt es sich nur um ein begriffliches Problem.

Es ist literaturbekannt, dass der Porenabstand einzig und allein von der Spannung abhängt. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit dies auch auf die in dieser Arbeit behandelten Systeme zutrifft. Des Weiteren soll bestimmt werden, wo die Grenzen liegen. In der Literatur wird für Oxalsäure ein Porenabstand von ca. 100 nm angegeben. Entfällt jedoch die Zielsetzung eines hoch geordneten Porensystems, ist dieser Bereich möglicherweise wesentlich breiter. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit anstelle der sonst üblichen 40 bis 50 Volt Spannungen von 20 bis 80 Volt (in wenigen speziellen Versuchen sogar bis 400 Volt) verwendet.

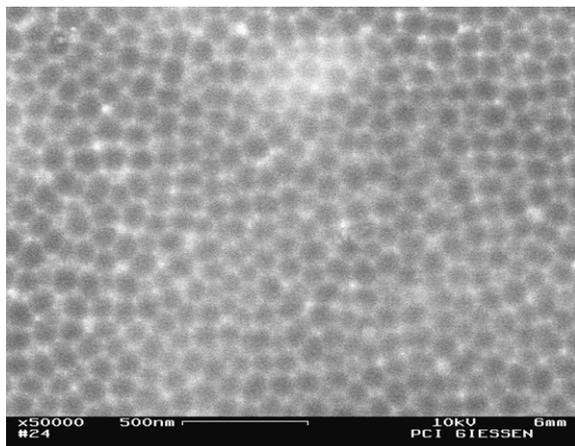
Die elektrochemischen Bedingungen dieser Versuchsreihe sowie die ermittelten Porenabstände sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die der Auswertung zugrunde liegenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt Abbildung 23; in Abbildung 24 ist die Abhängigkeit des Porenabstands von der Spannung grafisch dargestellt.



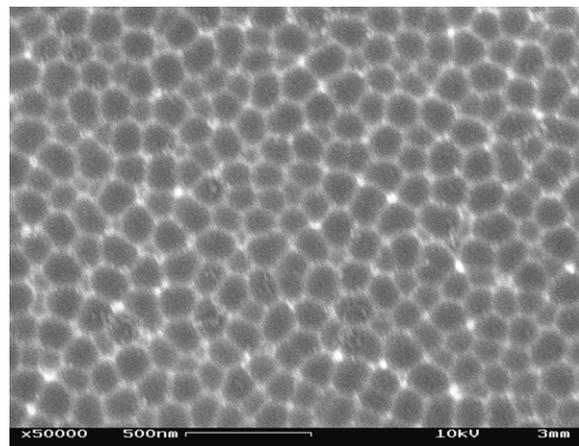
(a) O4-10-18-20 (20 Volt)



(b) O4-10-18-30 (30 Volt)



(c) O4-10-18-40 (40 Volt)

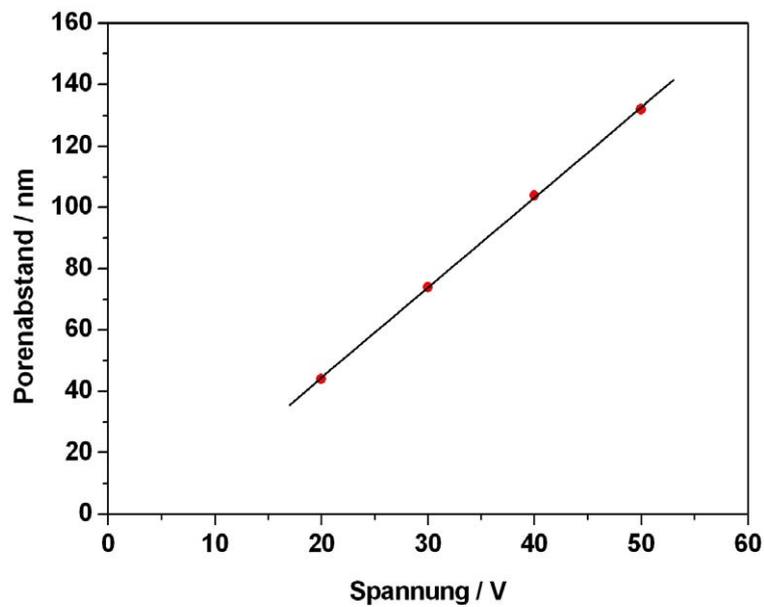


(d) O4-10-18-50 (50 Volt)

**Abbildung 23:** REM-Aufnahmen der Abdrücke der Porenböden verschiedener Anodic Alumina-Proben, die bei unterschiedlichen Spannungen, aber unter ansonsten identischen Bedingungen synthetisiert wurden. Zum besseren Vergleich sind alle Bilder in derselben Vergrößerung dargestellt.

**Tabelle 3:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porenabstände der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porenabstands von der Spannung.

Probenbez.	Elektrolyt	Temperatur / °C	Dauer / h	Spannung / V	Porenabstand / nm
O4-10-18-20	Oxalsäure 4%	10	18	20	44
O4-10-18-30	Oxalsäure 4%	10	18	30	74
O4-10-18-40	Oxalsäure 4%	10	18	40	104
O4-10-18-50	Oxalsäure 4%	10	18	50	132

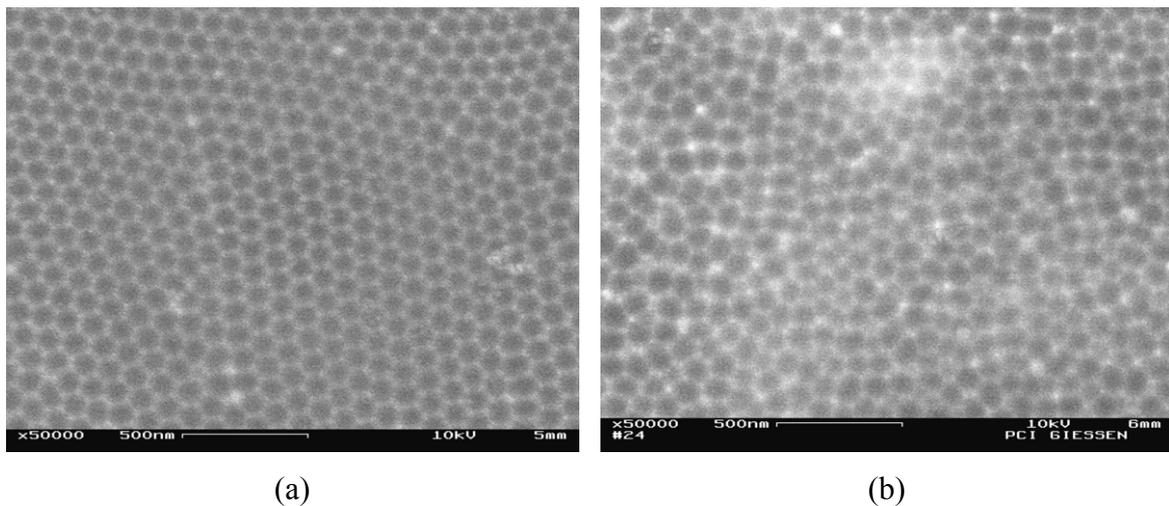


**Abbildung 24:** Porenabstände verschiedener Anodic Alumina-Proben in Abhängigkeit von der Spannung.

Es ist zu erkennen, dass – im Einklang mit den für geordnete Porensysteme bekannten Ergebnissen – der Porenabstand linear von der Spannung abhängt.

Zu Vergleichszwecken wurde ein Teil dieser Versuchsreihe auch mit hochreinem Aluminium durchgeführt. Abbildung 25 zeigt eine dieser Proben im direkten Vergleich mit einer AlMn1-Probe, die unter identischen Bedingungen hergestellt wurde.

Der Vergleich zeigt zum einen, dass der Porenabstand annähernd identisch ist, lässt zum anderen aber die Unterschiede im Ordnungsgrad deutlich werden. Auch wenn die Abbildung 25a noch nicht das Optimum darstellt, so sind doch Domänen mit einer ausgeprägten hexagonalen Ordnung deutlich sichtbar.



**Abbildung 25:** REM-Aufnahmen der Abdrücke der Porenböden verschiedener Anodic Alumina-Proben, die sich ausschließlich in der Zusammensetzung der Legierung unterscheiden: (a) Aluminium der Reinheit 99,999 % und (b) Legierung AlMn1. Identische Versuchsparameter: Anodisation in Oxalsäure 4 %, 10 °C, 18 Stunden, 40 Volt; Lösen der Oxidschicht mittels Chromtrioxid-Phosphorsäure-Gemisch. Zum besseren Vergleich sind die Bilder in derselben Vergrößerung dargestellt.

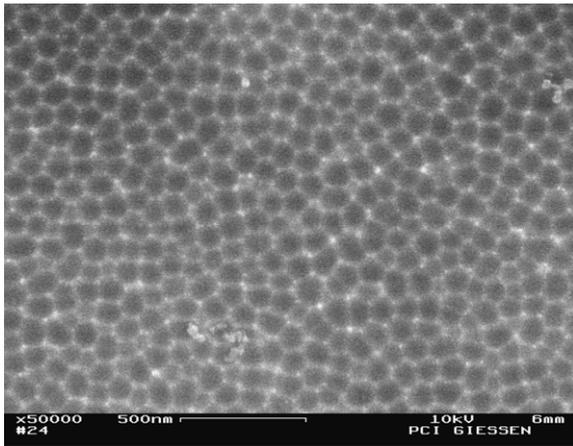
### 5.2.2 Abhängigkeit des Porenabstands von der Temperatur

In Anbetracht des Bildungsmechanismus von Anodic Alumina ist anzunehmen, dass die Temperatur keinen Einfluss auf den Porenabstand hat. In der Literatur wird ebenfalls nicht von einem Einfluss der Temperatur auf den Porenabstand berichtet, allerdings auch nicht explizit ausgeschlossen. Die auf dem Gebiet des Anodic Alumina publizierten Arbeiten haben in der Regel das Ziel, ein möglichst perfekt geordnetes Porensystem zu erzeugen, weswegen ohnehin bei Temperaturen nur knapp über dem Schmelzpunkt der Elektrolytlösung gearbeitet wird. In der vorliegenden Arbeit hingegen wurde bei Temperaturen bis 30 °C gearbeitet, sodass ein Temperatureinfluss nicht von vorneherein ausgeschlossen werden kann.

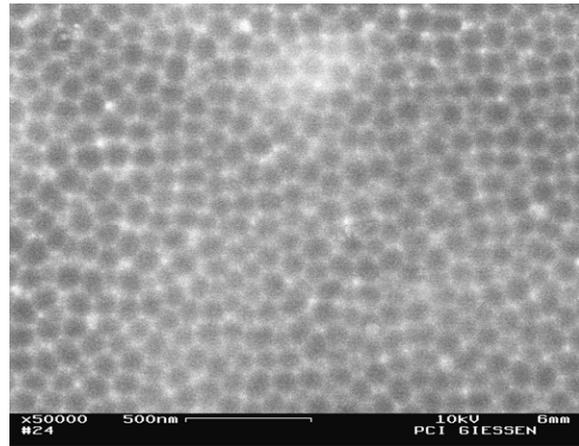
Um dies zu untersuchen, wurde bei ausgewählten Proben, deren Versuchsparameter sich ausschließlich in der Temperatur unterschieden, der Porenabstand bestimmt. Dies erfolgte wiederum durch Auflösen der Oxidschicht und anschließende rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Abdrücke der Porenböden. Die elektrochemischen Bedingungen dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Abbildung 26 zeigt die dazugehörigen REM-Aufnahmen.

**Tabelle 4:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porenabstände der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porenabstands von der Temperatur.

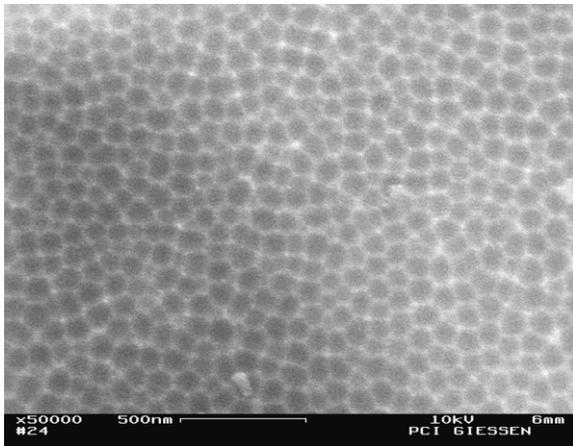
Probenbez.	Elektrolyt	Temperatur / °C	Dauer / h	Spannung / V	Porenabstand / nm
O4-0-18-40	Oxalsäure 4%	0	18	40	105
O4-10-18-40	Oxalsäure 4%	10	18	40	104
O4-20-18-40	Oxalsäure 4%	20	18	40	104
O4-30-18-40	Oxalsäure 4%	30	18	40	105



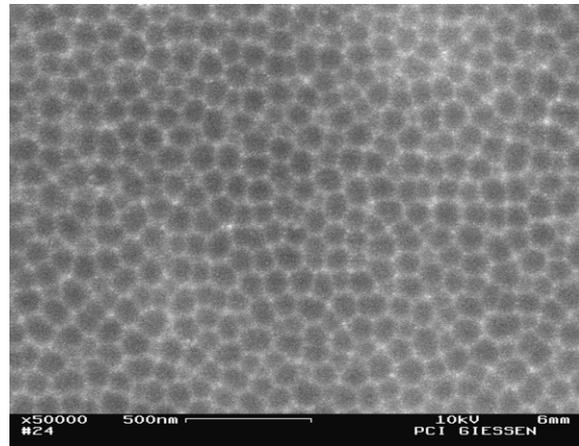
(a) O4-0-18-40 (0 °C)



(b) O4-10-18-40 (10 °C)



(c) O4-20-18-40 (20 °C)



(d) O4-30-18-40 (30 °C)

**Abbildung 26:** REM-Aufnahmen der Abdrücke der Porenböden verschiedener Anodic Alumina-Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen, aber unter ansonsten identischen Bedingungen synthetisiert wurden. Zum besseren Vergleich sind alle Bilder in derselben Vergrößerung dargestellt.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass im Bereich von 0 °C bis 30 °C keine Abhängigkeit des Porenabstands von der Temperatur existiert, was durchaus den Erwartungen entspricht.

Im Übrigen fällt auf, dass die Temperatur bei den hier untersuchten Proben keinen Einfluss auf den Ordnungsgrad hat. Zur Herstellung eines hoch geordneten Porensystems ist, wie früher bereits dargelegt, eine möglichst tiefe Temperatur notwendig. Da aber unter den in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen ein geordnetes Porensystem allerdings von

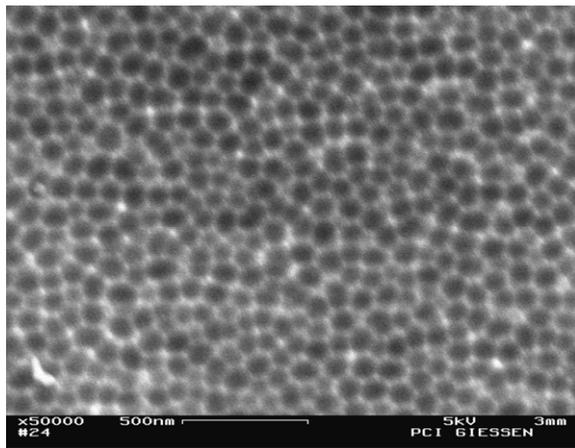
vornherein schon ausgeschlossen ist (Legierung, Vorbehandlung etc.), bewirkt eine höhere Temperatur auch keine Verschlechterung der Ordnung mehr. Dies hat zur Folge, dass der Verwendung hoher Temperaturen unter der gegebenen Zielsetzung nichts entgegensteht.

### 5.2.3 Abhängigkeit des Porenabstands von der Elektrolysedauer

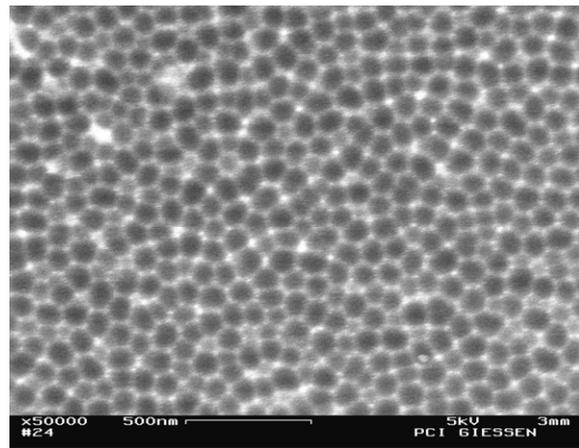
In dieser Versuchsreihe wurde ein möglicher Einfluss der Elektrolysedauer auf den Porenabstand untersucht. Hierbei ist zu betonen, dass es bei diesen Untersuchungen grundsätzlich um Elektrolysedauern geht, bei denen sich der Gleichgewichtsporenabstand bereits eingestellt hat. Die Tatsache, dass sich ganz zu Beginn der Elektrolyse noch nicht der endgültige Porenabstand eingestellt hat, ist bekannt und soll nicht Gegenstand dieses Kapitels sein.

Untersuchungen zu diesem Thema mögen auf den ersten Blick überflüssig erscheinen, da eine Abhängigkeit des Porenabstands von der Elektrolysedauer jeglicher Theorie widersprechen würde. Allerdings wird später gezeigt werden, dass die Elektrolysedauer einen Einfluss auf den *Porendurchmesser* haben kann, was ebenfalls nicht mit den herrschenden Modellvorstellungen in Einklang zu bringen ist. Vor diesem Hintergrund ist es durchaus sinnvoll, zunächst einen Einfluss auf den *Porenabstand* auszuschließen.

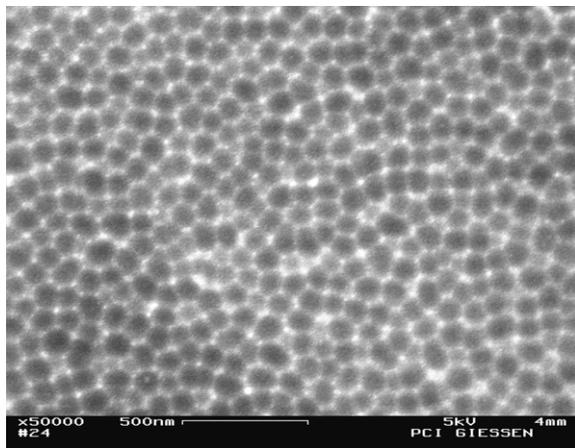
Hierzu wurden bei ansonsten identischen Versuchsparametern Proben hergestellt, deren Elektrolysedauern im Bereich von 4 bis 66 Stunden lagen (siehe Tabelle 5). Zur Auswertung kommen auch hier wieder rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Abdrücke der Porenböden (Abbildung 27).



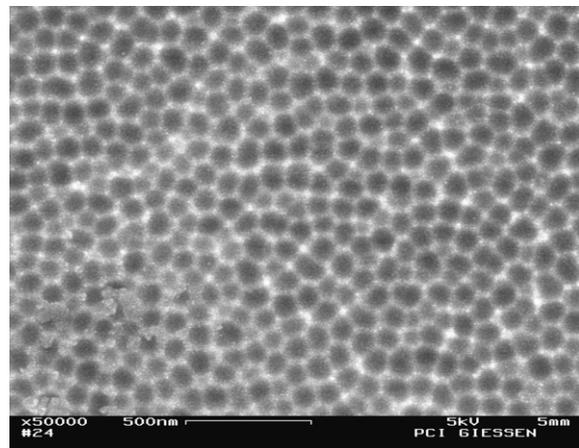
(a) O4-10-4-40 (4 h)



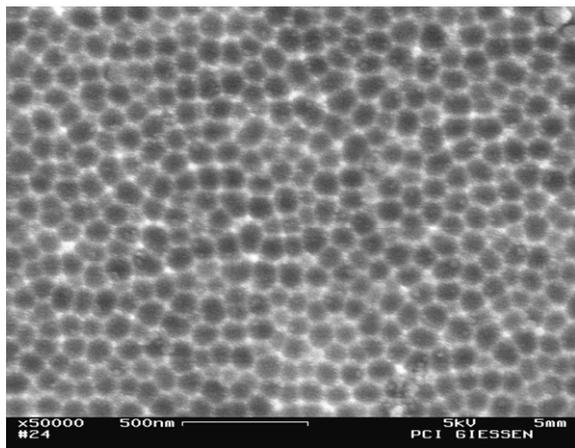
(b) O4-10-8-40 (8 h)



(c) O4-10-16-40 (16 h)



(d) O4-10-20-40 (20 h)



(e) O4-10-66-40 (66 h)

**Abbildung 27:** REM-Aufnahmen der Abdrücke der Porenböden verschiedener Anodischer Alumina-Proben, die mit unterschiedlichen Elektrolysedauern, aber unter ansonsten identischen Bedingungen synthetisiert wurden. Zum besseren Vergleich sind alle Bilder in derselben Vergrößerung dargestellt.

**Tabelle 5:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porenabstände der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porenabstands von der Elektrolysedauer.

Probenbez.	Elektrolyt	Temperatur / °C	Dauer / h	Spannung / V	Porenabstand / nm
O4-10-4-40	Oxalsäure 4%	10	4	40	103
O4-10-8-40	Oxalsäure 4%	10	8	40	104
O4-10-16-40	Oxalsäure 4%	10	16	40	104
O4-10-20-40	Oxalsäure 4%	10	20	40	105
O4-10-66-40	Oxalsäure 4%	10	66	40	104

Es ist klar zu erkennen, dass keine Abhängigkeit des Porenabstands von der Elektrolysedauer existiert.

### 5.3 Anodisation von Aluminium-Legierungen: Einflüsse auf den Porendurchmesser

#### 5.3.1 Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung

Zur Bestimmung der Porendurchmesser wurde als Routine-Methode die Quecksilber- Porosimetrie herangezogen. Im Folgenden werden daher grundsätzlich die hiermit bestimmten Druck-Volumen-Kurven sowie die daraus berechneten Porendurchmesser- Verteilungen gezeigt. Die in der Tabelle angegebenen Porendurchmesser stellen jeweils das Maximum der Porendurchmesser-Verteilung (englisch „mode“) dar. Die Verteilungen könnten stattdessen auch auf das arithmetische Mittel („mean“) oder den d50-Wert („median“) komprimiert werden; diese Angaben sind jedoch im vorliegenden Fall weniger sinnvoll.

Außer den Maxima der Porendurchmesserverteilungen sind auch die jeweiligen Porenvolumina angegeben. Hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass es sich bei den angegebenen Werten nicht um das spezifische Porenvolumen des porösen Oxids handelt, sondern um das der gesamten Probe. Dies liegt darin begründet, dass in die Berechnung des spezifischen Porenvolumens zwangsläufig die Masse der gesamten Probe (das heißt die Summe der Massen von Aluminiumoxid und metallischem Aluminium) eingeht. Die Masse des unter der Oxidschicht liegenden Aluminium-Metalls wird mit eingerechnet, obwohl es keinen Beitrag zur Porosität liefert. Somit erscheinen die angegebenen Werte als viel zu niedrig, wenn sie fälschlicherweise als spezifisches Porenvolumen der Oxidschicht interpretiert werden.

Theoretisch könnte man zwar die Masse des metallischen Aluminiums herausrechnen, jedoch ist diese nicht genau bekannt. Denn es ist nicht ohne Weiteres bestimmbar, wie viel des vor der Anodisation vorhandenen Metalls umgesetzt wurde. Der naheliegende Weg, über eine Messung der Oxid-Schichtdicke die Schichtdicke des verbliebenen Metalls zu ermitteln, ist nicht anwendbar, da aufgrund der Rücklösung durch den Elektrolyten die Summe der Schichtdicken von Oxid und Metall nicht der ursprünglichen Dicke des Metalls entspricht.

Eine Alternative wäre der experimentelle Weg, die Proben mit einer Mischung aus Phosphorsäure und Chromtrioxid zu behandeln (entsprechend dem in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten Verfahren, um die Abdrücke der Porenböden freizulegen). Bekanntermaßen wird hierbei die Oxidschicht vollständig aufgelöst, das Metall jedoch nicht angegriffen. Aus der Differenz der Probenmassen vor und nach der Behandlung könnten dann die Anteile des Metalls und des Oxids bestimmt werden und das spezifische Porenvolumen entsprechend korrigiert werden.

Hierauf wurde jedoch verzichtet, da die Masse des Metalls in Relation zur Masse der Oxidschicht sehr groß ist, sodass dessen Anteil an der Gesamtmasse als annähernd konstant angesehen werden kann, wenn Proben verglichen werden, die unter ähnlichen Bedingungen hergestellt wurden.

Dies hat zur Folge, dass man die angegebenen Werte für die Porenvolumina zwar sehr gut vergleichen kann, sie jedoch *nicht* als *absolute* Werte für das „spezifische Porenvolumen des Aluminiumoxids“ interpretieren darf, sondern eben als spezifische Porenvolumen der *gesamten* Probe – bestehend aus Oxidschicht und Metall.

Im Laufe dieses Kapitels wird gezeigt werden, dass der Porendurchmesser – im Gegensatz zum Porenabstand – außer von der Spannung unter anderem auch vom verwendeten Elektrolyten und dessen Temperatur abhängt. Daher wird im Folgenden die Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung für die unterschiedlichen Elektrolyte bei jeweils verschiedenen Temperaturen zunächst getrennt voneinander dargestellt. Hierdurch soll zunächst die reine Spannungsabhängigkeit gezeigt werden. Da diese nun folgenden Versuchsreihen untereinander sehr ähnlich sind und demselben Trend folgen, wird zunächst darauf verzichtet, sie an dieser Stelle erschöpfend einzeln zu diskutieren, soweit sie keine Besonderheiten aufweisen. Interessant ist in erster Linie der *Vergleich* der Versuchsreihen untereinander, der in Kapitel 5.3.2 ausführlich erfolgen wird.

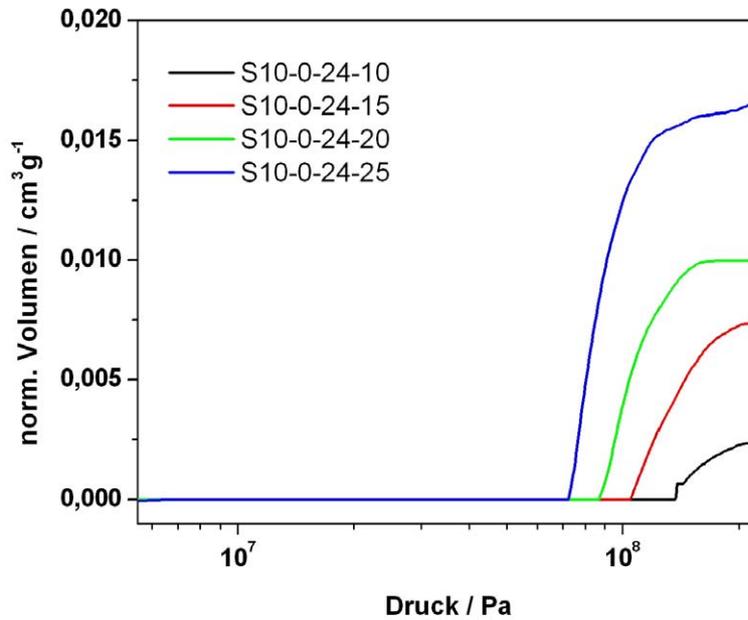
### 5.3.1.1 Schwefelsäure, 0 °C

Eine repräsentative Auswahl der mit 10-gewichtsprozentiger Schwefelsäure als Elektrolyt bei einer Temperatur von 0 °C durchgeführten Versuche ist einschließlich der zugrundeliegenden elektrochemischen Bedingungen sowie der resultierenden Porendurchmesser in Tabelle 6 zusammengefasst.

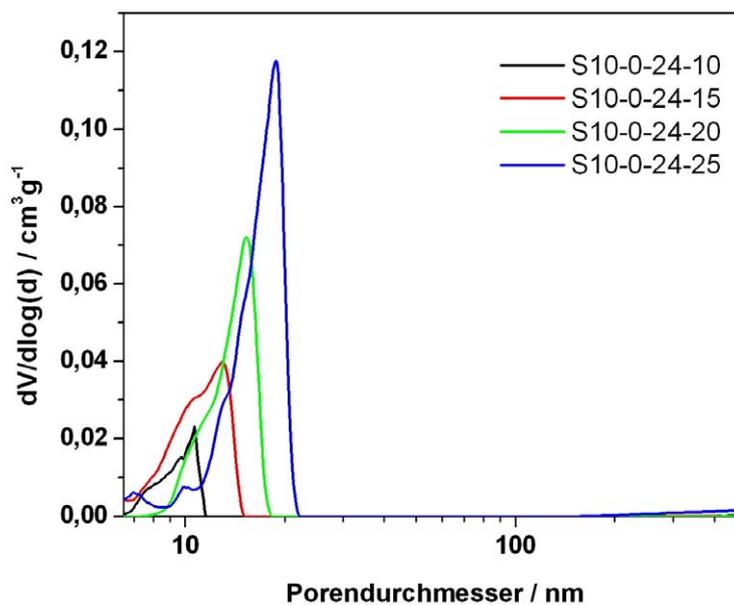
**Tabelle 6:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung (Schwefelsäure, 0 °C).

Probenbez.	Temp. / °C	Dauer / h	Spannung / V	P.-Durchm. / nm	P.-Volumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
S10-0-24-10	0	24	10	10,6	0,0023
S10-0-24-15	0	24	15	12,9	0,0075
S10-0-24-20	0	24	20	15,2	0,0100
S10-0-24-25	0	24	25	18,7	0,0166

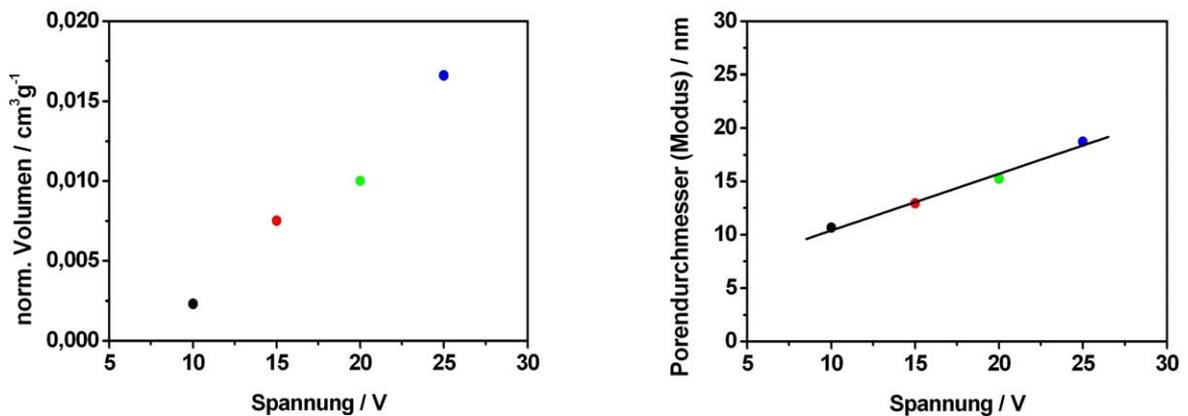
Abbildung 28 und Abbildung 29 zeigen die Ergebnisse der Quecksilber-Porosimetrie dieser Proben. In Abbildung 30 sind die daraus erhaltenen Porenvolumina sowie die Maxima der Porendurchmesserverteilungen (Modi) jeweils gegen die Spannung aufgetragen.



**Abbildung 28:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) der in Tabelle 6 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 29:** Porengrößenverteilungen der in Tabelle 6 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 30:** Abhängigkeit des Porenvolumens (links) und des Porendurchmessers (rechts) von der Spannung (Schwefelsäure, 0 °C).

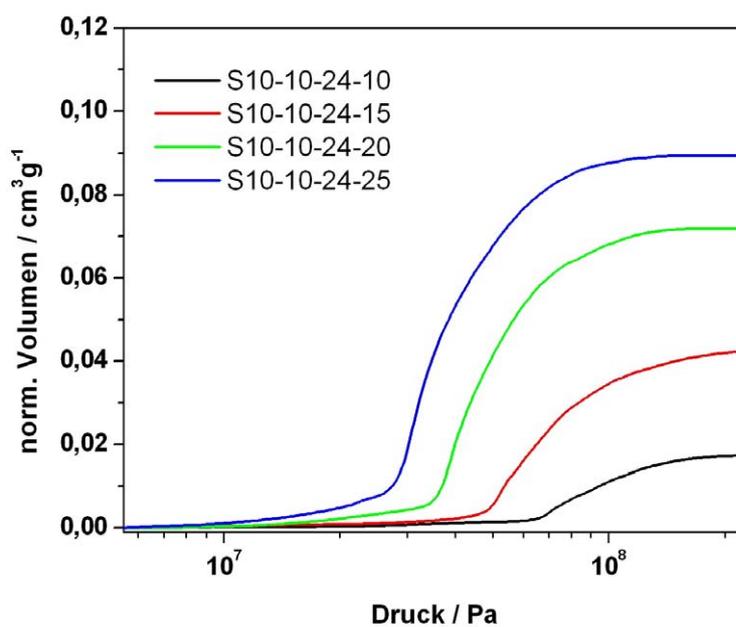
Es ist ersichtlich, dass der Porendurchmesser linear von der Spannung abhängt, soweit alle anderen elektrochemischen Parameter identisch sind. Aufgrund von weiteren Experimenten, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt sind, ist bekannt, dass – zumindest innerhalb des untersuchten Spannungsbereichs – eine Interpolation beliebig möglich ist. Somit kann die Abbildung 30 rechts (bzw. deren reziproke Auftragung) dazu verwendet werden, ganz gezielt und reproduzierbar bestimmte Porendurchmesser einzustellen.

### 5.3.1.2 Schwefelsäure, 10 °C

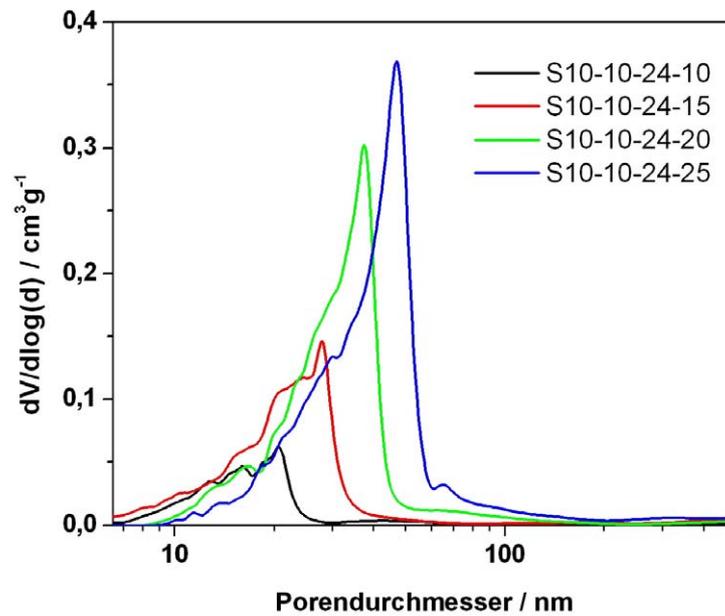
Die obigen Versuche wurden auch bei einer Temperatur von 10 °C durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sowie die Messergebnisse sind in Tabelle 7 sowie in Abbildung 31, Abbildung 32 und Abbildung 33 dargestellt:

**Tabelle 7:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung (Schwefelsäure, 10 °C).

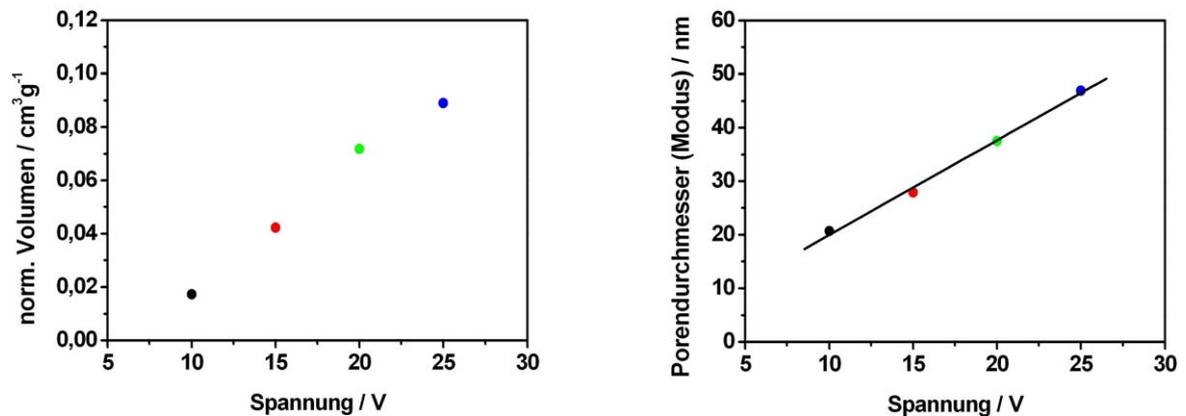
Probenbez.	Temp. / °C	Dauer / h	Spannung / V	P.-Durchm. / nm	P.-Volumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
S10-10-24-10	10	24	10	20,6	0,0172
S10-10-24-15	10	24	15	27,9	0,0422
S10-10-24-20	10	24	20	37,5	0,0718
S10-10-24-25	10	24	25	46,9	0,0890



**Abbildung 31:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) der in Tabelle 7 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 32:** Porengrößenverteilungen der in Tabelle 7 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 33:** Abhängigkeit des Porenvolumens (links) und des Porendurchmessers (rechts) von der Spannung (Schwefelsäure, 10 °C).

Genau wie zuvor für eine Temperatur von 0 °C gezeigt wurde, ist auch bei 10 °C die lineare Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung offensichtlich.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass man auch unter den hier untersuchten Bedingungen poröse Oxidschichten mit einem definierten Porendurchmesser erhält. Es ist also keineswegs grundsätzlich notwendig, bei Temperaturen knapp über dem Schmelzpunkt und bei einer Spannung von 25 Volt zu arbeiten, sofern auf einen hohen Ordnungsgrad verzichtet werden kann.

### 5.3.1.3 Oxalsäure, 0 °C

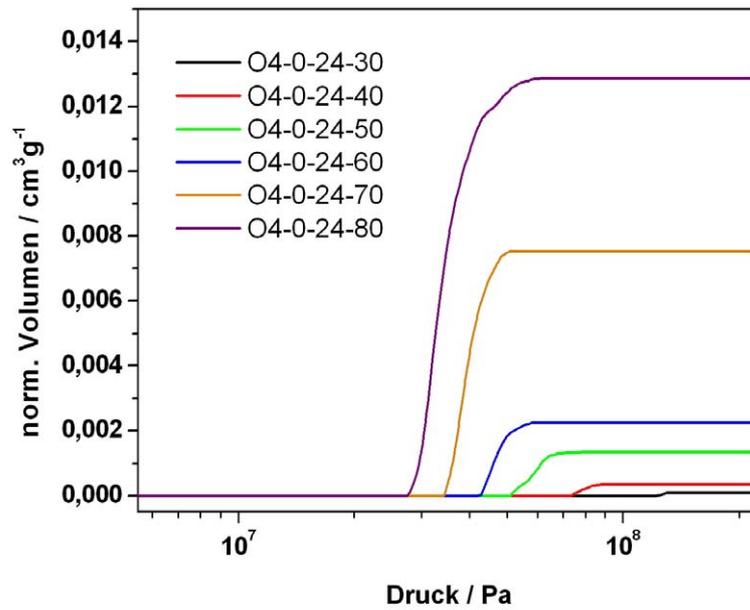
Als Elektrolyt für den „mittleren“ Porenweitenbereich (bezüglich dieser groben Einteilung siehe Ausführungen in der Einleitung dieser Arbeit), werden in der Regel wässrige Oxalsäure-Lösungen verwendet. Bei den hier gezeigten Beispielen wurde eine 4-gewichtsprozentige Lösung (bezogen auf das Dihydrat) eingesetzt, was eine für die Anodic Alumina-Synthese übliche Konzentration darstellt. Außergewöhnlich ist jedoch, dass Verfahren bei höheren Temperaturen (das heißt höher als 0 bis 5 °C) durchzuführen. Es wurde bei Temperaturen von 0 °C, 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C und 30 °C gearbeitet.

Die mit Oxalsäure als Elektrolyt bei einer Temperatur von 0 °C durchgeführten Versuche sind einschließlich der erzielten Porendurchmesser und Porenvolumina in Tabelle 8 zusammengefasst.

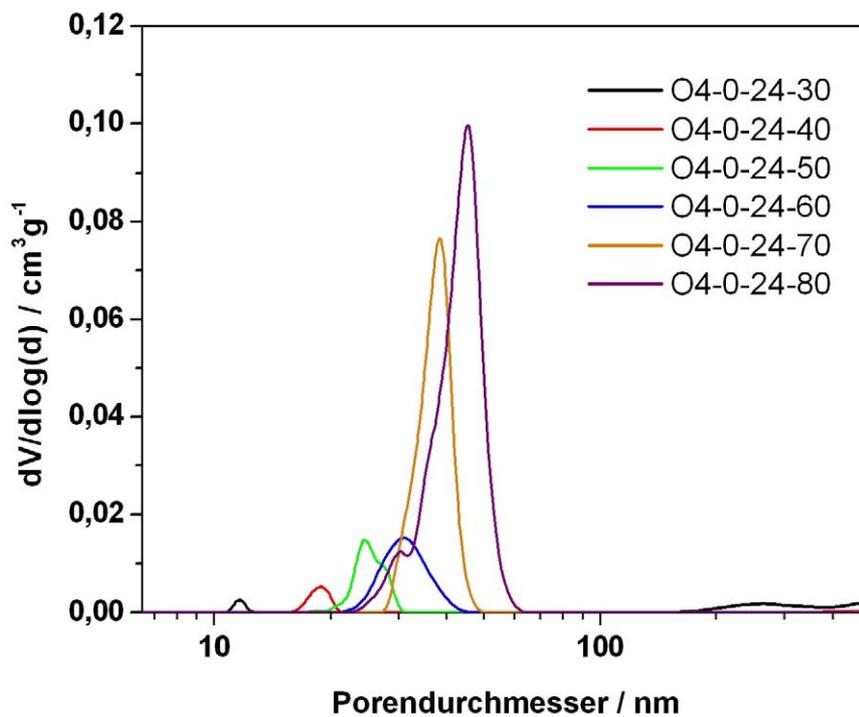
**Tabelle 8:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser und Porenvolumina der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung (Oxalsäure, 0 °C).

Probenbez.	Temp. / °C	Dauer / h	Spannung / V	P.-Durchm. / nm	P.-Volumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
O4-0-24-30	0	24	30	11,6	0,0001
O4-0-24-40	0	24	40	18,9	0,0004
O4-0-24-50	0	24	50	24,4	0,0014
O4-0-24-60	0	24	60	31,0	0,0022
O4-0-24-70	0	24	70	38,5	0,0075
O4-0-24-80	0	24	80	45,3	0,0129

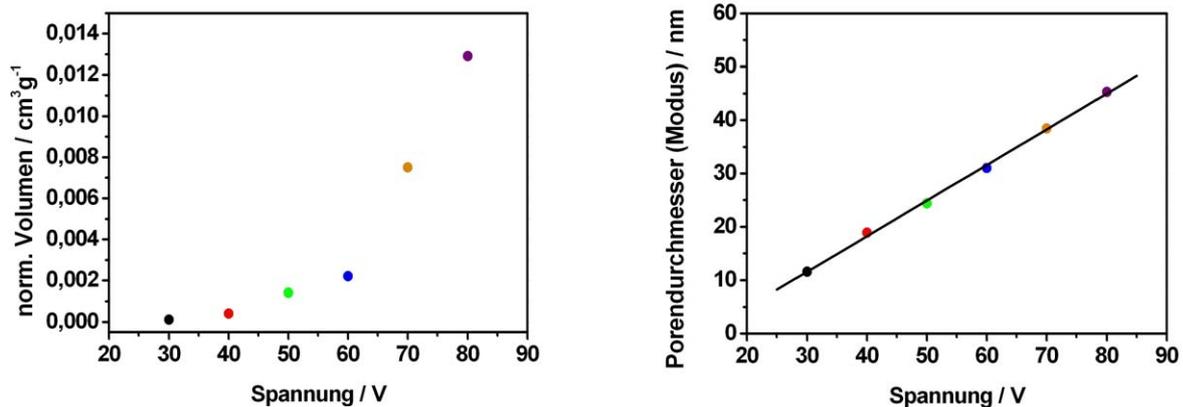
Abbildung 34 und Abbildung 35 zeigen die Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie dieser Proben. In Abbildung 36 sind die daraus erhaltenen Porenvolumina sowie die Maxima der Porendurchmesserverteilungen (Modi) jeweils gegen die Spannung aufgetragen.



**Abbildung 34:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) der in Tabelle 8 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 35:** Porengrößenverteilungen der in Tabelle 8 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 36:** Abhängigkeit des Porenvolumens (links) und des Porendurchmessers (rechts) von der Spannung (Oxalsäure, 0 °C).

Abbildung 34, Abbildung 35 und Abbildung 36 ist zunächst grundsätzlich zu entnehmen, dass im untersuchten Spannungsbereich von 30 bis 80 Volt poröse Oxidschichten entstehen. Wenn kein Wert auf perfekt geordnete Porensysteme gelegt wird, sondern es primär darauf ankommt, Porensysteme mit definierter Porendichte und definiertem Porendurchmesser – egal in welcher Anordnung – herzustellen, ist das Spannungsfenster also weitaus größer als bei geordneten Porensystemen. Im letztgenannten Fall ist man auf eine Spannung von 40 Volt (und den dadurch festgelegten Porenabstand!) festgelegt, während bei Verzicht auf einen hohen Ordnungsgrad die Spannung und somit der Porenabstand und -durchmesser wesentlich beliebiger gewählt werden kann.

Des Weiteren wird anhand der Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie deutlich, dass – wie auch schon für Schwefelsäure als Elektrolyt dargestellt – der Porendurchmesser linear von der Spannung abhängt, soweit alle anderen elektrochemischen Parameter identisch sind. Aufgrund von weiteren Experimenten, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt sind, ist bekannt, dass auch im Fall der Oxalsäure – zumindest innerhalb des untersuchten Spannungsbereichs – eine Interpolation beliebig möglich ist. Somit kann die Abbildung 36 rechts (bzw. deren reziproke Auftragung) dazu verwendet werden, ganz gezielt und reproduzierbar bestimmte Porendurchmesser einzustellen.

Bei einem Vergleich der Porenvolumina fällt auf, dass oberhalb einer bestimmten Spannung, die zwischen 60 und 70 Volt liegt, das Porenvolumen unverhältnismäßig stark ansteigt – wohingegen sich der Porendurchmesser, wie soeben dargelegt, erwartungs-

gemäß entwickelt. Dies ist dadurch zu erklären, dass oberhalb dieser Spannung die Geschwindigkeit des Schichtwachstums überproportional erhöht ist, woraus eine überverhältnismäßig erhöhte Schichtdicke und somit ein erhöhtes Porenvolumen resultiert.

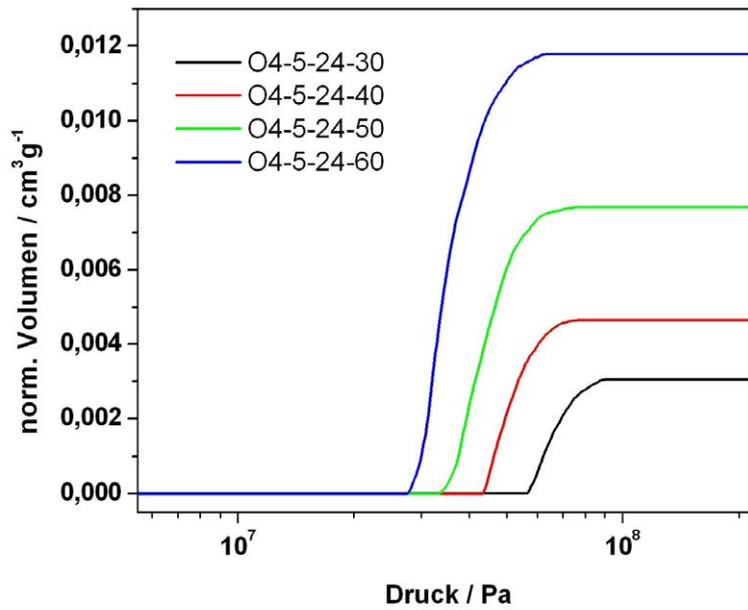
### 5.3.1.4 Oxalsäure, 5 °C

Die mit Oxalsäure als Elektrolyt bei einer Temperatur von 5 °C durchgeführten Versuche sind einschließlich der erzielten Porendurchmesser und Porenvolumina in Tabelle 9 zusammengefasst.

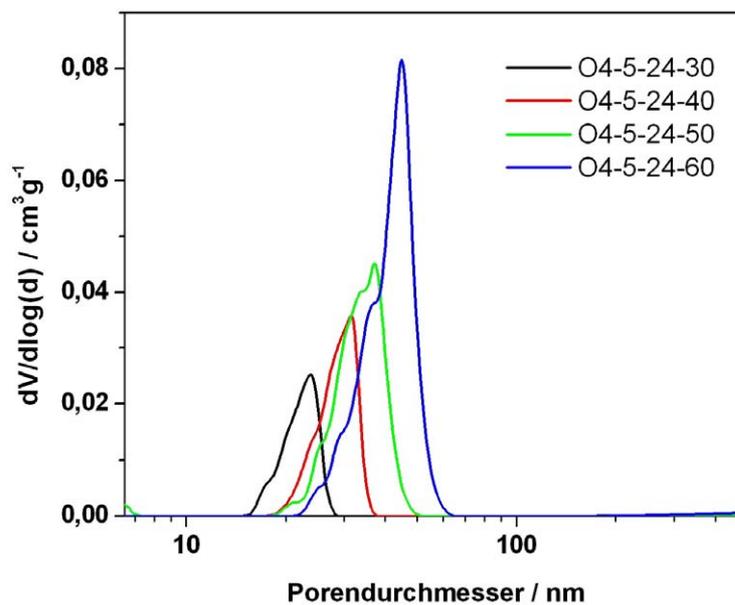
Abbildung 37 und Abbildung 38 zeigen die Ergebnisse der Quecksilber- porosimetrie dieser Proben. In Abbildung 39 sind die daraus erhaltenen Porenvolumina sowie die Maxima der Porendurchmesserverteilungen (Modi) jeweils gegen die Spannung aufgetragen.

**Tabelle 9:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser und Porenvolumina der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung (Oxalsäure, 5 °C).

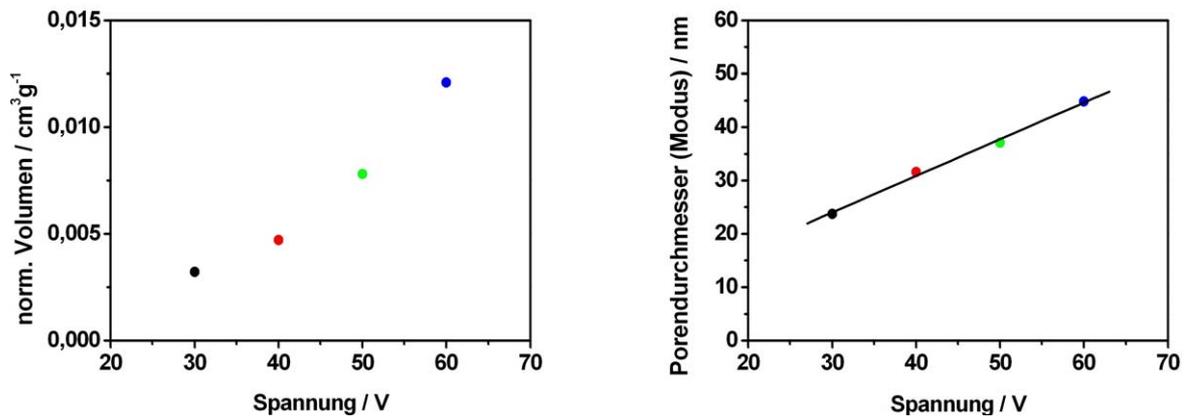
Probenbez.	Temp. / °C	Dauer / h	Spannung / V	P.-Durchm. / nm	P.-Volumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
O4-5-24-30	5	24	30	23,7	0,0032
O4-5-24-40	5	24	40	31,6	0,0047
O4-5-24-50	5	24	50	37,1	0,0078
O4-5-24-60	5	24	60	44,8	0,0121



**Abbildung 37:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) der in Tabelle 9 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 38:** Porengrößenverteilungen der in Tabelle 9 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 39:** Abhängigkeit des Porenvolumens (links) und des Porendurchmessers (rechts) von der Spannung (Oxalsäure, 5 °C).

Es ist offensichtlich, dass auch bei einer Temperatur von 5 °C eine hervorragend lineare Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung besteht. Es gilt ebenfalls das im letzten Abschnitt Gesagte über die Möglichkeit der Interpolation und die Verwendung als „Kalibriergeraden“ zur gezielten Einstellung des Porendurchmessers.

Die Verschiebung der Ausgleichsgeraden zu höheren Porendurchmessern hin (verglichen mit 0 °C) wird im Kapitel über die Temperaturabhängigkeit diskutiert werden.

Des Weiteren ist auffällig, dass sich bei den Elektrolysen bei 5 °C deutlich höhere Porenvolumina als bei 0°C ergeben. Dies liegt in der höheren Schichtbildungsgeschwindigkeit und der daraus resultierenden höheren Schichtdicke begründet.

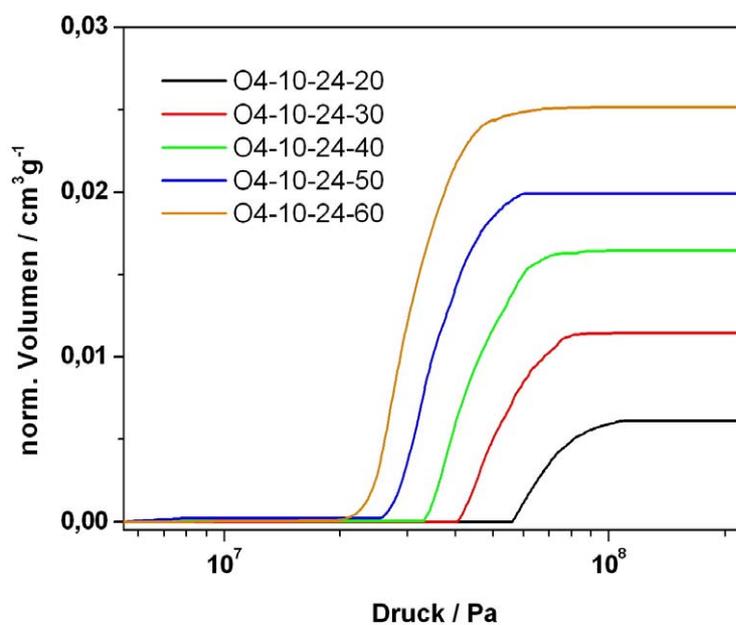
### 5.3.1.5 Oxalsäure, 10 °C

Die im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Experimente wurden auch bei einer Temperatur von 10 °C durchgeführt. Diese Versuche sind einschließlich der erzielten Porendurchmesser und Porenvolumina in Tabelle 10 zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser und Porenvolumina der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung (Oxalsäure, 10 °C).

Probenbez.	Temp. / °C	Dauer / h	Spannung / V	P.-Durchm. / nm	P.-Volumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
O4-10-24-20	10	24	20	24,0	0,0061
O4-10-24-30	10	24	30	31,6	0,0115
O4-10-24-40	10	24	40	38,7	0,0164
O4-10-24-50	10	24	50	45,3	0,0197
O4-10-24-60	10	24	60	53,6	0,0251

Abbildung 40 und Abbildung 41 stellen die Ergebnisse der Quecksilber- porosimetrie, Abbildung 42 deren Auswertung hinsichtlich der Abhängigkeit von der Spannung grafisch dar.



**Abbildung 40:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) der in Tabelle 10 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.

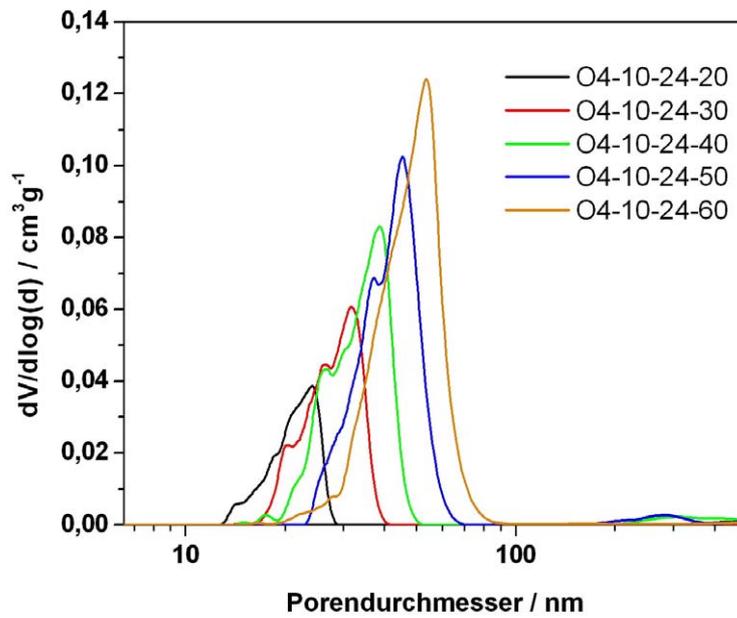


Abbildung 41: Porengrößenverteilungen der in Tabelle 10 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.

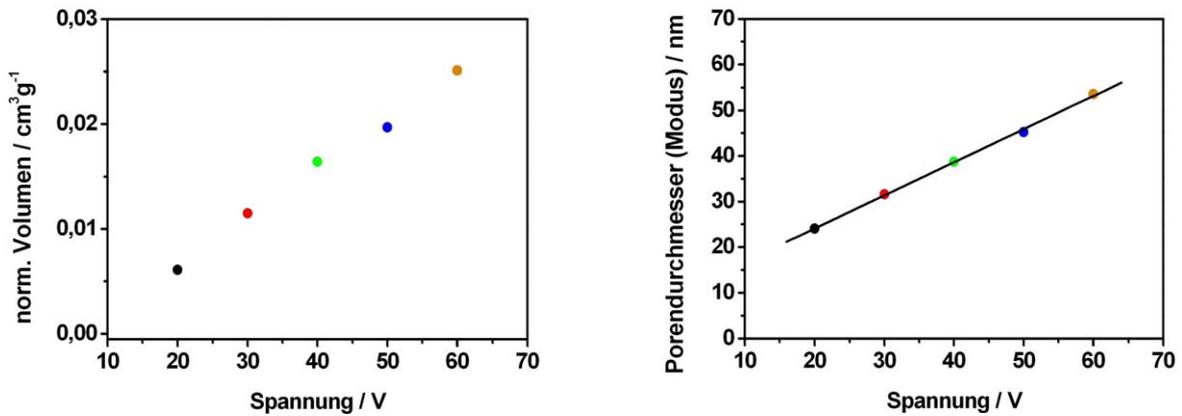


Abbildung 42: Abhängigkeit des Porenvolumens (links) und des Porendurchmessers (rechts) von der Spannung (Oxalsäure, 10 °C).

Es ist offensichtlich, dass auch bei einer Temperatur von 10 °C eine hervorragend lineare Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung besteht. Es gilt ebenfalls das zuvor Gesagte über die Möglichkeit der Interpolation und die Verwendung als „Kalibriergeraden“ zur gezielten Einstellung des Porendurchmessers.

Die Verschiebung der Ausgleichsgeraden zu höheren Porendurchmessern hin (verglichen mit 0 °C bzw. 5 °C) wird wiederum im Kapitel über die Temperaturabhängigkeit diskutiert werden.

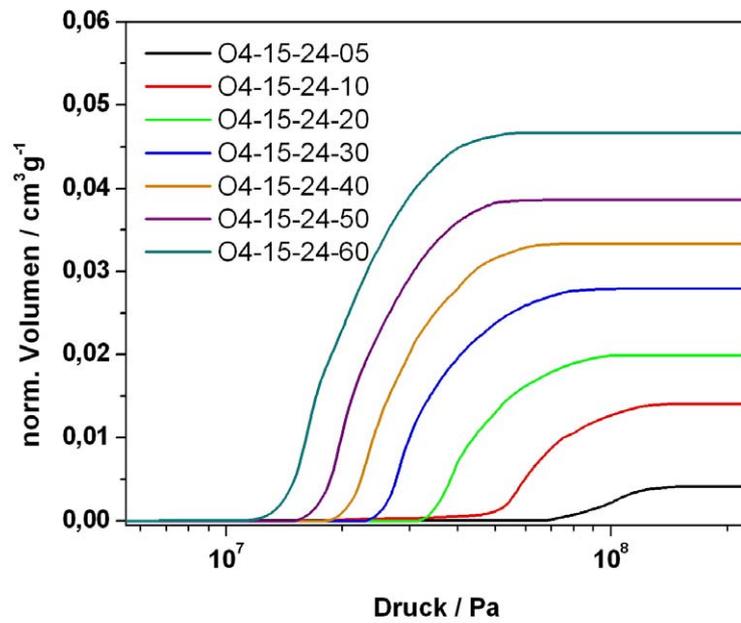
Erwartungsgemäß sind in dieser Versuchsreihe auch deutlich höhere Porenvolumina als bei den tieferen Temperaturen zu verzeichnen.

### 5.3.1.6 Oxalsäure, 15 °C

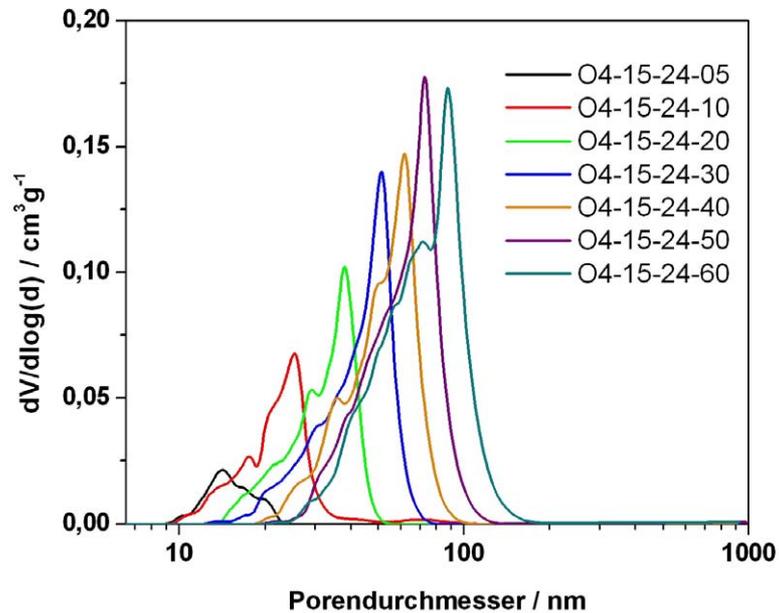
Die bei einer Temperatur von 15 °C durchgeführten Versuche sind einschließlich der erzielten Porendurchmesser und Porenvolumina in Tabelle 11 zusammengefasst. Abbildung 43 und Abbildung 44 stellen die Ergebnisse der Quecksilber- porosimetrie, Abbildung 45 deren Auswertung hinsichtlich der Abhängigkeit von der Spannung grafisch dar.

**Tabelle 11:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser und Porenvolumina der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung (Oxalsäure, 15 °C).

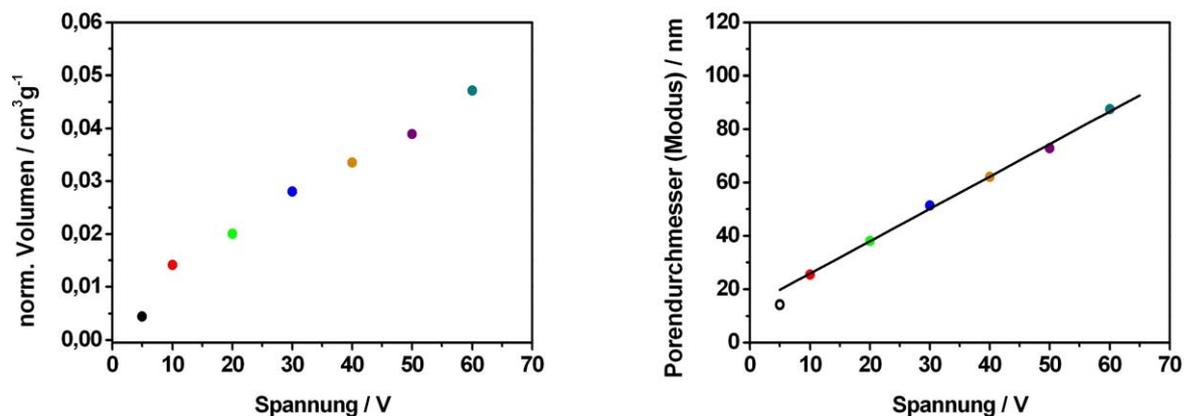
Probenbez.	Temp. / °C	Dauer / h	Spannung / V	P.-Durchm. / nm	P.-Volumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
O4-15-24-05	15	24	5	14,1	0,0044
O4-15-24-10	15	24	10	25,4	0,0141
O4-15-24-20	15	24	20	38,1	0,0200
O4-15-24-30	15	24	30	51,4	0,0280
O4-15-24-40	15	24	40	62,1	0,0335
O4-15-24-50	15	24	50	72,8	0,0389
O4-15-24-60	15	24	60	87,5	0,0471



**Abbildung 43:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) der in Tabelle 11 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 44:** Porengrößenverteilungen der in Tabelle 11 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 45:** Abhängigkeit des Porenvolumens (links) und des Porendurchmessers (rechts) von der Spannung (Oxalsäure, 15 °C). Der ungefüllte Datenpunkt (5 Volt) wurde bei der linearen Regression nicht berücksichtigt.

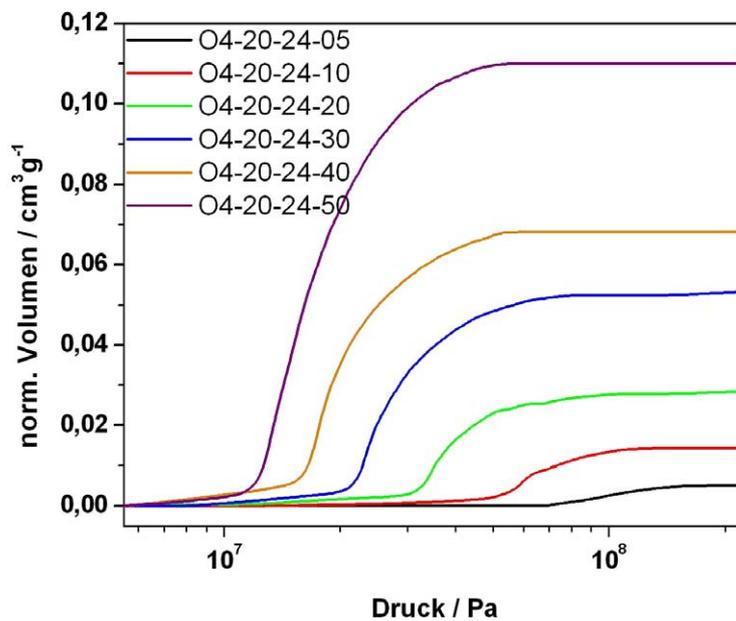
Sämtliche Ergebnisse entsprechen voll und ganz dem, was aufgrund der bisherigen Erkenntnisse zu erwarten war (siehe vorherige Abschnitte). Insbesondere ist darauf hinzuweisen, dass in einem sehr breiten Spannungsfenster wieder eine äußerst ausgeprägte lineare Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung zu beobachten ist.

### 5.3.1.7 Oxalsäure, 20 °C

Die zuvor gezeigten Versuchsreihen wurden analog auch bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Gemäß der vorherrschenden Literaturmeinung sind diese Bedingungen weit von dem entfernt, was zur Herstellung eines geordneten Porensystems notwendig ist (Temperaturen möglichst knapp über dem Schmelzpunkt des Elektrolyten). Nichtsdestotrotz lohnt es sich zu untersuchen, ob zumindest die von niedrigeren Temperaturen bekannten Abhängigkeiten hinsichtlich des Porendurchmessers auch bei deutlich höherer Temperatur noch zutreffen. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 12 sowie Abbildung 46, Abbildung 47 und Abbildung 48 dargestellt.

**Tabelle 12:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser und Porenvolumina der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung (Oxalsäure, 20 °C).

Probenbez.	Temp. / °C	Dauer / h	Spannung / V	P.-Durchm. / nm	P.-Volumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
O4-20-24-05	20	24	5	15,1	0,0053
O4-20-24-10	20	24	10	24,5	0,0147
O4-20-24-20	20	24	20	41,7	0,0298
O4-20-24-30	20	24	30	61,6	0,0538
O4-20-24-40	20	24	40	82,4	0,0694
O4-20-24-50	20	24	50	106,1	0,1109



**Abbildung 46:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) der in Tabelle 12 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.

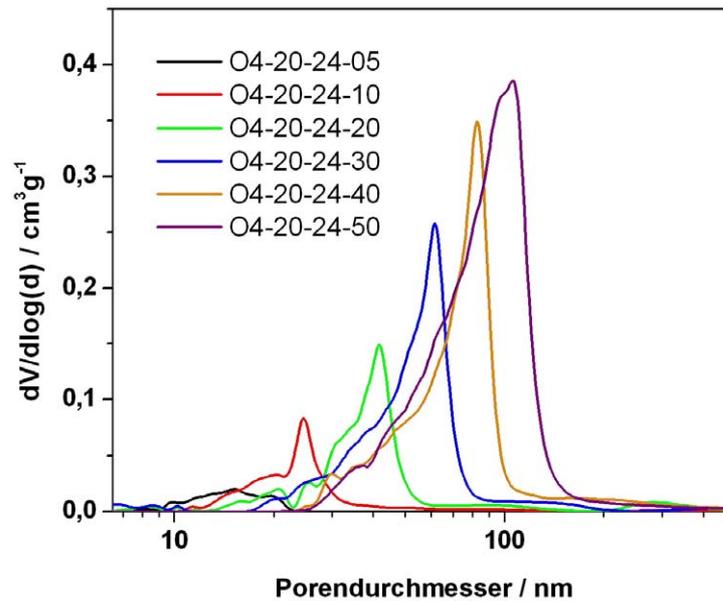


Abbildung 47: Porengrößenverteilungen der in Tabelle 12 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.

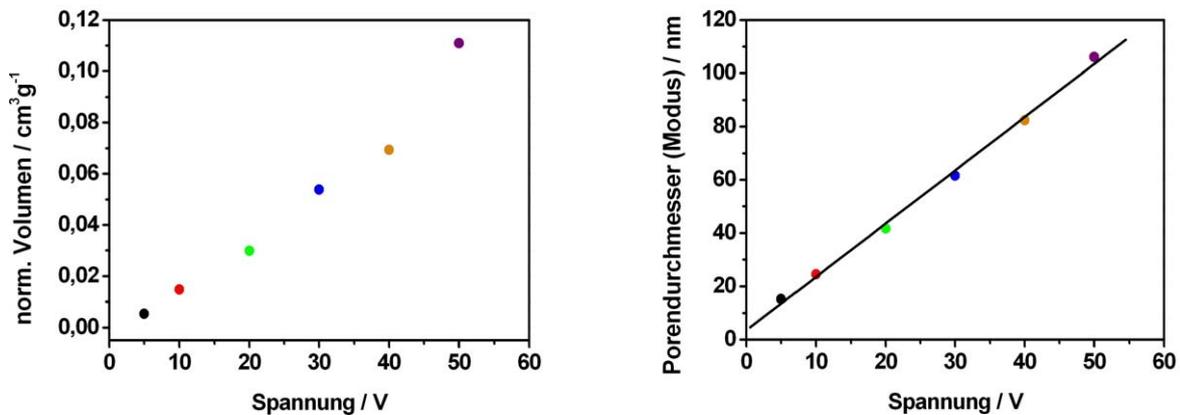


Abbildung 48: Abhängigkeit des Porenvolumens (links) und des Porendurchmessers (rechts) von der Spannung (Oxalsäure, 20 °C).

Es ist offensichtlich, dass auch bei einer Temperatur von 20 °C eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit sowohl des Porenvolumens als auch des Porendurchmessers von der Spannung vorliegt. Daher kann auch diese Messreihe dazu benutzt werden, Porendurchmesser gezielt einzustellen, wobei hervorzuheben ist, dass auf diese Weise Porendurchmesser von über 100 nm erreicht werden – ein Wert, der unzugänglich ist, wenn geordnete Systeme erhalten werden sollen.

### 5.3.1.8 Oxalsäure, 30 °C

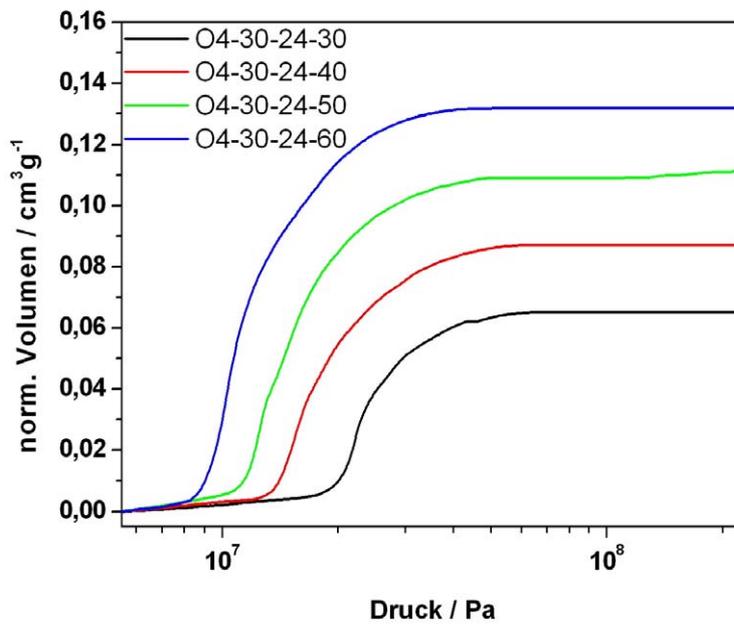
Die bei einer Temperatur von 30 °C durchgeführten Versuche sind einschließlich der erzielten Porendurchmesser und Porenvolumina in Tabelle 13 zusammengefasst. Abbildung 49 und Abbildung 50 stellen die Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie, Abbildung 51 deren Auswertung hinsichtlich der Abhängigkeit von der Spannung grafisch dar.

**Tabelle 13:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser und Porenvolumina der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung (Oxalsäure, 30 °C).

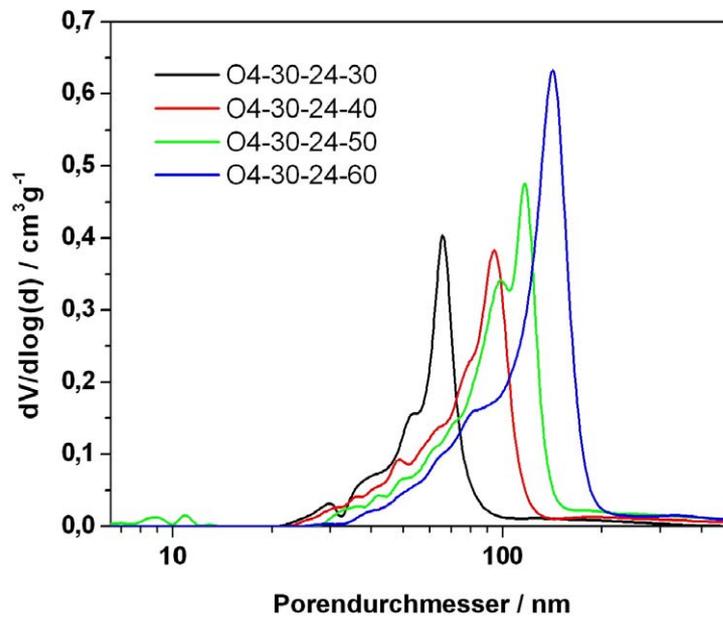
Probenbez.	Temp. / °C	Dauer / h	Spannung / V	P.-Durchm. / nm	P.-Volumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
O4-30-24-30	30	24	30	65,8	0,0665
O4-30-24-40	30	24	40	94,1	0,0912
O4-30-24-50	30	24	50	117,4	0,1174
O4-30-24-60	30	24	60	142,0	0,1385

Sämtliche Ergebnisse entsprechen voll und ganz dem, was aufgrund der bisherigen Erkenntnisse zu erwarten war (siehe vorherige Abschnitte). Insbesondere ist herauszustellen, dass – trotz der für eine Anodic Alumina-Synthese ungewöhnlich hohen Temperatur von 30 °C – wieder eine äußerst ausgeprägte lineare Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung zu beobachten ist.

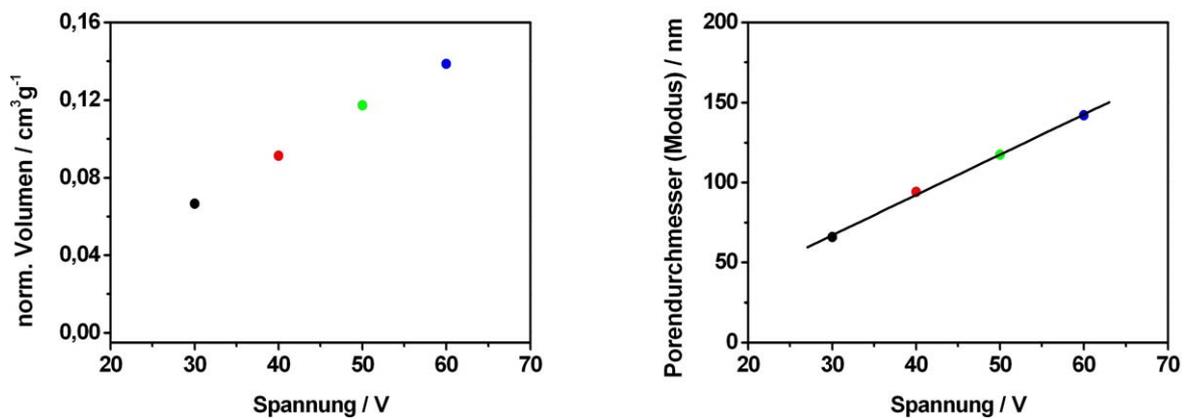
Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die zu beobachtende Verschiebung der Ausgleichsgeraden zu höheren Porendurchmessern hin in Kapitel 5.3.2 diskutiert werden wird.



**Abbildung 49:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) der in Tabelle 13 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 50:** Porengrößenverteilungen der in Tabelle 13 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 51:** Abhängigkeit des Porenvolumens (links) und des Porendurchmessers (rechts) von der Spannung (Oxalsäure, 30 °C).

### 5.3.1.9 Phosphorsäure, 10 °C

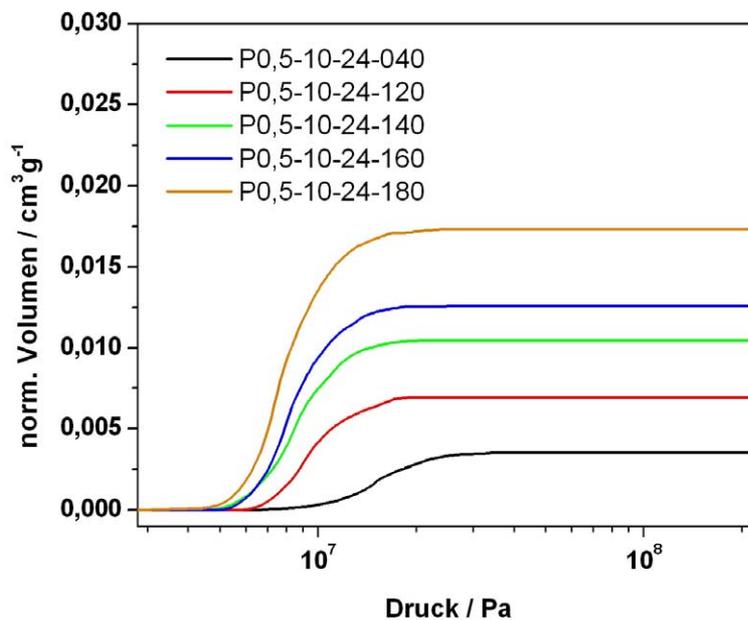
Als Elektrolyt für den Bereich der größtmöglichen Porenabstände und -durchmesser wurde eine 0,5-gewichtsprozentige Phosphorsäurelösung verwendet. Wie schon im Fall der Schwefelsäure und der Oxalsäure wurden auch hier teilweise Bedingungen verwendet, die sonst eher unüblich sind, wie beispielsweise eine Temperatur von 10 °C bzw. 20 °C sowie Spannungen von 40 bis 180 Volt. Die Motivation hierzu wurde bereits hinlänglich erläutert.

Eine repräsentative Auswahl der mit Phosphorsäure als Elektrolyt bei einer Temperatur von 10 °C durchgeführten Versuche ist einschließlich der zugrundeliegenden elektrochemischen Bedingungen sowie der resultierenden Porendurchmesser in Tabelle 14 zusammengefasst.

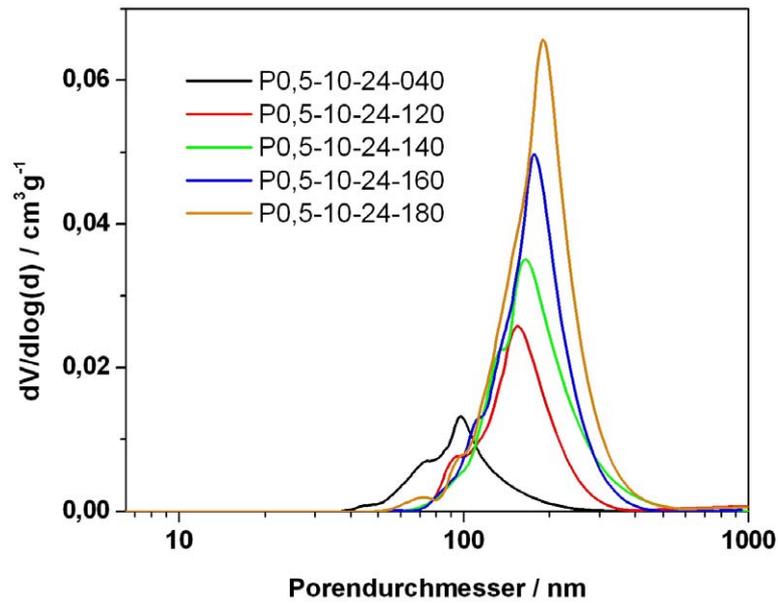
Abbildung 52 und Abbildung 53 zeigen die Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie dieser Proben. In Abbildung 54 sind die daraus erhaltenen Porenvolumina sowie die Maxima der Porendurchmesserverteilungen (Modi) jeweils gegen die Spannung aufgetragen.

**Tabelle 14:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser und Porenvolumina der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung (Phosphorsäure, 10 °C).

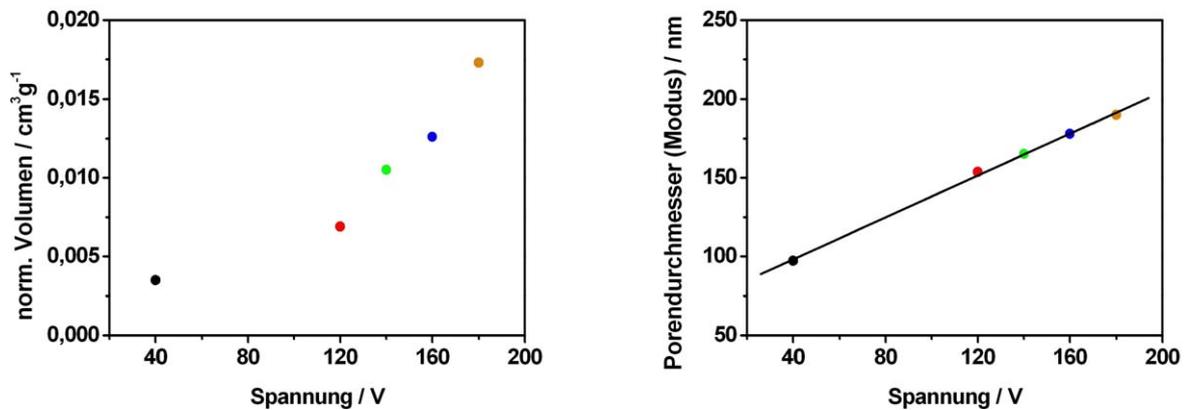
Probenbez.	Temp. / °C	Dauer / h	Spannung / V	P.-Durchm. / nm	P.-Volumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
P0,5-10-24-040	10	24	40	97,1	0,0035
P0,5-10-24-120	10	24	120	153,6	0,0069
P0,5-10-24-140	10	24	140	165,1	0,0105
P0,5-10-24-160	10	24	160	178,0	0,0126
P0,5-10-24-180	10	24	180	189,9	0,0173



**Abbildung 52:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) der in Tabelle 14 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 53:** Porengrößenverteilungen der in Tabelle 14 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 54:** Abhängigkeit des Porenvolumens (links) und des Porendurchmessers (rechts) von der Spannung (Phosphorsäure, 10 °C).

Es ist ersichtlich, dass auch hier eine ausgeprägte lineare Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung vorliegt. Besonders bemerkenswert ist es, über welcher großen Bereich sich diese Linearität erstreckt. Selbst der bei nur 40 Volt erhaltene Porendurchmesser – eine Spannung, die für Phosphorsäure absolut unüblich ist – liegt genauso dicht an der Ausgleichsgeraden wie die Punkte im Bereich bis zu 180 Volt.

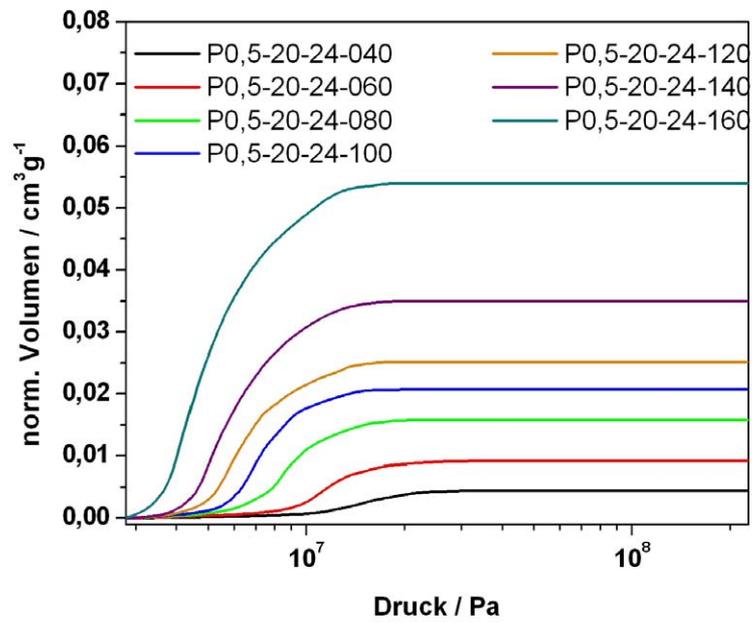
### 5.3.1.10 Phosphorsäure, 20 °C

Eine repräsentative Auswahl der mit Phosphorsäure als Elektrolyt bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführten Versuche ist einschließlich der zugrundeliegenden elektrochemischen Bedingungen sowie der resultierenden Porendurchmesser in Tabelle 15 zusammengefasst.

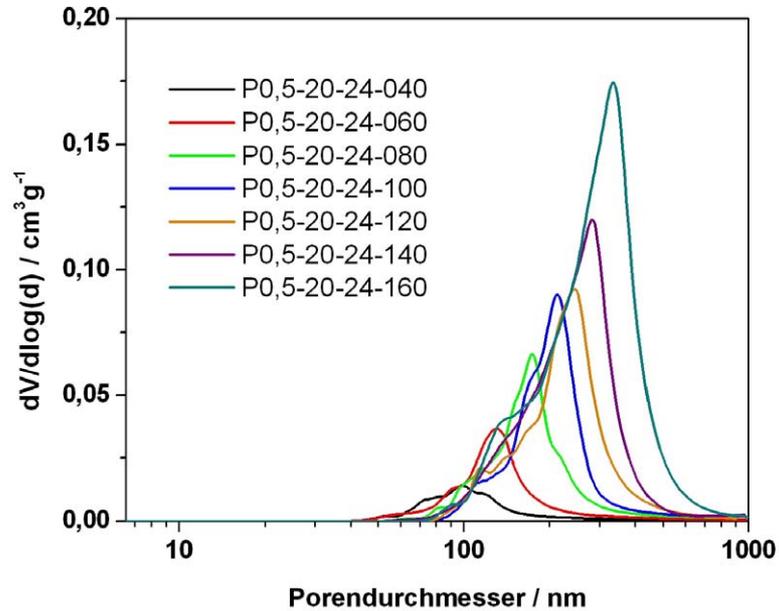
**Tabelle 15:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser und Porenvolumina der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung (Phosphorsäure, 20 °C).

Probenbez.	Temp. / °C	Dauer / h	Spannung / V	P.-Durchm. / nm	P.-Volumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
P0,5-20-24-040	20	24	40	98,7	0,0045
P0,5-20-24-060	20	24	60	130,3	0,0094
P0,5-20-24-080	20	24	80	173,1	0,0162
P0,5-20-24-100	20	24	100	213,4	0,0212
P0,5-20-24-120	20	24	120	246,7	0,0254
P0,5-20-24-140	20	24	140	282,5	0,0355
P0,5-20-24-160	20	24	160	334,0	0,0547

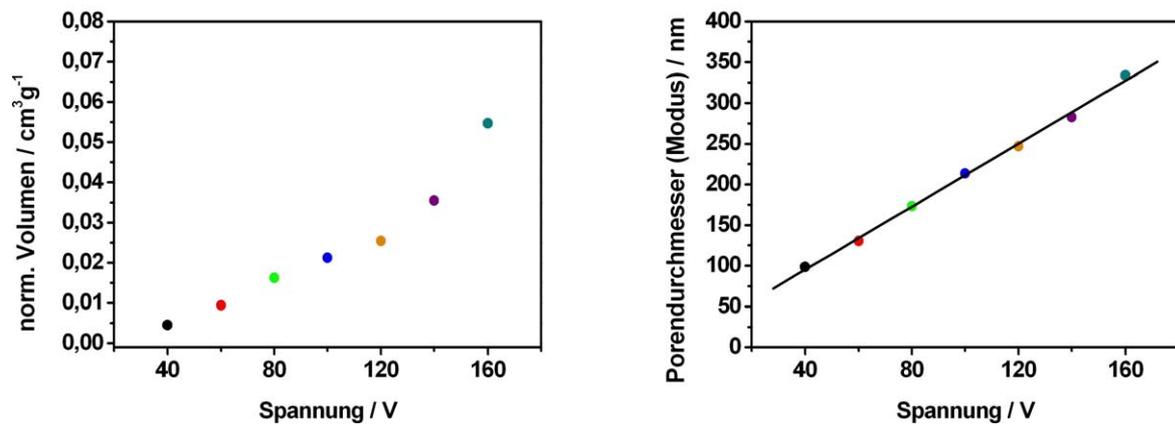
Abbildung 55 und Abbildung 56 zeigen die Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie dieser Proben. In Abbildung 57 sind die daraus erhaltenen Porenvolumina sowie die Maxima der Porendurchmesserverteilungen (Modi) jeweils gegen die Spannung aufgetragen.



**Abbildung 55:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) der in Tabelle 15 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 56:** Porengrößenverteilungen der in Tabelle 15 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 57:** Abhängigkeit des Porenvolumens (links) und des Porendurchmessers (rechts) von der Spannung (Phosphorsäure, 20 °C).

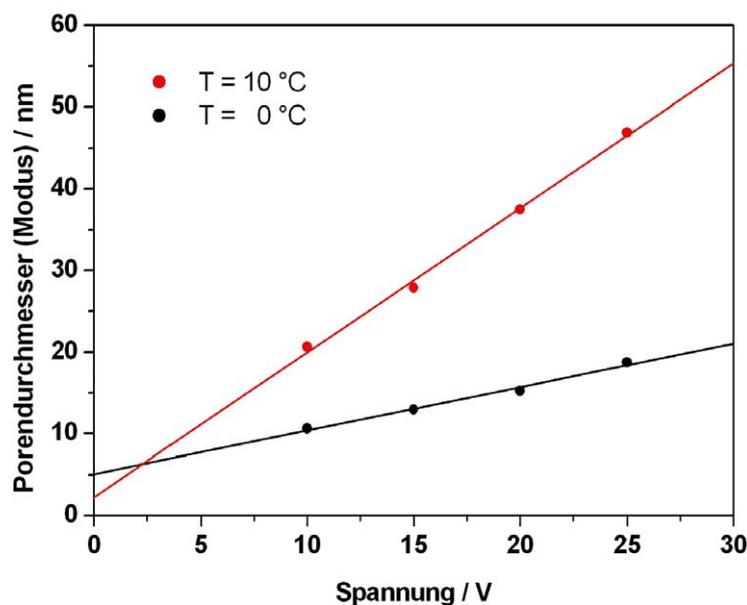
Auch bei einer Temperatur von 20 °C bestätigt sich abermals die lineare Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung. Es ist nochmals hervorzuheben, dass in der Literatur meist der Anschein erweckt wird, Phosphorsäure sei nur für eine Spannung von 160 Volt, besser noch 195 Volt geeignet. Dies mag genau dann zutreffen, wenn hoch geordnete Porensysteme das Ziel sind. Kann darauf allerdings verzichtet werden, kann im Prinzip der Spannungsbereich von 0 bis 200 Volt voll ausgenutzt werden.

Es wurde oben gezeigt, dass zumindest ab einer Spannung von 40 Volt poröse Oxidschichten entstehen, und dass der resultierende Porendurchmesser den bekannten Abhängigkeiten gehorcht.

### 5.3.2 Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Temperatur

Im vorangegangenen Kapitel 5.3.1 wurde zunächst die Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung gezeigt, wobei zwar verschiedene Temperaturen untersucht wurden, diese allerdings getrennt voneinander betrachtet wurden, um einzig und allein den Einfluss der Spannung herauszustellen. Gegenstand des aktuellen Kapitels ist es nun, die dort dargestellten Ergebnisse zu vergleichen, um die Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Temperatur zu zeigen.

Nichtsdestotrotz müssen die drei unterschiedlichen Elektrolyte (Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure) selbstverständlich nach wie vor getrennt voneinander betrachtet werden, da der sich einstellende Porendurchmesser schließlich auch vom Oxidlösungsvermögen des Elektrolyten abhängt. Die nun folgenden Abbildungen Abbildung 58, Abbildung 59 und Abbildung 60 fassen sämtliche Ergebnisse des letzten Kapitels zusammen, um eine quantitative Auswertung der Temperaturabhängigkeit des Porendurchmessers zu ermöglichen.



**Abbildung 58:** Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Temperatur (Schwefelsäure).

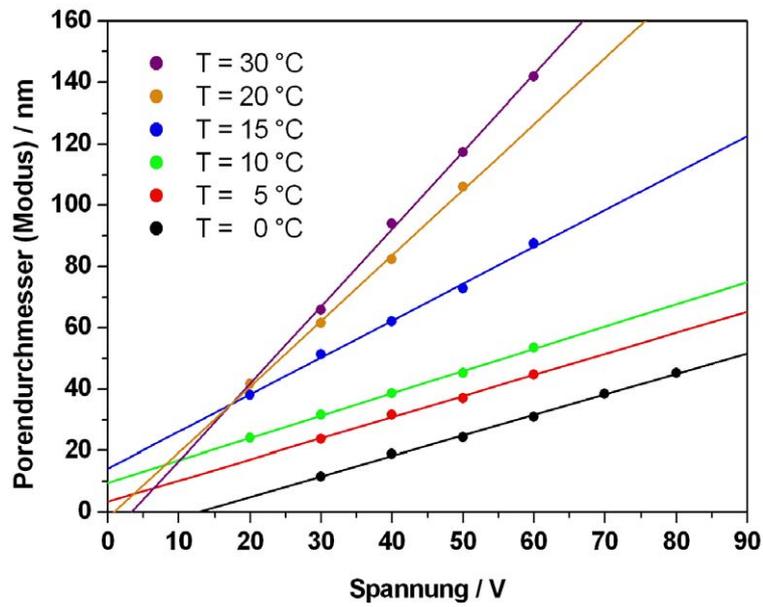


Abbildung 59: Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Temperatur (Oxalsäure).

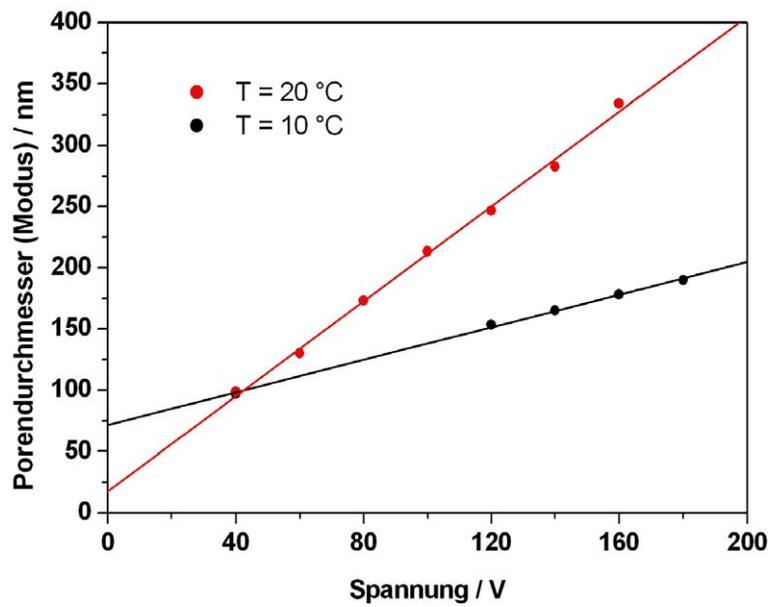


Abbildung 60: Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Temperatur (Phosphorsäure).

Es ist eindeutig zu erkennen, dass der Porendurchmesser mit steigender Temperatur zunimmt. Dies ist durchaus plausibel, da die Bildung der Poren darauf beruht, dass das anodisch gebildete Oxid vom Elektrolyten teilweise aufgelöst wird. Bei höherer Temperatur findet verglichen mit niedrigeren Temperaturen eine stärkere Rücklösung des Oxids statt – die Poren werden größer.

Dieser oberflächliche Vergleich kann jedoch die gezeigten Ergebnisse nicht vollständig erklären: Die erste Auffälligkeit besteht darin, dass sich in allen drei Fällen die Ausgleichsgeraden schneiden. Dies würde bedeuten, dass sich am Schnittpunkt der Geraden die Temperaturabhängigkeit umkehren würde, d. h. bei Spannungen unterhalb des Geradenschnittpunkts würden niedrigere Temperaturen zu größeren Porendurchmessern führen als höhere Temperaturen. Die Konsequenz hieraus wäre dann, dass in diesem Bereich das Oxidlösungsvermögen des Elektrolyten mit abnehmender Temperatur zunähme, was auf keinen Fall stimmen kann. Des Weiteren gibt es keine plausible Erklärung dafür, warum sich die Temperaturabhängigkeit am Geradenschnittpunkt umkehren und bei Spannungen oberhalb des Schnittpunkts erwartungsgemäß sein sollte.

Der Grund für die auf den ersten Blick unrealistischen Ergebnisse ist schlicht und einfach der, dass die durchgeführte Extrapolation der Ausgleichsgeraden unzulässig ist. (In den Abbildungen wurden die Geraden dennoch extrapoliert, um den Widerspruch deutlicher sichtbar zu machen.) In dieser Arbeit wurde zwar bereits an verschiedener Stelle betont, dass sowohl eine Inter- als auch eine Extrapolation dieser Geraden möglich sind; jedoch gilt letzteres nur bis zu einem bestimmten Grenzwert. Unterhalb dieses Grenzwerts sind die Ausgleichsgeraden ungültig.

Um diese Ungültigkeit zu bestätigen, wurden Versuche bei Spannungen durchgeführt, die unterhalb des Schnittpunkts lagen, d. h. wo laut der Geraden die Temperaturabhängigkeit umgekehrt sein müsste. Ein repräsentatives Ergebnis zeigt Tabelle 16:

**Tabelle 16:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser und Porenvolumina der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Temperatur im Bereich der vermeintlich umgekehrten Temperaturabhängigkeit.

Probenbez.	Temp. / °C	Dauer / h	Spannung / V	P.-Durchm. / nm	P.-Volumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
O4-15-24-05	15	24	5	14,1	0,0044
O4-20-24-05	20	24	5	15,1	0,0053

Es ist ersichtlich, dass sich die erzielten Porendurchmesser (im Rahmen der Messgenauigkeit der Quecksilber- porosimetrie) identisch sind. Damit wurde experimentell bestätigt, dass sich am Geradenschnittpunkt die Temperaturabhängigkeit *nicht* umkehrt. Vielmehr ist es so, dass bei Spannungen unterhalb dieses Punktes keine Temperaturabhängigkeit mehr besteht.

Der Grund für die Existenz dieses Grenzwertes (und die Ungültigkeit der Ausgleichsgeraden unterhalb dieses Grenzwerts) liegt darin, dass an diesem Punkt die Poren bereits maximal aufgeweitet sind. Der Poren*abstand* wird, wie bereits gezeigt wurde, ausschließlich durch die Spannung festgelegt. Der Porendurchmesser kann aber niemals größer werden als der Porenabstand. In den drei gezeigten Abbildungen stellt der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden also genau den Punkt dar, bis zu dem die Pore auf jeden Fall und unabhängig von der Temperatur ihren maximalen Porendurchmesser erreicht; erst danach kommt die Temperaturabhängigkeit zum Tragen.

Es sollte an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die gezeigten Ergebnisse quantitativ nur für die angegebenen Versuchsbedingungen – insbesondere nur für eine Dauer der Anodisation von 24 Stunden – gelten. In allen anderen Fällen gilt zwar qualitativ das Gleiche, es findet aber eine Verschiebung des Schnittpunkts der Geraden statt.

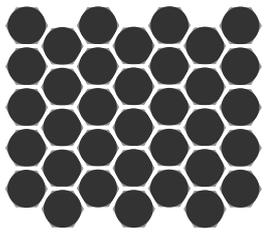
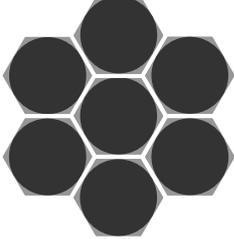
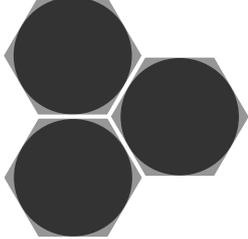
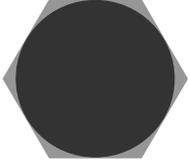
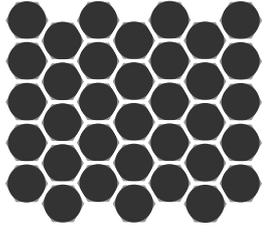
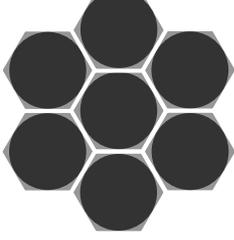
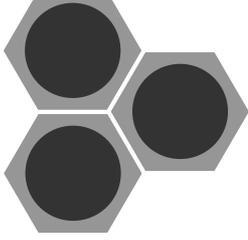
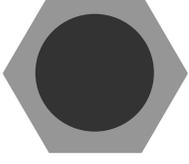
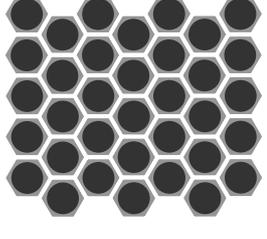
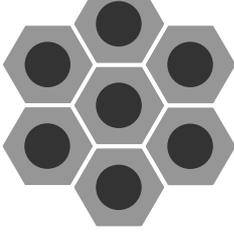
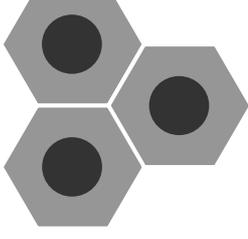
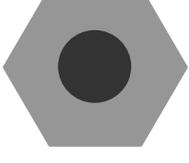
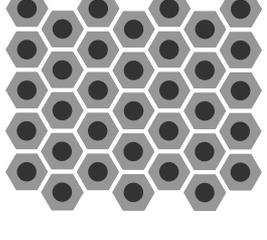
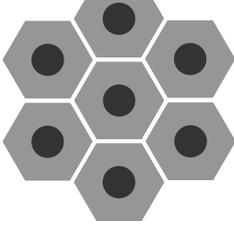
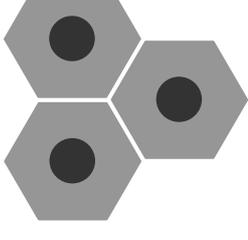
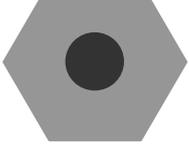
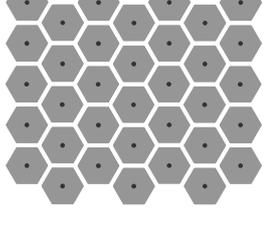
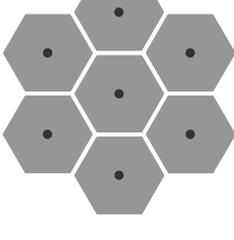
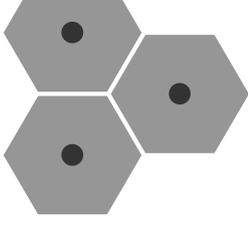
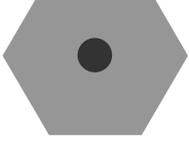
Das eben Beschriebene ist bei allen drei untersuchten Elektrolyten zu beobachten. Im Folgenden wird noch eine weitere Besonderheit diskutiert, die ausschließlich in Abbildung 59, d. h. im Falle der Oxalsäure, auffällig ist. Zunächst ist herauszustellen, dass die Ausgleichsgeraden für die Temperaturen 30 °C, 20 °C und 15 °C sich in einem einzigen, gemeinsamen Punkt schneiden, und haben daher logischerweise eine unterschiedliche Steigung. Die Geraden für die Temperaturen 10 °C, 5 °C und 0 °C hingegen liegen zum einen unterhalb dieses Schnittpunkts und sind zum anderen untereinander parallel.

Die Tatsache, dass die letztgenannten Geraden unterhalb des Schnittpunkts liegen, liegt darin begründet, dass die Porendurchmesser bei diesen Temperaturen noch nicht den maximal möglichen Wert erreicht haben. Erst oberhalb einer bestimmten Temperatur – die unter den gegebenen Bedingungen folglich zwischen 10 °C und 15 °C liegen muss – fangen die Geraden an, durch den gemeinsamen Schnittpunkt zu laufen. Es existiert also eine charakteristische Temperatur, unterhalb derer die „Isothermen“ parallel sind und sich

folglich nicht schneiden, und oberhalb derer die „Isothermen“ nicht mehr parallel sind, sondern sich in dem gemeinsamen Punkt schneiden.

Diese charakteristische Temperatur ist allerdings unter anderem abhängig von der chemischen Natur des Elektrolyten und von dessen Konzentration. Sie kann daher nicht universell angegeben werden. Ausschlaggebend für diese Temperatur ist auf jeden Fall der Punkt, ab dem unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Poren ihren maximalen Durchmesser erreicht haben. Erhöht man das Oxidlösungsvermögen des Elektrolyten, indem man die Säure variiert oder deren Konzentration erhöht, so wird sich die Temperatur, ab der der Schnittpunkt auftritt, nach unten verschieben. Im Falle der 10-prozentigen Schwefelsäure und der 0,5-prozentigen Phosphorsäure liegt diese Temperatur offenbar unter 0 °C respektive 10 °C, sodass parallele Geraden dort gar beobachtet wurden. Bei der 4-prozentigen Oxalsäure hingegen ist dies der Fall.

Abbildung 61 veranschaulicht die zuvor diskutierten Ergebnisse nochmals in grafischer Form. Aus der Abbildung lassen sich die Abhängigkeiten von Porenabstand und Porendurchmesser (und somit der Porosität) von Anodisationsspannung und Temperatur ablesen. Es ist ersichtlich, dass der Porenabstand mit steigender Anodisationsspannung linear zunimmt und keine Temperaturabhängigkeit besitzt. Der Porendurchmesser wächst ebenfalls linear mit steigender Anodisationsspannung, zeigt jedoch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Ist jedoch der für einen bestimmten Porenabstand maximal mögliche Porendurchmesser erreicht, kann daher oberhalb dieses Punktes keine Temperaturabhängigkeit mehr existieren. Diejenige Temperatur, ab der die Pore maximal aufgeweitet ist, liegt umso niedriger, je niedriger die Anodisationsspannung ist. So liegt diese Temperatur, wie Abbildung 61 leicht entnommen werden kann, für die Spannung  $U_1$  zwischen  $T_3$  und  $T_4$ . Für die (höhere) Spannung  $U_3$  liegt diese Temperatur erst zwischen (den höheren Temperaturen)  $T_4$  und  $T_5$ .

	$U_1$	$U_2$	$U_3$	$U_4$
$T_5$				
$T_4$				
$T_3$				
$T_2$				
$T_1$				

**Abbildung 61:** Schematische Darstellung der Abhängigkeiten von Porenabstand und Porendurchmesser von der elektrischen Spannung und der Temperatur. Es gilt:  $U_1 < U_2 < U_3 < U_4$  und  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$ . Es ist zu beachten, dass das Porensystem „ $U_1/T_5$ “ identisch ist mit „ $U_1/T_4$ “, da bei letztgenanntem der Porendurchmesser bereits den für  $U_1$  maximal möglichen Wert erreicht hat und daher oberhalb der Temperatur  $T_4$  keine Temperaturabhängigkeit mehr existiert. Exakt dasselbe gilt für  $U_2$ . Für  $U_3$  und  $U_4$  gilt sinngemäß das Gleiche: Hier besteht oberhalb der Temperatur  $T_5$  keine Temperaturabhängigkeit mehr (nicht gezeigt).

### 5.3.3 Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Elektrolysedauer

Bei der Durchführung der bisher dargestellten Versuchsreihe ist aufgefallen, dass die Dauer der Elektrolyse einen Einfluss auf den Porendurchmesser zu haben scheint. Dies ist jedoch unter Zugrundelegung der anerkannten Bildungsmechanismen von Anodic Alumina nicht zu erwarten; auch in der Literatur wird nichts von einer Zeitabhängigkeit berichtet. In [4] wird beispielsweise explizit ausgeführt, dass die Zeit zwar einen Einfluss auf die Schichtdicke, nicht aber auf Porenabstand und Porendurchmesser habe. Die beiden ersten Punkte sind erklärbar und stehen im vollen Einklang mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen, den Porendurchmesser betreffend wurden jedoch gegenteilige Beobachtungen gemacht.

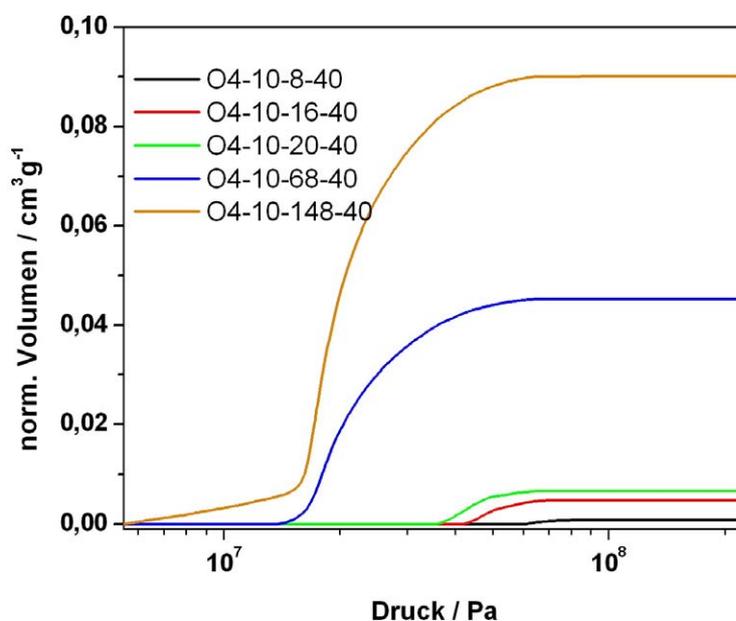
Um den Einfluss der Elektrolysedauer zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe mit Oxalsäure als Elektrolyt bei einer Temperatur von 10 °C und einer Spannung von 40 Volt durchgeführt. Diese Parameter wurden so gewählt, weil man sich damit im Mittelfeld der möglichen Versuchsbedingungen befindet und somit weniger Gefahr läuft, durch grenzwertige Parameter unaussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

Die Elektrolysedauer wurde zwischen 4 und 148 Stunden variiert. Die untere Grenze wurde deswegen mit 4 Stunden angesetzt, weil nach dieser Zeit auf jeden Fall eine Gleichgewichtseinstellung erfolgt sein sollte.

In Tabelle 17 sind die Versuche dieser Reihe einschließlich der ermittelten Porendurchmesser zusammengefasst. Die Ergebnisse der Quecksilber- Porosimetrie zeigen Abbildung 62 und Abbildung 63. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Messungen grafisch dargestellt.

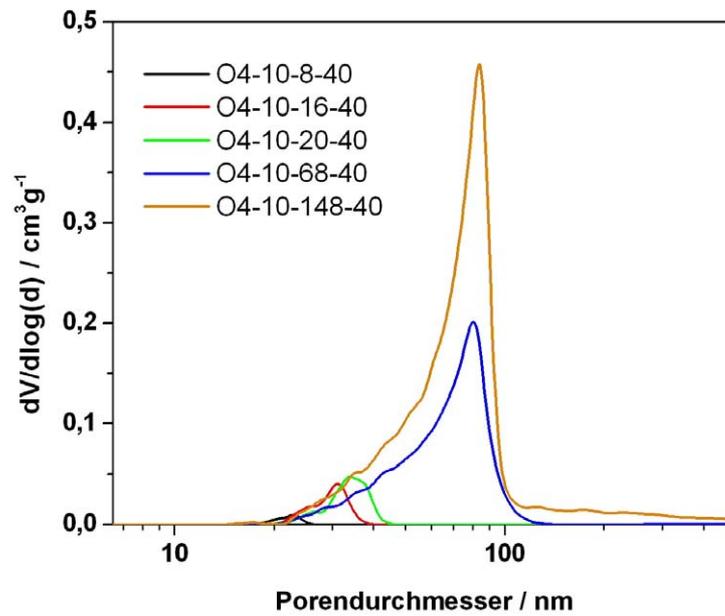
**Tabelle 17:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser der Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Elektrolysedauer.

Probenbez.	Elektrolyt	Temperatur / °C	Dauer / h	Spannung / V	Porendurchmesser / nm
O4-10-4-40	Oxalsäure 4%	10	4	40	n. verfügb. <sup>1</sup>
O4-10-8-40	Oxalsäure 4%	10	8	40	22,9
O4-10-16-40	Oxalsäure 4%	10	16	40	31,0
O4-10-20-40	Oxalsäure 4%	10	20	40	34,0
O4-10-64-40	Oxalsäure 4%	10	64	40	74,5
O4-10-68-40	Oxalsäure 4%	10	68	40	80,5
O4-10-74-40	Oxalsäure 4%	10	74	40	83,9
O4-10-96-40	Oxalsäure 4%	10	96	40	84,0
O4-10-148-40	Oxalsäure 4%	10	148	40	84,0



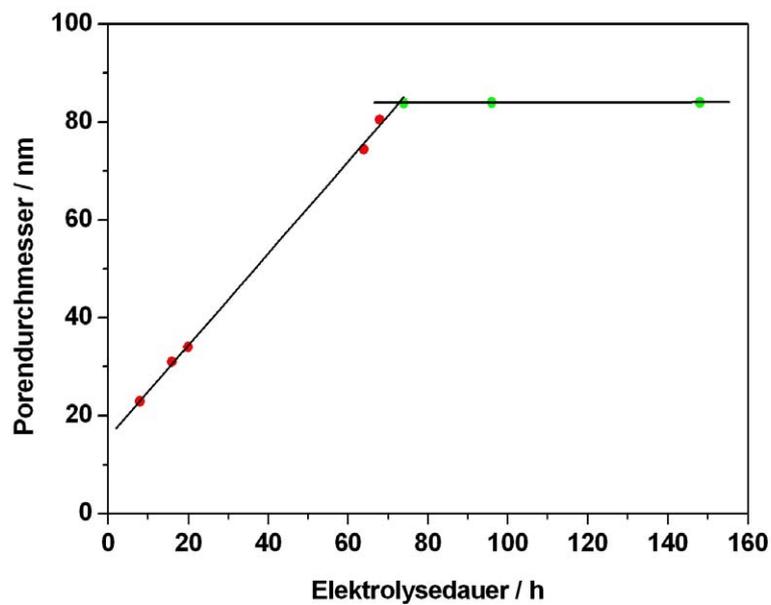
**Abbildung 62:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) einer Auswahl der in Tabelle 17 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.

<sup>1</sup> Porenvolumen unterhalb der Messgrenze des Porosimeters.



**Abbildung 63:** Porengrößenverteilungen einer Auswahl der in Tabelle 17 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.

In Abbildung 64 sind die erhaltenen Porendurchmesser gegen die Elektrolysedauer aufgetragen.

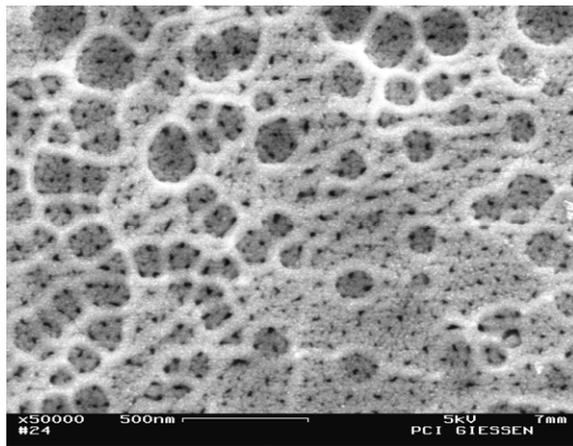


**Abbildung 64:** Porendurchmesser in Abhängigkeit von der Elektrolysedauer (Oxalsäure, 10 °C, 40 Volt).

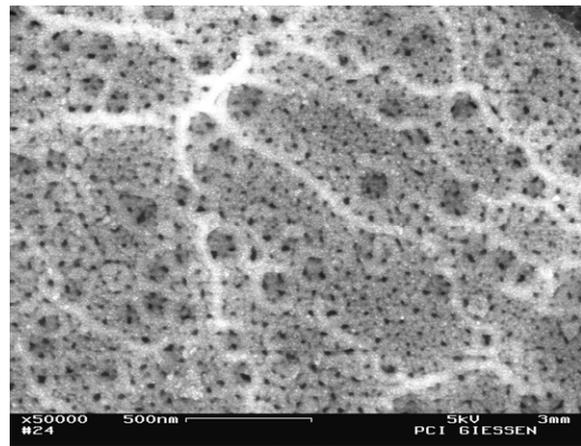
Hiermit wurde gezeigt, dass der Porendurchmesser bis zu einem bestimmten Grenzwert (hier 84 nm, die nach einer Zeit zwischen 68 und 74 Stunden erreicht sind) linear von der Elektrolysedauer abhängt, danach aber konstant bleibt.

Die Beobachtung, dass der Porendurchmesser nicht beliebig groß wird, ist durchaus nachvollziehbar. Schließlich kann der Porendurchmesser maximal so groß werden wie der Porenabstand (de facto noch nicht einmal gleich groß, da eine gewisse Wandstärke übrig bleiben muss). Im gezeigten Fall beträgt der Porenabstand 104 nm, woraus sich eine minimale Wandstärke von 20 nm ergibt. Würde diese Wandstärke unterschritten, kollabiert das Porensystem, sodass die Poren entweder 84 nm groß oder aber gar nicht mehr vorhanden sind.

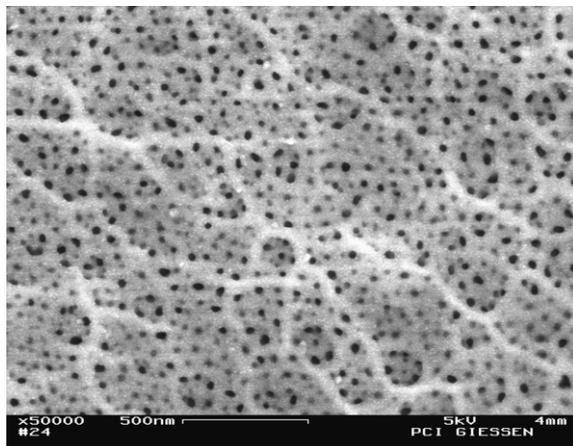
Um diesen Aspekt näher zu untersuchen, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben angefertigt, die in Abbildung 65 gezeigt sind.



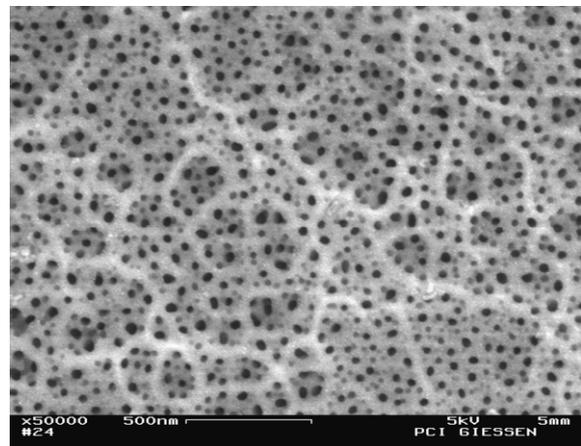
(a) O4-10-4-40 (4 h)



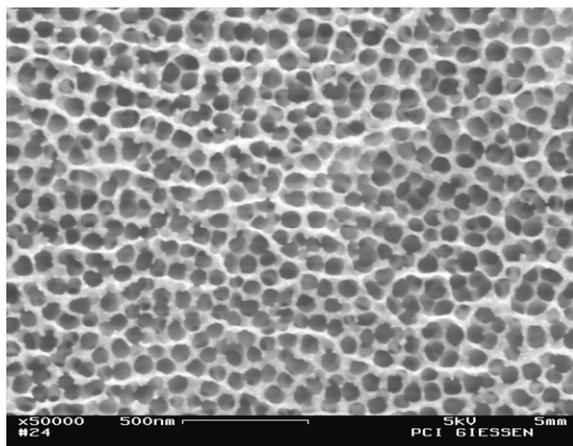
(b) O4-10-8-40 (8 h)



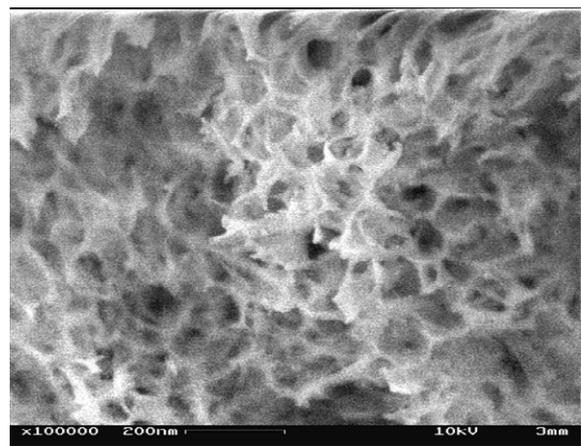
(c) O4-10-16-40 (16 h)



(d) O4-10-20-40 (20 h)



(e) O4-10-66-40 (66 h)



(f) O4-10-96-40 (96 h)

**Abbildung 65:** REM-Aufnahmen verschiedener Anodic Alumina-Proben, die mit unterschiedlichen Elektrolysedauern, aber unter ansonsten identischen Bedingungen synthetisiert wurden. Zum besseren Vergleich sind die Bilder (a) bis (e) in derselben Vergrößerung dargestellt.

Durch diese REM-Bilder werden einerseits die Ergebnisse der Quecksilber- porosimetrie bestätigt, des Weiteren wird deutlich, was nach Erreichen des hier maximal möglichen Porendurchmessers passiert. Hierzu sollen die Abbildung 65 (e) und (f) verglichen werden: In Abbildung (e), nach einer Zeit von 66 h und somit vor Erreichen der „kritischen“ 84 nm, ist das Porensystem noch deutlich ausgebildet. Das Verhältnis von Porendurchmesser zu Wandstärke ist zwar schon grenzwertig, und ein gewisser Teil der Porenwände ist schon mehr oder weniger gebrochen, aber im Großen und Ganzen liegt noch eine stabile Struktur vor. In Abbildung (f) hingegen, nach 96 h und somit nach Erreichen der 84 nm, liegt eine Oberfläche vor, die sich deutlich von den in den Abbildungen (a) bis (e) gezeigten Oberflächen unterscheidet. Das Porensystem ist wie erwartet kollabiert und das oxidische Material befindet sich nun unstrukturiert auf der Oberfläche.

Die Beobachtung, dass trotzdem durch die Quecksilber- porosimetrie selbst nach einer Zeit von 148 h noch Poren mit einem Durchmesser von 84 nm detektiert werden, kann dadurch erklärt werden, dass nicht die komplette Anodic Alumina-Schicht plötzlich komplett zusammenbricht, sondern dass unterhalb der Oberfläche stets intaktes poröses Oxid vorhanden ist. Außerdem ist es denkbar, dass selbst innerhalb des auf der Oberfläche befindlichen unstrukturierten Materials noch poröses Oxid vorhanden ist. Der Unterschied ist nur, dass die Poren nun nicht mehr senkrecht auf der Oberfläche stehen und fest mit dem darunterliegenden Metall verbunden sind, sondern sich undefiniert und locker auf der Oberfläche befinden. Die makroskopische Beobachtung, dass die Oberfläche kreidend und locker wirkt, unterstützt diese Vermutung.

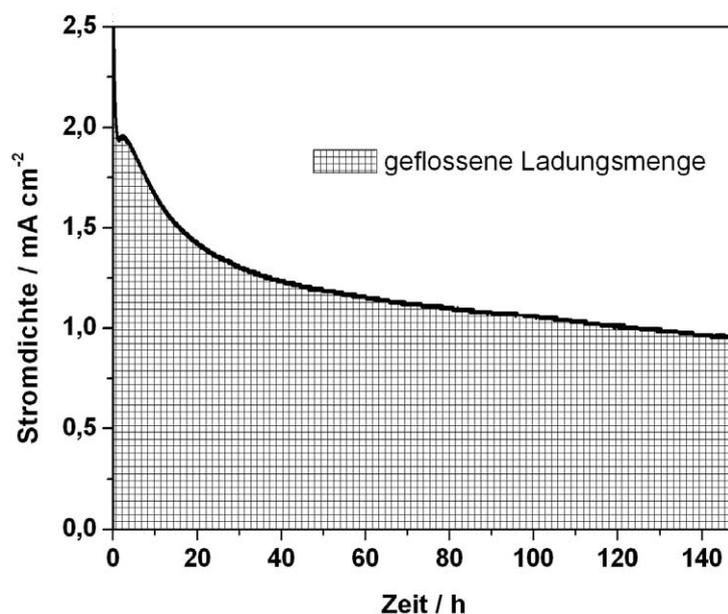
## 5.4 Anodisation von Aluminium-Legierungen: Einflüsse auf die Schichtdicke

Da der Bildung von Anodic Alumina eine Faraday-Oxidation zugrunde liegt, sollte es möglich sein, über das 1. Faradaysche Gesetz die Schichtdicke zu berechnen.

Es hat sich gezeigt, dass diese Vermutung prinzipiell zwar zutrifft, eine exakte Berechnung der Schichtdicke aber dennoch nicht möglich ist. Ein Grund hierfür besteht darin, dass die Dichte des gebildeten Anodic Alumina nicht bekannt ist. Ein weiterer entscheidender Grund ist der Aspekt, dass, durch die Rücklösung des Anodic Alumina bedingt, die Probe stets weniger Aluminiumoxid enthält als ursprünglich gebildet wurde. Daher liegen die gemessenen Schichtdicken grundsätzlich unter den berechneten.

Auch wenn eine konkrete Berechnung der Schichtdicke unter Verwendung des Faradayschen Gesetzes keine korrekten Werte liefert, konnte gezeigt werden, dass dessen qualitative Aussage, nämlich die Proportionalität zwischen Ladungsmenge und abgeschiedener Stoffmenge zutrifft. Anhand der Langzeit-Versuche, die bereits im Abschnitt 5.3.3 hinsichtlich der Porendurchmesser diskutiert wurden, soll dies im Folgenden dargestellt werden.

Hierzu wurden bei den betreffenden Proben die Schichtdicken gemessen und die dazugehörigen Ladungsmengen durch Integration der Stromdichte-Kurven ermittelt (Abbildung 66). In Tabelle 18 sind diese Werte zusammengefasst.

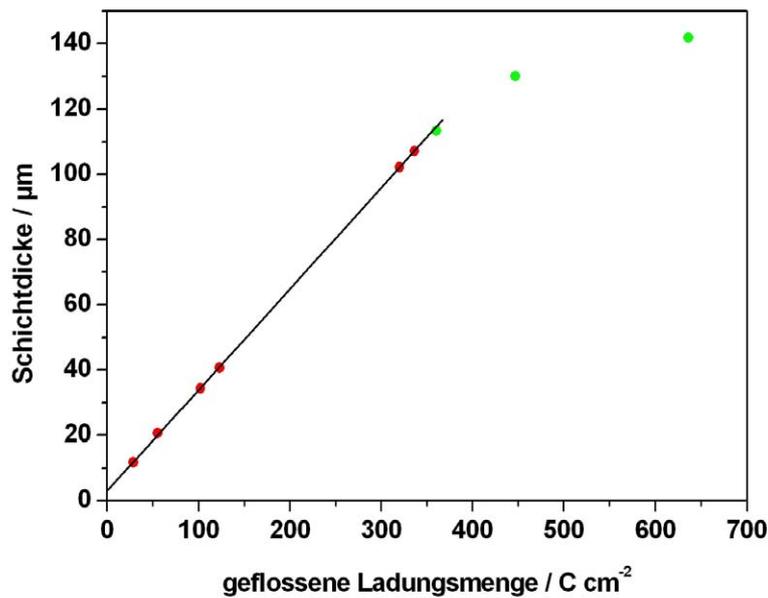


**Abbildung 66:** Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit von der Zeit bei der Bildung von Anodic Alumina. Die schraffierte Fläche unter der Kurve stellt die geflossene Ladungsmenge dar.

**Tabelle 18:** Zusammenstellung von Elektrolysedauer, Ladungsmenge pro Flächeneinheit und Schichtdicke von Anodic Alumina-Schichten hergestellt in 4-prozentiger Oxalsäure-Lösung bei einer Temperatur von 10 °C und einer Spannung von 40 Volt.

Probenbezeichnung	Elektrolysedauer / h	Ladungsmenge / C cm <sup>-2</sup>	Schichtdicke / µm
O4-10-4-40	4	29,12	11,8
O4-10-8-40	8	55,58	20,6
O4-10-16-40	16	101,97	34,3
O4-10-20-40	20	123,00	40,7
O4-10-64-40	64	320,08	102,2
O4-10-68-40	68	336,42	107,2
O4-10-74-40	74	360,63	113,4
O4-10-96-40	96	446,97	130,0
O4-10-148-40	148	636,07	141,8

In Abbildung 67 sind die Schichtdicken gegen die geflossenen Ladungsmengen aufgetragen. Bis zu einer Elektrolysedauer von 68 Stunden ist eine hervorragende lineare Abhängigkeit zu erkennen. Danach flacht die Kurve ab. Ein Vergleich mit Abbildung 64 zeigt, dass das Ende dieser linearen Abhängigkeit mit dem Ende der linearen Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Elektrolysedauer zusammenfällt.



**Abbildung 67:** Abhängigkeit der Schichtdicke des Anodic Alumina von der bei der Elektrolyse pro Flächeneinheit geflossenen Ladungsmenge.

Die Kenntnis dieses Zusammenhangs ermöglicht es nun, die Schichtdicke gezielt einzustellen. Allerdings sind der Schichtdicke nach oben hin Grenzen gesetzt: Zum einen lässt sich eine Anodic Alumina-Schicht generell nicht in beliebig hoher Schichtdicke herstellen, da ab einer bestimmten Elektrolysedauer das Porensystem kollabiert, wie oben gezeigt wurde. Zum anderen kann die Schichtdicke nicht größer sein, als der gewünschte Porendurchmesser es zulässt. Der umgekehrte Fall hingegen – eine Schichtdicke, die kleiner ist als es dem Porendurchmesser nach der entsprechenden Zeit entspricht – ist unproblematisch. Diese Fragestellung ist u. a. Teil des folgenden Kapitels.

## 5.5 Stromlose Porenaufweitung durch Verbleib im Elektrolyten

Vor dem Hintergrund der bisher dargestellten Abhängigkeiten stellt sich nun die Frage, welche Porendurchmesser sich ergeben, wenn die Spannung nur für einen bestimmten Bruchteil der gesamten Versuchsdauer anliegt. Mit anderen Worten: Resultiert ein potentialfreier Verbleib im Elektrolyten im selben Ergebnis wie wenn Spannung anliegt?

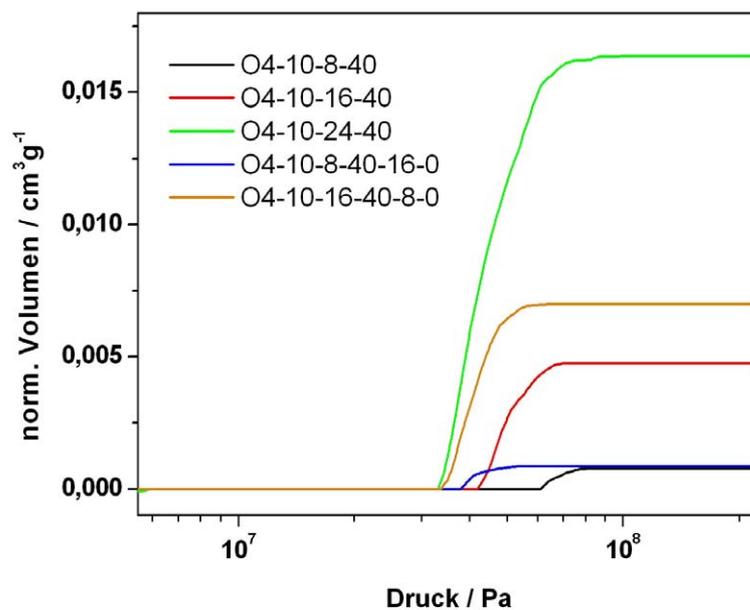
In der Literatur wird keine Antwort auf diese Fragestellung gegeben (vielleicht auch deswegen, weil dort die Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Dauer der Anodisation – die zumindest bei höheren Temperaturen definitiv gegeben ist – generell ignoriert wird). Es ist zwar durchaus bekannt und weit verbreitet, Porensysteme nach der Anodisation durch anschließende Säurebehandlung mit anderen Säuren nachträglich chemisch aufzuweiten. Da die zur Erzeugung von porösem Anodic Alumina geeigneten Elektrolyte mechanistisch bedingt zwangsläufig in der Lage sind, die Oxidschicht teilweise aufzulösen, müssten die Poren auch durch den Elektrolyt selbst nachträglich aufgeweitet werden können. Hier gilt es nun zu untersuchen, ob sich die Geschwindigkeit der Porenweitung ohne den Einfluss des elektrischen Feldes von der während der Anodisation unterscheidet.

Hierzu wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, wovon eine exemplarisch dargestellt werden soll; deren Versuchsparameter sowie die Ergebnisse der Quecksilber-Porosimetrie sind in der folgenden Tabelle 19 und in Abbildung 69 zusammengefasst.

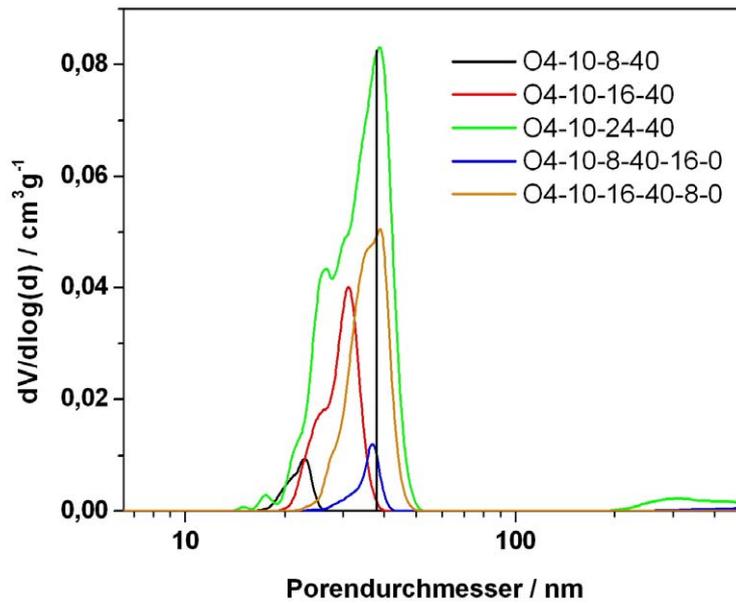
**Tabelle 19:** Zusammenstellung der elektrochemischen Bedingungen sowie der ermittelten Porendurchmesser der Versuchsreihe zur potentialfreien Porenaufweitung (4-prozentige Oxalsäure-Lösung, 10 °C, 40 Volt).

Probenbez.	Dauer „40 V“ / h	Dauer „0 V“ / h	Gesamtdauer / h	Porendurch- messer / nm
O4-10-8-40	8	0	8	22,9
O4-10-16-40	16	0	16	31,0
O4-10-24-40	24	0	24	38,7
O4-10-8-40-16-0	8	16	24	36,8
O4-10-16-40-8-0	16	8	24	38,8

Die beiden letztgenannten Proben stellen die eigentlichen Versuche zur potentialfreien Porenaufweitung dar, die anderen (auf herkömmliche Art und Weise anodisierten) Proben sind zum Vergleich mit aufgeführt.



**Abbildung 68:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messungen (Intrusion) der in Tabelle 19 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.



**Abbildung 69:** Porengrößenverteilungen der in Tabelle 19 aufgeführten Anodic Alumina-Proben.

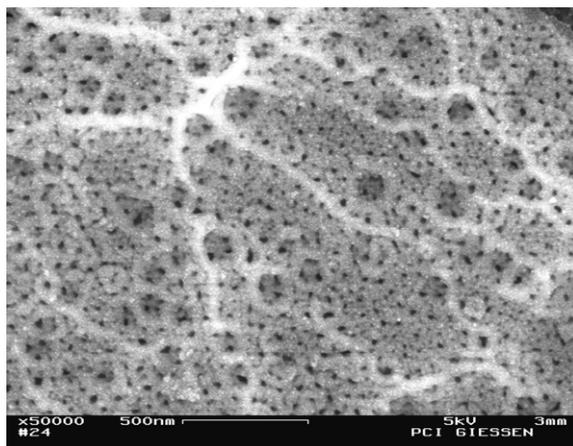
Aus den Ergebnissen der Quecksilber- porosimetrie ist ersichtlich, dass die Anodic Alumina-Probe, die nur 8 Stunden lang anodisiert wurde und weitere 16 Stunden lang potentialfrei im Elektrolyten verblieben ist (O4-10-8-40-16-0), einen Porendurchmesser aufweist, der der Probe entspricht, die die vollen 24 Stunden anodisiert wurde (O4-10-24-40).

Genau das Gleiche gilt für die Aluminiumoxid-Schicht, die durch 16-stündige Anodisation hergestellt wurde und weitere 8 Stunden lang potentialfrei dem Elektrolyten ausgesetzt war (O4-10-16-40-8-0). Auch der hier erhaltene Porendurchmesser stimmt erstaunlich exakt mit dem Wert für die 24-stündige Anodisation überein.

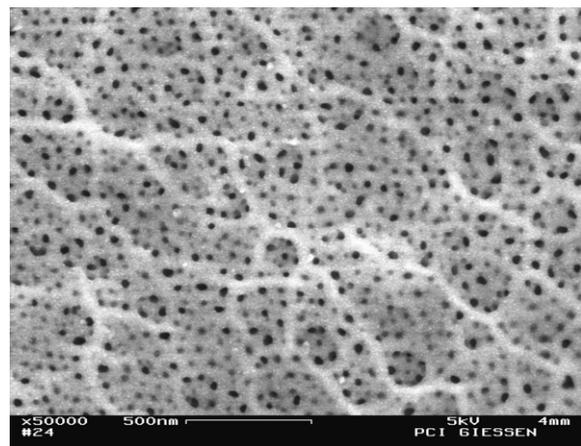
Es kann also zusammenfassend festgestellt werden, dass einzig und alleine die *Gesamtdauer*, die die Probe dem Elektrolyten ausgesetzt war, den Porendurchmesser festlegt. Ein Abschalten der elektrischen Spannung nach einer bestimmten *Zeit* hat *keinen* Einfluss auf den Porendurchmesser. Wie aus Abbildung 69 leicht zu entnehmen ist, führt dies ausschließlich zu einem niedrigeren Porenvolumen (das Maximum der Porendurchmesserverteilungen ist nicht signifikant verschoben, lediglich das Integral der Kurve nimmt ab). Diese Beobachtung ist wiederum sehr leicht zu erklären. Ein Wachstum der Oxidschicht kann selbstverständlich nur unter Stromfluss stattfinden, somit entspricht

die Schichtdicke nur einer 8- bzw. 16-stündigen Anodisation. Die Porenaufweitung hingegen findet die vollen 24 Stunden lang statt.

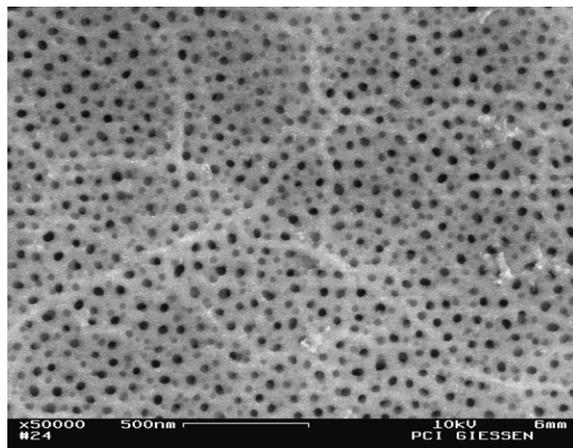
Um die Ergebnisse der Quecksilber- porosimetrie durch eine weitere Methode zu bekräftigen, wurden von den Oberflächen der Proben rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt, die in Abbildung 70 gezeigt sind.



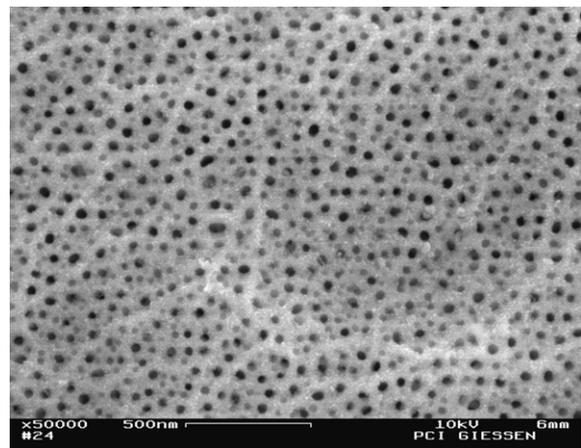
(a) O4-10-8-40  
(8 h)



(b) O4-10-16-40  
(16 h)



(c) O4-10-8-40-16-0  
(8 h + 16 h potentialfrei)



(d) O4-10-16-40-8-0  
(16 h + 8 h potentialfrei)

**Abbildung 70:** REM-Aufnahmen verschiedener Anodic Alumina-Proben aus der Versuchsreihe zur potentialfreien Porenaufweitung. (a) und (c) wurden gleich lange anodisiert (8 h); (b) und (d) wurden gleich lange anodisiert (16 h); (c) und (d) wurden dementsprechend unterschiedlich lange anodisiert, verblieben jedoch insgesamt gleich lange im Elektrolyten.

Beim Vergleich von (a) mit (c) sowie von (b) mit (d) fällt auf, dass sich der Porendurchmesser in beiden Fällen durch den stromlosen Verbleib im Elektrolyten vergrößert, und zwar auf denselben Wert. Die Oberflächen der Proben (c) und (d) weisen keine signifikanten Unterschiede auf, obwohl (d) doppelt solange anodisiert wurde als (c). Die REM-Aufnahmen bestätigen also voll und ganz die aus der Porosimetrie erhaltene Erkenntnis, dass der Porendurchmesser durch die gesamte Dauer bestimmt wird.

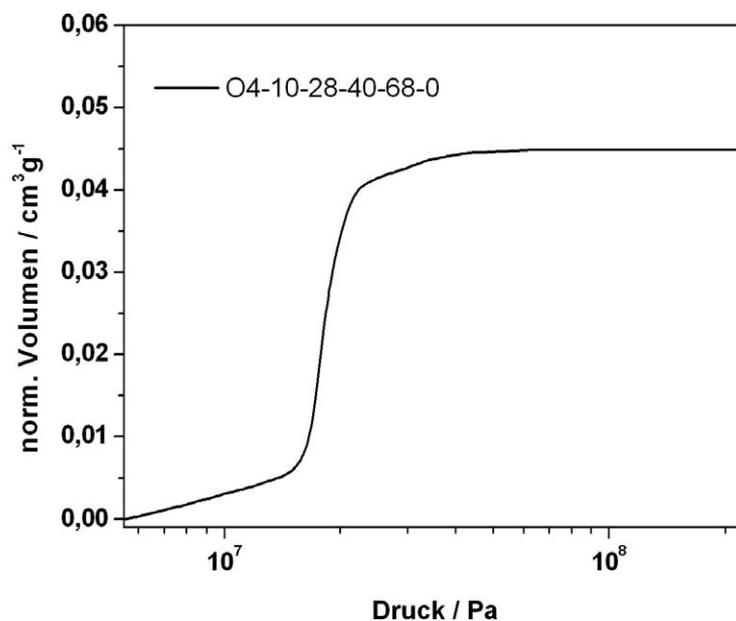
Dies kann nur so interpretiert werden, dass die Vergrößerung der Poren absolut unabhängig von einem angelegten elektrischen Potential abläuft und somit auf einer rein chemischen Auflösung beruht.

Selbstverständlich ist es nichts Ungewöhnliches, dass sich das Aluminiumoxid im Elektrolyten löst – schließlich beruht darauf der Bildungsmechanismus von Anodic Alumina. Nicht zu erwarten ist jedoch, dass die potentialfreie Auflösung im gleichen Ergebnis resultiert wie die Auflösung unter dem Einfluss des elektrischen Potentials. Vielmehr wäre zu erwarten, dass im potentialfreien Fall eine ungleichmäßige, ungerichtete Auflösung der porösen Oxidschicht erfolgt. Somit würde lediglich die Dicke der Oxidschicht abnehmen, nicht jedoch der Porendurchmesser zunehmen, zumindest nicht um exakt denselben Betrag.

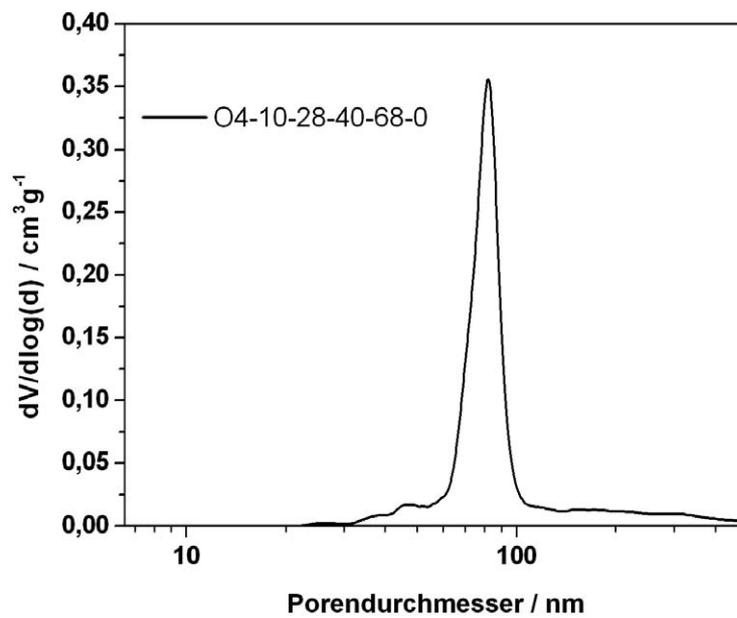
In Kapitel 5.3.3 wurde die experimentellen Ergebnisse zur Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Elektrolysedauer dargestellt. Es wurde gezeigt, dass – im Widerspruch zu den anerkannten Bildungsmechanismen – der Porendurchmesser linear von der Elektrolysedauer abhängt. Des Weiteren wurde dort herausgearbeitet, dass jedoch an einem bestimmten Punkt ein Grenzwert erreicht wird (vergleiche Abbildung 64).

Mit dem nun vorhandenen Wissen, dass sich die Poren auch ohne Einfluss eines elektrischen Potentials exakt genauso aufweiten wie unter Einfluss eines solchen, ist es sinnvoll zu untersuchen, ob auch dieser spezifische Grenzwert derselbe ist. Es ist durchaus denkbar, dass dieser Grenzwert entweder gar nicht erreicht oder aber überschritten wird.

Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde ein Aluminium-Blech in 4-prozentiger Oxalsäure-Lösung bei einer Temperatur von 10 °C und einer Spannung von 40 Volt 28 Stunden lang anodisiert und weitere 68 Stunden lang im Elektrolyten belassen. Somit ergibt sich eine Gesamtdauer von 96 Stunden. Nach dieser Zeit ist der Grenzwert unter den gegebenen elektrochemischen Bedingungen bekanntermaßen erreicht und beträgt ca. 84 nm. Aus der Porengrößenverteilung (Abbildung 72, berechnet aus Abbildung 71) ist ersichtlich, dass der Porendurchmesser der genannten Probe 82,2 nm beträgt, was als identisch mit dem vorausgesagten Wert angesehen werden kann.



**Abbildung 71:** Druck-Volumen-Kurve der quecksilberporosimetrischen Messung (Intrusion) einer Anodischen Alumina-Probe, deren Poren potentialfrei auf den Grenzwert aufgeweitet wurden.



**Abbildung 72:** Porengrößenverteilung einer Anodic Alumina-Probe, deren Poren potentialfrei auf den Grenzwert aufgeweitet wurden.

Es lässt sich also feststellen, dass auch der maximal erreichbare Porendurchmesser unveränderlich ist und unabhängig davon, ob er unter der dem permanenten Einfluss eines elektrischen Potentials entstanden ist oder durch potentialfreie Porenaufweitung.

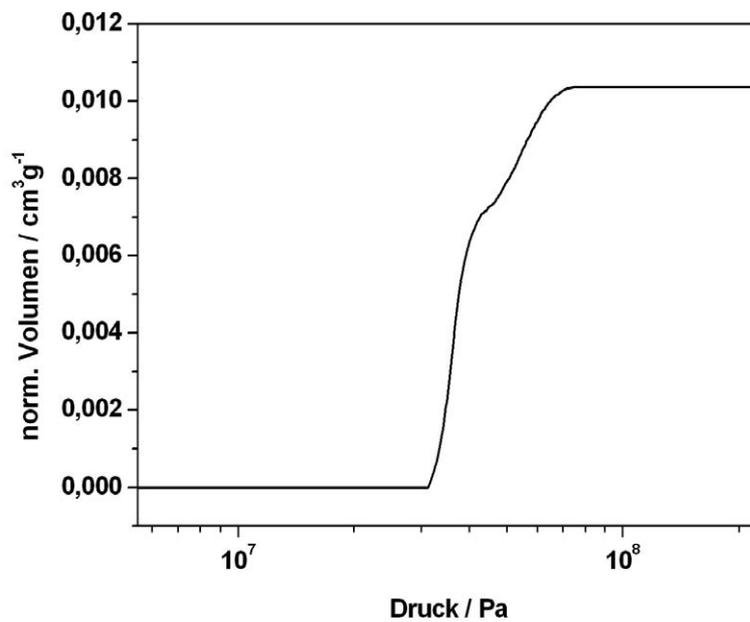
## 5.6 Stufenweise Verjüngung der Poren

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, dass  $x$  Stunden Anodisation gefolgt von  $y$  Stunden potentialfreiem Verbleib im Elektrolyten nicht etwa dem Porendurchmesser von  $x$  Stunden Anodisation, sondern dem von  $[x + y]$  Stunden Anodisation entsprechen.

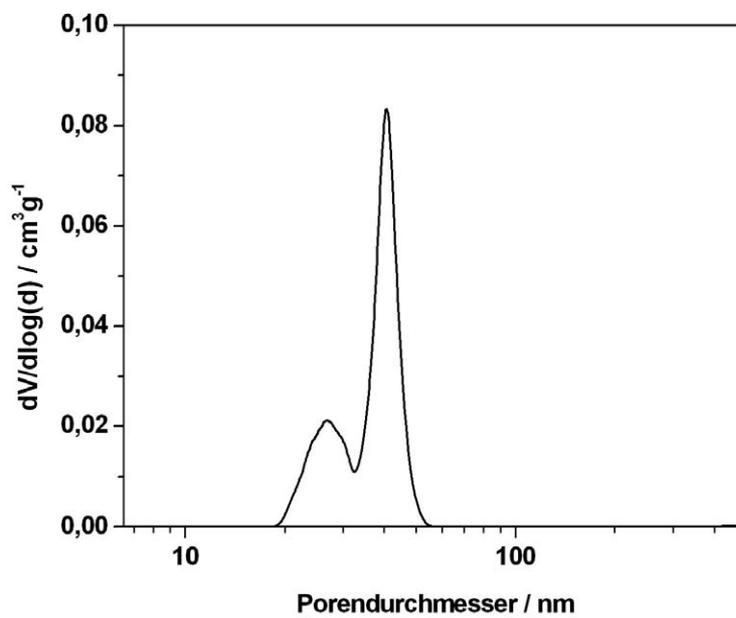
Hieraus ergibt sich nun die Fragestellung, in welchem Porendurchmesser ein Prozess resultiert, bei dem sich nach den zwei eben genannten Schritten nochmals  $z$  Stunden Anodisation anschließen. Konsequenterweise müsste man vermuten, dass die Prozedur denselben Porendurchmesser ergibt wie  $[x + y + z]$  Stunden Anodisation.

Hierzu wurde ein Aluminium-Blech (Legierung AlMn1) in 4-prozentiger Oxalsäure-Lösung bei einer Temperatur von 10 °C und einer Spannung von 40 Volt 8 Stunden lang anodisiert, 8 Stunden lang im Elektrolyten belassen und abschließend nochmals 8 Stunden anodisiert. (Der Spezialfall „ $x = y = z$ “ wurde willkürlich gewählt; es besteht keine allgemeine Notwendigkeit hierfür, siehe weiter unten.) Abbildung 73 und Abbildung 74 zeigen die Ergebnisse der Quecksilber- porosimetrie.

Schon in der Druck-Volumen-Kurve wird aufgrund der zwei Wendepunkte deutlich, dass hier keine monomodale Porengrößenverteilung vorliegt, was bei der Berechnung derselben bestätigt wird. Eine Betrachtung der genauen Lage der Maxima zeigt, dass das vorausgesagte Maximum, was  $[x + y + z] = 24$  Stunden Eloxieren entspricht, tatsächlich vorhanden ist (obwohl nur 16 Stunden Strom geflossen ist!). Zusätzlich ist ein zweites Maximum erkennbar, dessen Position dem Porendurchmesser von  $z = 8$  Stunden Eloxieren entspricht. Nicht vorhanden ist jedoch – wie eventuell vermutet werden könnte – ein Maximum, was 16 Stunden Eloxieren entspricht. Festzuhalten ist außerdem, dass es sich um nur zwei Moden handelt, obwohl der durchgeführte Zyklus bei oberflächlicher Betrachtung aus drei Phasen besteht.



**Abbildung 73:** Druck-Volumen-Kurve der quecksilberporosimetrischen Messung (Intrusion) einer Anodic Alumina-Probe mit stufenweise verjüngten Poren (2 Schichten).

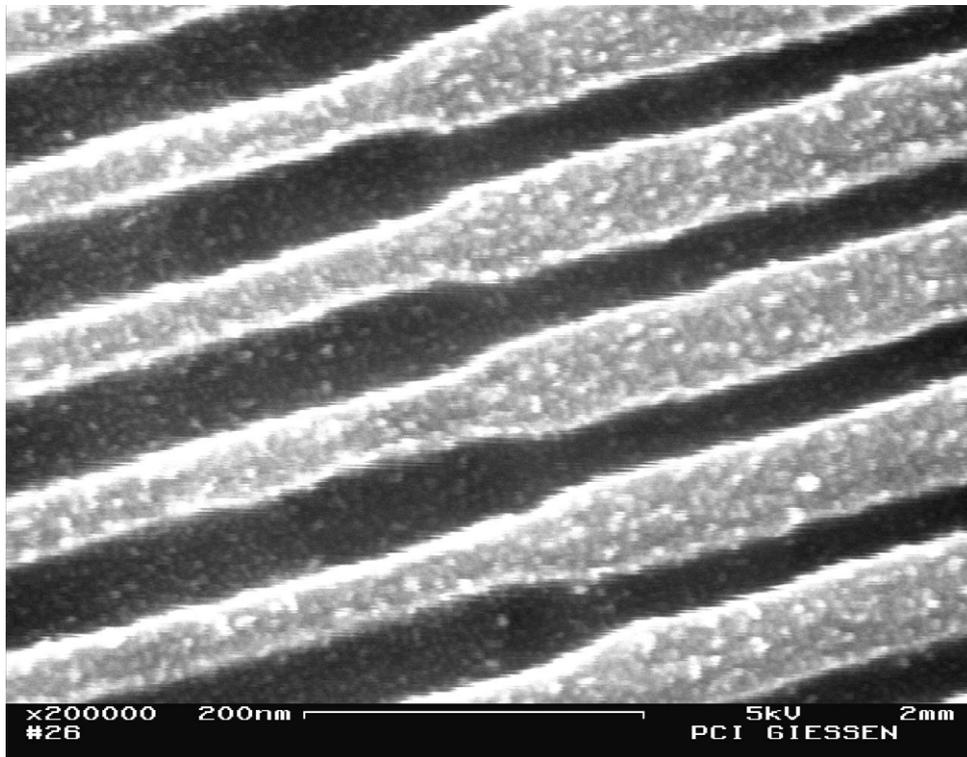


**Abbildung 74:** Porengrößenverteilung einer Anodic Alumina-Probe mit stufenweise verjüngten Poren (2 Schichten).

Eine genauere Betrachtung kann die experimentellen Ergebnisse jedoch widerspruchsfrei erklären: Auch wenn die Abfolge aus drei Phasen besteht, entstehen nicht etwa drei verschiedene Schichten Aluminiumoxid, sondern nur zwei. In Phase 1 wird für 8 Stunden eloxiert. Diese Schicht ist jedoch insgesamt noch weiteren 16 Stunden der potentialfreien Auflösung unterworfen. Da dies jedoch 24 Stunden Eloxieren entspricht, erhält man gemäß den bereits bekannten Ergebnissen den entsprechenden Porendurchmesser. In Phase 3 wird für weitere 8 Stunden eloxiert. Das nun anliegende Potential tangiert jedoch nicht die zuvor entstandene Oxidschicht. Vielmehr wächst die nun entstandene Oxidschicht zwischen der Metalloberfläche und der Unterseite der ersten Oxidschicht. Der Porendurchmesser dieser zweiten Oxidschicht entspricht dem von 8 Stunden Eloxieren. Offensichtlich ist also das Wachstum der beiden Oxidschichten vollkommen unabhängig voneinander. Auf die erste Oxidschicht hat es überhaupt keinen Einfluss, dass darunter noch eine zweite Schicht wächst. Ebenso scheint die zweite Oxidschicht nicht zu „spüren“, dass sie nicht an der Grenzfläche Metall – Elektrolyt zu wachsen beginnt (was den Normalfall darstellt), sondern an der Grenzfläche Metall – Oxidschicht.

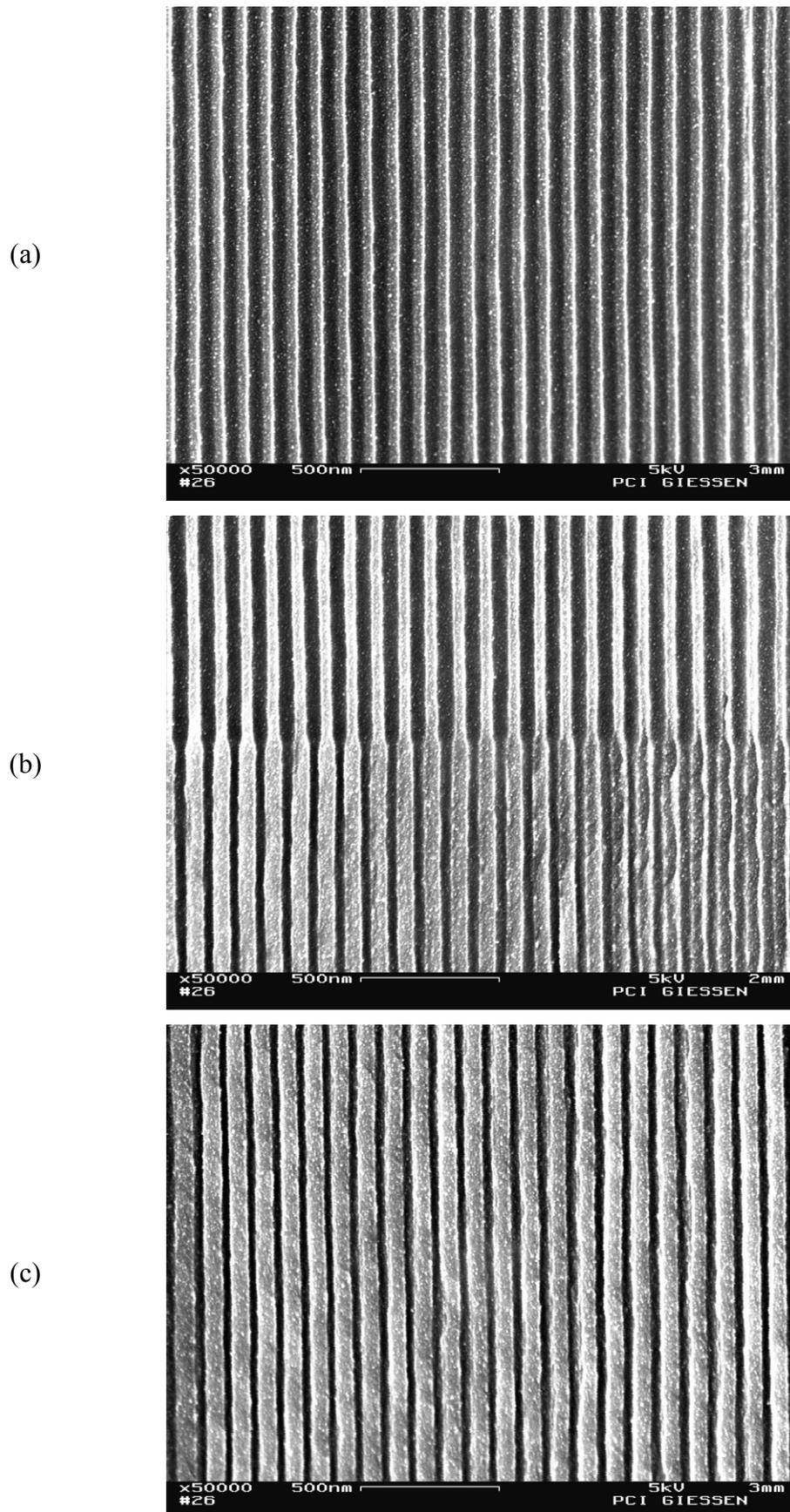
An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die oben gezeigte Porendurchmesserverteilung für sich allein betrachtet keineswegs einen Beweis für das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Schichten darstellt. Vielmehr könnte es auch so sein, dass die beiden verschiedenen Porendurchmesser nebeneinander – gemeint ist wortwörtlich nebeneinander – vorliegen. Um dies auszuschließen, wurden raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen einer analog synthetisierten Probe angefertigt. Im Gegensatz zu der eben diskutierten Probe wurde hier hochreines Aluminium verwendet, einerseits um zu zeigen, dass das Verfahren mit reinem Aluminium überhaupt funktioniert (und nicht etwa die Anwesenheit von möglicherweise die Löslichkeit des Oxids erhöhenden Fremdbestandteilen erforderlich ist), andererseits um aufgrund des zu erwartenden höheren Ordnungsgrades besser beurteilbare REM-Bilder zu erhalten. Die Temperatur (hier 20 °C) und die jeweiligen Dauern der einzelnen Phasen (hier: 7:56 h Anodisation – 7:56 h stromlos – 3:49 Anodisation) wurden ebenfalls geändert. Sinn dieser Variation war es, einen größeren Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Porendurchmessern zu erzielen, um diesen besser bildlich sichtbar machen zu können, insbesondere im Bereich der Grenzfläche zwischen den beiden unterschiedlichen Oxidschichten, also dort, wo die größeren in die kleineren Poren übergehen.

Genau dieser Bereich des Übergangs zwischen den beiden Schichten ist in Abbildung 75 detailliert gezeigt.



**Abbildung 75:** REM-Aufnahme (Querschnitt) einer Anodic Alumina-Probe mit stufenweise verzögerten Poren (2 Schichten) im Bereich der Grenzfläche zwischen den beiden Schichten.

Die drei REM-Aufnahmen in Abbildung 76 zeigen jeweils den Querschnitt von (a) der dem Elektrolyten zugewandten Schicht, (b) der Grenzfläche der beiden Schichten und (c) der dem Metall zugewandten Schicht in identischer Vergrößerung.



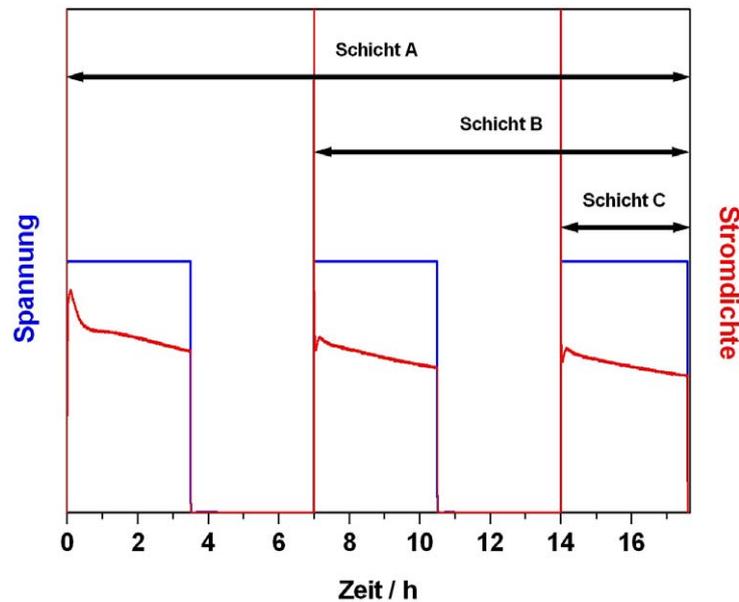
**Abbildung 76:** REM-Aufnahmen (Querschnitte) einer Anodic Alumina-Probe mit stufenweise verjüngten Poren (2 Schichten). (a) Ausschnitt aus der dem Elektrolyten zugewandten Schicht, (b) Grenzfläche zwischen den beiden Schichten und (c) Ausschnitt aus der dem Metall zugewandten Schicht.

Mittels dieser rasterelektronenmikroskopischen Bilder ist zweifelsfrei bewiesen, dass es sich tatsächlich um zwei unterschiedliche Schichten mit jeweils einem diskreten Porendurchmesser handelt. Die Abbildungen Abbildung 76 (a) und (c) sind jeweils in vielen Mikrometern Entfernung von der Grenzfläche entstanden (eher am anderen Ende der jeweiligen Schicht), um zu zeigen, dass der Porendurchmesser über die komplette Schichtdicke konstant ist. Man kann das Porensystem also als eine hexagonale Anordnung von übereinanderliegenden und miteinander verbundenen Zylindern unterschiedlichen Durchmessers beschreiben. Abbildung 75 belegt eindrucksvoll, wie perfekt die zwei unterschiedlichen Schichten ineinander übergehen. Die Längsachse der Poren ist in keinsten Weise gegeneinander verschoben. Der Übergang zwischen den Schichten findet auf einer Schichtdicke von nur wenigen Nanometern statt; in diesem kleinen Übergangsbereich ist die Pore perfekt flaschenhalsförmig ausgebildet. Sowohl in dieser Abbildung als auch in Abbildung 76 b ist des Weiteren zu erkennen, dass die Grenzfläche der Schichten absolut orthogonal zu der Längsachse der Poren verläuft, was wiederum für eine sehr konstante Schichtbildungsgeschwindigkeit spricht.

Da im gezeigten Experiment das Wachstum der zwei übereinanderliegenden Schichten offenbar absolut unabhängig voneinander erfolgte, sollte es möglich sein, auch mehr als zwei Schichten zu erzeugen. Für den Aufbau von drei übereinanderliegenden Oxidschichten muss das Experiment in fünf oder sechs Phasen eingeteilt werden. (Die sechste Phase ist optional, siehe weiter unten.) Der im Folgenden dargestellte Versuch wurde bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt, Elektrolyt war eine 4-gewichtsprozentige Oxalsäure-Lösung, anodisiert wurde die Legierung AlMn1 bei 40 Volt.

Die (willkürlich) selbst festgelegte Vorgabe dieses Experiments war es, eine Anordnung von drei übereinanderliegenden Oxidschichten zu erzeugen, die die Porendurchmesser 30, 50 und 70 nm aufweisen. Dies wird unter den gegebenen Bedingungen durch folgende Sequenz erreicht: 3:30 h Anodisation – 3:30 h stromlos – 3:30 h Anodisation – 3:30 h stromlos – 3:35 Anodisation.

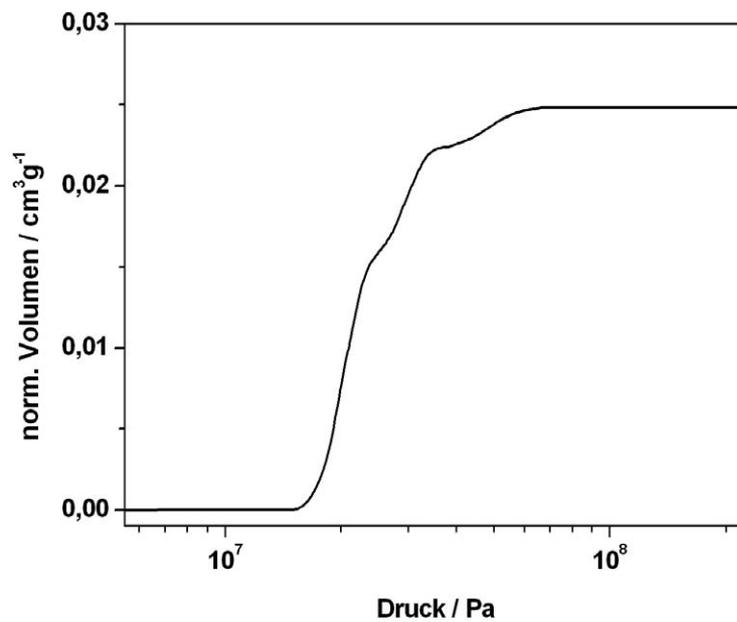
Abbildung 77 zeigt den Spannungsverlauf, der wie soeben angegeben programmiert wurde, sowie den experimentell ermittelten Verlauf der Stromdichte. Zudem ist illustriert, welchen Phasen des Experiments den einzelnen Schichten zuzuordnen sind, wobei „Schicht A“ die am weitesten außen liegende Oxidschicht bezeichnet und „Schicht C“ diejenige, die an die Barriere-Schicht angrenzt.



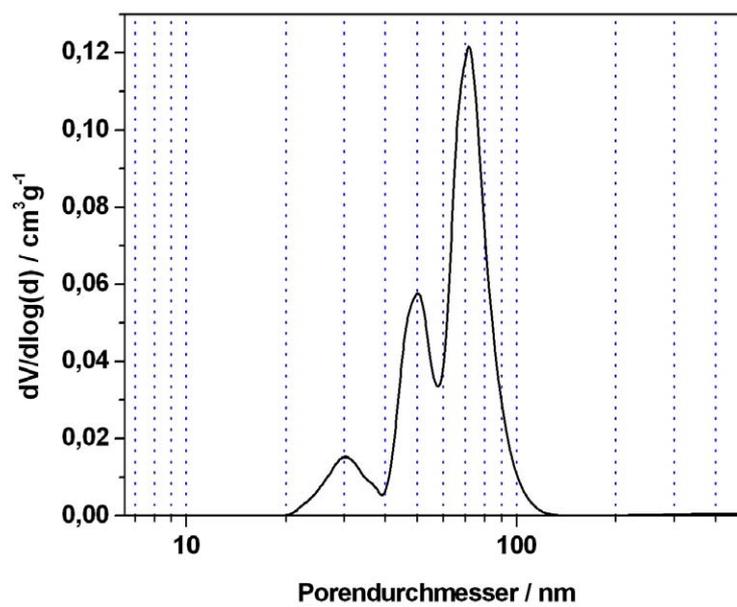
**Abbildung 77:** Vorgegebener Spannungsverlauf und gemessener Stromdichteverlauf des Versuchs zur Herstellung dreier übereinanderliegender Oxidschichten mit den Porendurchmessern 30, 50 und 70 nm.

Hier ist auffällig, dass der Stromdichteverlauf während der einzelnen Phasen nahezu identisch ist. Vor allem das Vorhandensein des charakteristischen Verlaufs der Stromdichtekurve am Anfang jeder Phase ist ein weiteres Indiz dafür, dass die aktuelle Schichtbildung unabhängig von den bereits vorhandenen Oxidschichten erfolgt.

Der Erfolg des Experiments in Form der Ergebnisse der Quecksilber- porosimetrie ist in Abbildung 78 und Abbildung 79 dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass die drei gewünschten Porendurchmesser von 30, 50 und 70 nm exakt getroffen wurden.



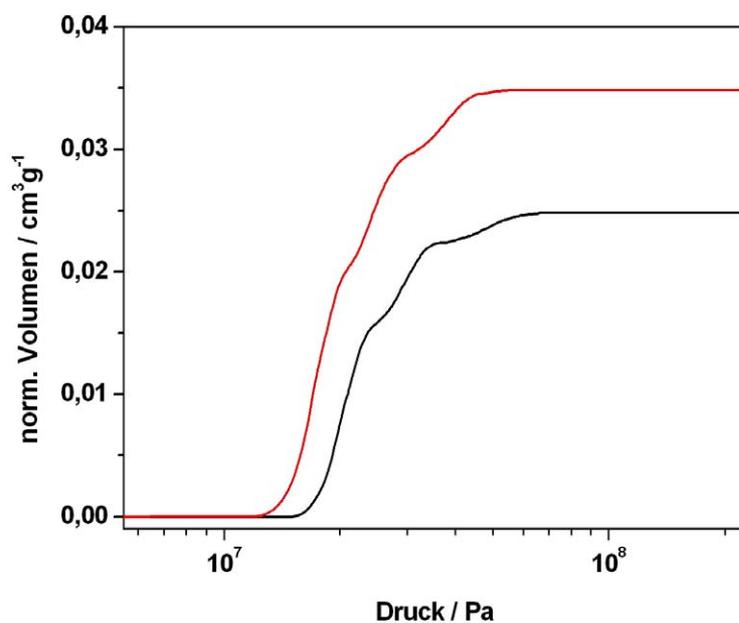
**Abbildung 78:** Druck-Volumen-Kurve der quecksilberporosimetrischen Messung (Intrusion) einer Anodic Alumina-Probe mit stufenweise verjüngten Poren (3 Schichten; Ziel: 30 – 50 – 70 nm).



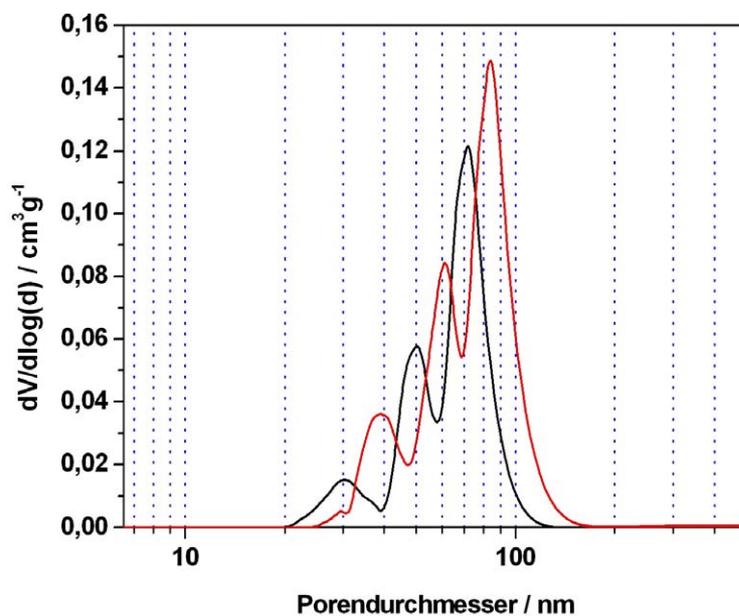
**Abbildung 79:** Porengrößenverteilung einer Anodic Alumina-Probe mit stufenweise verjüngten Poren (3 Schichten; Ziel: 30 – 50 – 70 nm).

Es besteht keine Notwendigkeit, die Unterschiede im Porendurchmesser zwischen den Schichten äquidistant zu wählen. Es ist genauso gut möglich, Systeme zu erzeugen, bei denen die Porendurchmesser-Differenzen unterschiedlich groß sind. Es müssen nur die Dauern der einzelnen Phasen des Experiments entsprechend angepasst werden (diese wären dann folglich unterschiedlich lange).

Eine Parallelverschiebung der Porendurchmesser sämtlicher Schichten gleichzeitig zu höheren Werten hin ist möglich, indem die letzte Phase entsprechend verlängert wird. Dies kann sogar noch *nachträglich* erfolgen, wie der folgende Versuch zeigt: Ein Teil der zuletzt dargestellten Probe mit den Porendurchmessern 30, 50 und 70 nm sollte gezielt auf die Porendurchmesser 40, 60 und 80 nm vergrößert werden. Die Poren der einzelnen Schichten sollten also gleichzeitig um jeweils 10 nm aufgeweitet werden. Hierzu wurde die Probe für 3:30 h ohne Anlegen einer elektrischen Spannung dem Elektrolyten ausgesetzt (selbstverständlich wieder 4-gewichtsprozentige Oxalsäure-Lösung bei 20 °C, da sonst die Wachstumsrate des Porendurchmessers eine andere wäre) und anschließend porosimetrisch untersucht (Abbildung 80 und Abbildung 81).



**Abbildung 80:** Druck-Volumen-Kurven der quecksilberporosimetrischen Messung (Intrusion) einer Anodic Alumina-Probe mit stufenweise verjüngten Poren vor (schwarz) und nach (rot) der nachträglichen Aufweitung von 30 – 50 – 70 nm auf 40 – 60 – 80 nm.



**Abbildung 81:** Porengrößenverteilungen einer Anodic Alumina-Probe mit stufenweise verjüngten Poren vor (schwarz) und nach (rot) der nachträglichen Aufweitung von 30 – 50 – 70 nm auf 40 – 60 – 80 nm.

Offensichtlich ist es tatsächlich gelungen, die Porendurchmesser der drei übereinanderliegenden Schichten gleichzeitig um jeweils 10 nm zu verschieben, was beim Vergleich der Druck-Volumen-Kurven und der daraus berechneten Porengrößenverteilungen sehr gut deutlich wird.

Es ist des Weiteren erwähnenswert, dass zwischen der Herstellung der Original-Probe und der Aufweitung mehrere Tage vergangen waren, sodass eine eventuelle Alterung des Aluminiumoxids keinen Einfluss auf den Vorgang zu haben scheint.

Im Übrigen können auch die Schichtdicken der verschiedenen, übereinanderliegenden Oxidschichten innerhalb bestimmter Grenzen frei gewählt werden. Hierzu muss einfach die Dauer der Phase, in der das elektrische Potential anliegt, entsprechend verändert werden, wobei dann aber gleichzeitig auch die Dauer der darauf folgenden potentialfreien Phase gegenläufig angepasst werden muss, sodass deren Summe konstant ist und dem gewünschten Porendurchmesser entspricht.

Da jedoch keine einfachen Charakterisierungsmethoden zur Verfügung stehen, die Dicken der einzelnen Schichten separat voneinander zu ermitteln, wurde dieser Aspekt im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht.

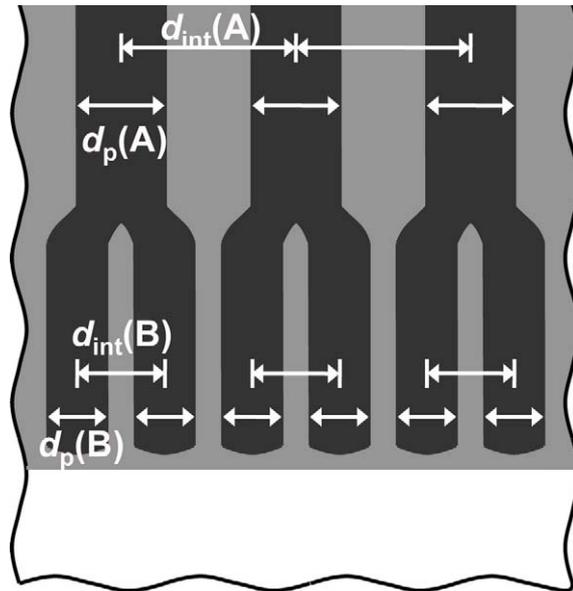
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in diesem Kapitel eine Verfahren vorgestellt wurde, das es erlaubt, ein System aus mehreren Oxidschichten auf Aluminium aufzubauen, deren Porendurchmesser und deren Schichtdicken jeweils einzeln festgelegt werden können. Die einzige Einschränkung besteht darin, dass der Porendurchmesser von außen nach innen stets nur abnehmen, nicht aber zunehmen kann. Das dargestellte Verfahren beruht auf der Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Dauer der Anodisation (genauer: der Gesamtdauer des Verbleibs der Probe im Elektrolyten). Diese Abhängigkeiten sind so nicht literaturbekannt. Möglicherweise liegt das darin begründet, dass die veröffentlichten Arbeiten zum größten Teil das Ziel verfolgen, möglichst perfekt geordnete Porensysteme zu generieren. Dies erfordert Temperaturen knapp über dem Gefrierpunkt des Elektrolyten. Hier ist jedoch die eben erwähnte Zeitabhängigkeit nur sehr schwach ausgeprägt, sodass dies eventuell den Grund darstellt, warum über die

(äußerst gezielte!) stufenweise Verjüngung der Poren von Anodic Alumina nach diesem Prinzip bisher in keinsten Weise berichtet wurde.

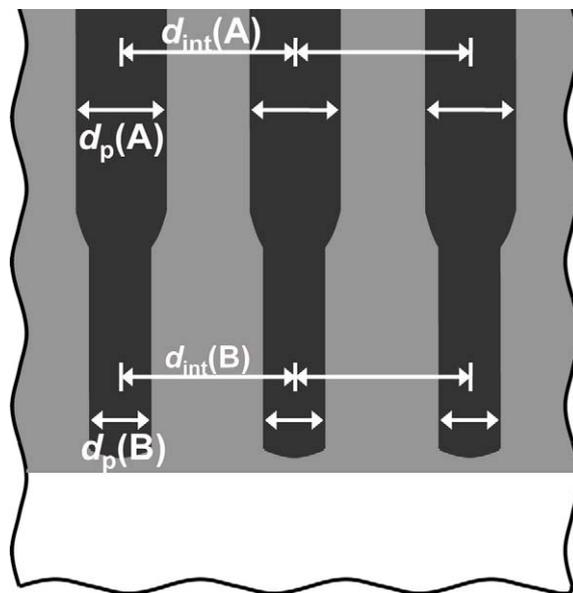
Um Verwechslungen vorzubeugen, sollte darauf hingewiesen werden, dass einige Prozeduren bekannt sind, die auf den ersten Blick ähnlich sind, sich aber bei genauerem Hinsehen von dem hier dargestellten Verfahren unterscheiden, sowohl hinsichtlich der dahinterstehenden Methodik als auch hinsichtlich der resultierenden Porengeometrie. Beispielsweise existieren einige Arbeiten über die Darstellung von *verzweigten* Poren, die meist durch Spannungssprünge während der Anodisation erzielt werden.<sup>[100-103]</sup> Durch periodische Spannungsänderungen kombiniert mit chemischem Ätzen wurden periodische und teilweise verzweigte Porenstrukturen erhalten.<sup>[104]</sup> Auch Anodic Alumina, bei dem die Poren in jeweils mehrere Poren kleineren Durchmessers münden, kann dargestellt werden.<sup>[105]</sup> Trichterförmige Poren können erhalten werden, indem in aufeinanderfolgenden Schritten in zwei verschiedenen Elektrolyten anodisiert wird.<sup>[106]</sup> Periodische Änderungen des Porendurchmessers können durch eine Kombination von „mild anodization“ und „hard anodization“ erzielt werden.<sup>[107]</sup> Dieses Verfahren, das auch den Einsatz zweier verschiedener Elektrolyte beinhaltet, wurde später noch dahingehend verbessert, dass nur noch ein Elektrolyt benötigt wird, dafür aber Spannungspulse im Millisekundenbereich eingesetzt werden.<sup>[108]</sup> Kürzlich wurde eine Methode veröffentlicht, die noch komplexere Porenarchitekturen ermöglicht und auf einem oszillatorischen Verlauf der Stromdichte beruht.<sup>[109]</sup> Auch über stufenweise verjüngte Poren wurde bereits berichtet,<sup>[110-112]</sup> jedoch haben alle diese Verfahren gemeinsam, dass die Anodisationsschritte und die Aufweitungsschritte in unterschiedlichen Elektrolytlösungen stattfinden. Das hat zur Folge, dass die Synthese präparativ aufwendiger ist, da nach jedem Schritt die Lösung gewechselt werden muss; außerdem können die Porendurchmesser der einzelnen Schichten nicht so gezielt eingestellt werden wie bei der Methode, die in dieser Arbeit vorgestellt wurde. Hier ist die Wachstumsrate des Porendurchmessers während der Anodisation exakt gleichgroß wie während der stromlosen Phase, sodass die Zeitdauern der einzelnen Phasen wesentlich einfacher berechnet werden können und die gewünschten Porendurchmesser zielsicher erhalten werden.

Abbildung 82 und Abbildung 83 verdeutlichen nochmals schematisch den Unterschied zwischen dem oben angesprochenen verzweigten und einem verzüngten Porensystem. Bei einer Porenverzweigung wird unmittelbar auch der Porenabstand geändert. Sollen die Poren der ersten Oxidschicht mit denen der zweiten verbunden sein, so ist dies aus geometrischen Gründen nur möglich, wenn die Porenabstände in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Wird ein anderes Verhältnis gewählt oder stimmt das Verhältnis aufgrund experimenteller Schwankungen nicht exakt, so hat man zwar durchaus zwei unterschiedliche Oxidschichten übereinander vorliegen, es besteht aber keine Durchgängigkeit des Porensystems.

Dies ist bei dem in dieser Arbeit dargestellten Verfahren anders: Aufgrund des konstanten Potentials bleibt der Porenabstand unverändert. Daher ist auch zwangsläufig sichergestellt, dass die Porenausgänge der oberen Schicht direkt in die Poreneingänge der unteren Schicht münden. Theoretisch wäre es zwar denkbar, dass diese gegeneinander verschoben sind. Dies ist jedoch eher unwahrscheinlich, da der Elektrolyt ausschließlich durch die Poren der bereits vorhandenen Oxidschicht Zugang zur Barrierschicht hat. Des Weiteren ist die Auflösung der zwischenzeitlich gebildeten Barrierschicht genau dort am stärksten, wo sich bereits die Poren der darüberliegenden Schicht befinden, da die Auflösung feldinduziert erfolgt und die elektrische Feldstärke dort am größten ist. Aufgrund dieser Überlegungen kann beinahe ausgeschlossen werden, dass keine Verbindung zwischen den unterschiedlichen Oxidschichten besteht. Im Übrigen wurde durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zumindest für den Fall eines aus zwei Schichten bestehenden Porensystems eindrucksvoll bestätigt, wie perfekt die Poren der unterschiedlichen Schichten ineinander übergehen. Es gibt keinen Grund anzunehmen, dass dies bei einer größeren Anzahl von Schichten oder bei einer nachträglichen Aufweitung der Poren (d. h. einer Parallelverschiebung der Maxima der Porendurchmesser-Verteilung) anders sein sollte. Daher ist die entwickelte Methode abgesehen von der oben erwähnten Restriktion (Porendurchmesser kann von außen nach innen nur abnehmen) relativ universell einsetzbar, insbesondere unter Berücksichtigung der Tatsache, dass auch die Schichtdicken (mit gewissen Einschränkungen) unabhängig voneinander gewählt werden können.



**Abbildung 82:** Schematische Darstellung der literaturbekannten Methode der Porenverzweigung.



**Abbildung 83:** Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode der Porenverjüngung.

## 5.7 Mikrostrukturierung von Aluminium-Oberflächen durch andere elektrochemische Verfahren

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass sich durch die Anodische Oxidation von Aluminium dessen Oberfläche mikrostrukturieren lässt – wobei die damit einhergehende Erzeugung eines mehr oder weniger geordneten Porensystems je nach Zielsetzung gegebenenfalls nur einen Nebeneffekt darstellt. In Kapitel 5.8 wird darauf aufbauend dargelegt, dass derartig mikrostrukturierte Oberflächen nach chemischer Hydrophobierung einen Lotus-Effekt aufweisen können.

Das in dieser Arbeit bislang untersuchte Verfahren zur Erzeugung von Lotus-Effekt-fähigen Oberflächen (konventionelle Anodisation unter vergleichsweise extremen Bedingungen) hat zwei Nachteile: Einerseits ist es aufgrund der elektrochemischen Bedingungen zeit- und energieintensiv, zum anderen hat sich herausgestellt, dass die hergestellten Oberflächen teilweise eine gewisse Intoleranz gegenüber mechanischer Beanspruchung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser aufweisen. Ein möglicher Grund für den letztgenannten Punkt liegt darin, dass die Dimensionen der strukturegebenden Elemente nicht genau die erforderliche Größe besitzen. Ein Vergleich mit der Struktur des Vorbilds aus der Botanik, des Blattes der Lotus-Pflanze, zeigt, dass eine Strukturierung im  $\mu\text{m}$ -Bereich angestrebt werden sollte.

Dies ist allerdings mit den konventionellen Verfahren zur Anodisation von Aluminium-Oberflächen (d. h. das Eloxieren mit Gleichstrom in Schwefel-, Oxal- oder Phosphorsäure) nicht direkt möglich, da hierbei bekanntermaßen Periodizitäten im zwei- bis dreistelligen Nanometerbereich erzeugt werden. Daher wurde nach Verfahren gesucht, die möglicherweise zu Strukturen auf einer größeren Längenskala führen.

### 5.7.1 Salzsäure als Elektrolyt (Wechselstrom)

Ein Verfahren zur Aufrauung von Aluminium-Oberflächen ist das sogenannte „Elektrolytische Mattieren“. Dieses Verfahren beinhaltet die elektrolytische Behandlung des Aluminiums mit Wechselstrom in Salpetersäure oder vorzugsweise in Salzsäure. Es ist

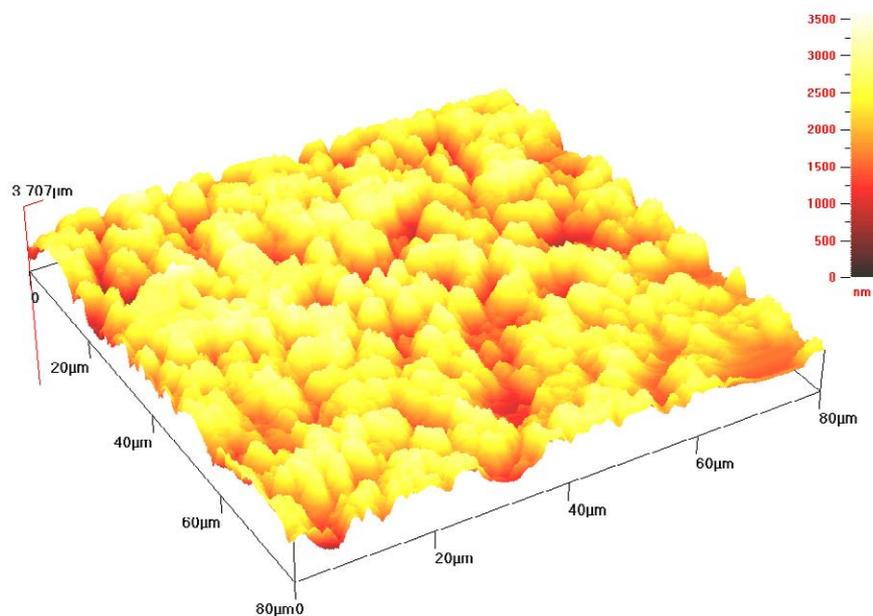
in industriellen Prozessen durchaus verbreitet, vorrangig mit dem Ziel, bestimmte optische Effekte zu erzielen. Daher stellt der Prozess als solches nichts grundlegend Neues dar, er ist jedoch unter akademischen Gesichtspunkten bisher noch nicht untersucht.

Daher besteht die Zielsetzung nun darin, das Verfahren im Hinblick auf seine Tauglichkeit für die (möglichst gezielte) Mikrostrukturierung zu untersuchen und nötigenfalls abzuwandeln und weiterzuentwickeln.

### 5.7.1.1 Ohne weitere Oberflächenbehandlung

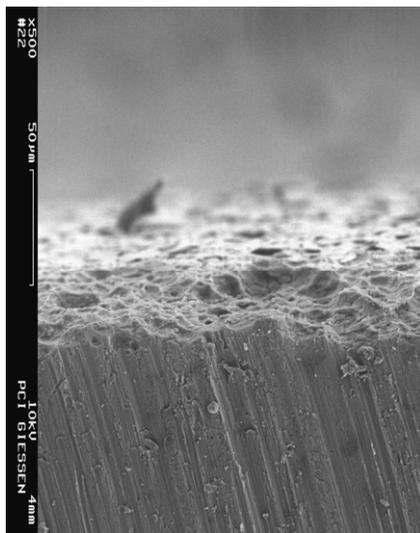
Im einfachsten Fall wird die Aluminium-Oberfläche durch die Elektrolytische Mattierung ausschließlich aufgeraut, ohne anschließende Verfahrensschritte.

Abbildung 84 zeigt eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme (AFM) einer repräsentativen Probe. Die zugrundeliegenden Versuchsparemeter können dem Syntheseteil (Kapitel 3.2.1) entnommen werden.

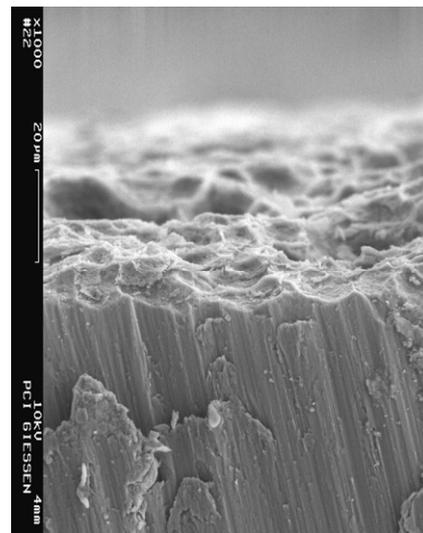


**Abbildung 84:** AFM-Bild einer elektrolytisch matteden Aluminium-Oberfläche.

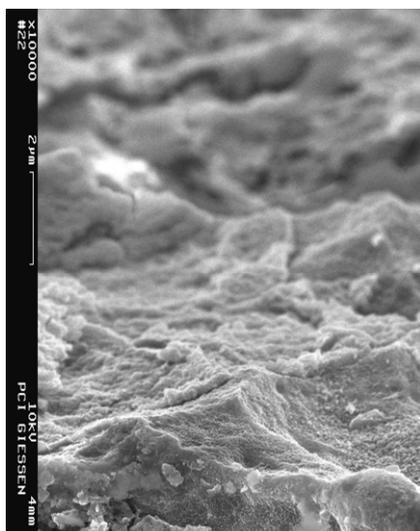
Die Abbildung 85a-d zeigen REM-Aufnahmen einer entsprechenden Probe. Sowohl anhand des AFM- als auch anhand der REM-Bilder ist zu erkennen, dass die auf diesem Wege erhaltenen Proben eine Rauigkeit im  $\mu\text{m}$ -Maßstab aufweisen.



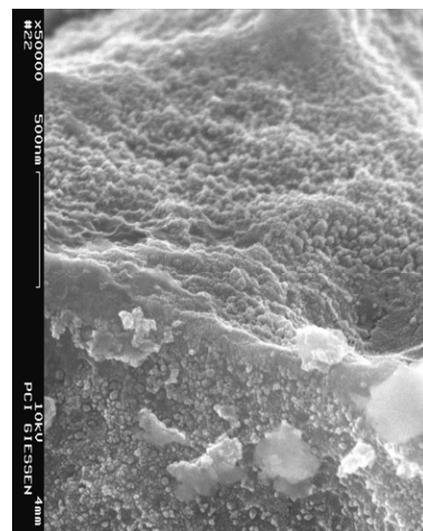
(a) x 500



(b) x 1.000



(c) x 10.000



(d) x 50.000

**Abbildung 85:** REM-Aufnahmen (Querschnitt) einer elektrolytisch mattierten Aluminium-Oberfläche in verschiedenen Vergrößerungen.

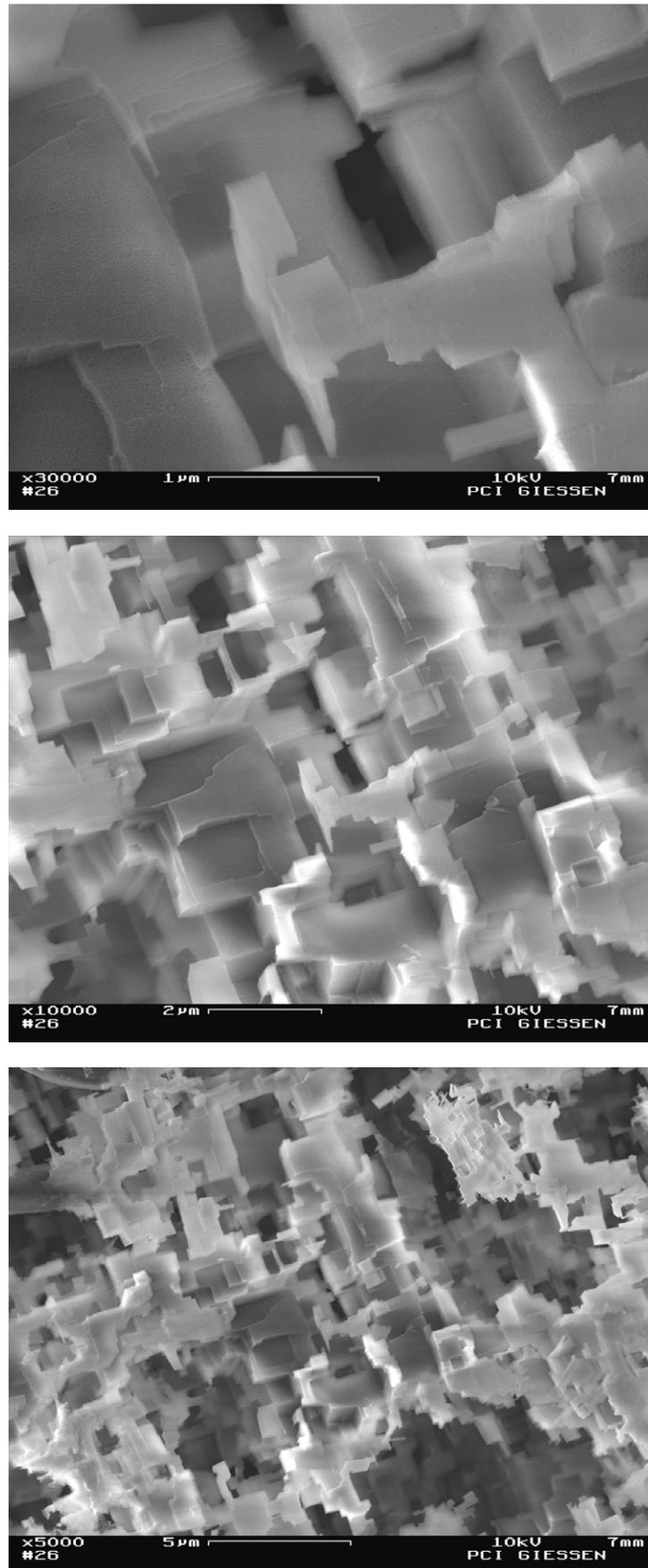
### 5.7.1.2 Anschließende Anodische Oxidation

Nachdem nun das Aluminium aufgeraut ist, kann es sinnvoll sein, der entstandenen Oberfläche eine Unterstruktur zu geben, sinnvollerweise eine Größenordnung niedriger als die vorhandene Struktur. Zielsetzung soll es also sein, als ersten Schritt die Oberfläche „grob“, d. h. im  $\mu\text{m}$ -Maßstab, zu strukturieren und anschließend in einem zweiten Schritt eine „feine“ Struktur, d. h. im  $\text{nm}$ -Maßstab darauf zusetzen.

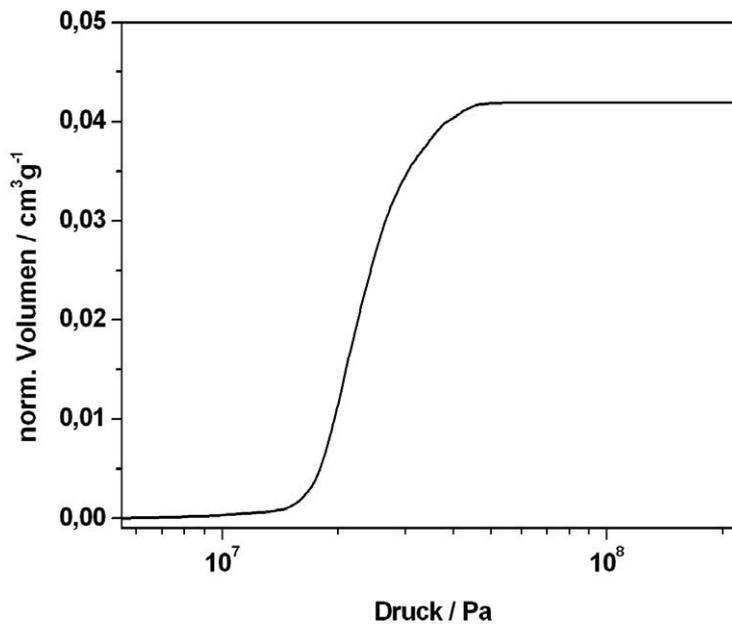
Hierzu wurden Aluminium-Bleche unter typischen Bedingungen elektrolytisch mattiert und anschließend unter ebenfalls typischen Bedingungen konventionell anodisiert (Parameter der elektrolytischen Mattierung wie oben; Parameter der Anodisation: 4-gewichtsprozentige Oxalsäure-Lösung bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 40 Volt für 24 Stunden).

Hierbei konnten Ergebnisse erzielt werden, die nicht ohne Weiteres zu erwarten waren (siehe Abbildung 86): Die Oberfläche ist zerklüftet; innerhalb der einzelnen Blöcke haben sich jedoch unbeeindruckt vom großen Ganzen die Poren ausgebildet. Es ist bemerkenswert, dass ausschließlich gerade, glatte Bruchkanten mit rechten Winkeln zu beobachten sind. Es ist kaum ein Motiv zu erkennen, dass keine kubische Form aufweist.

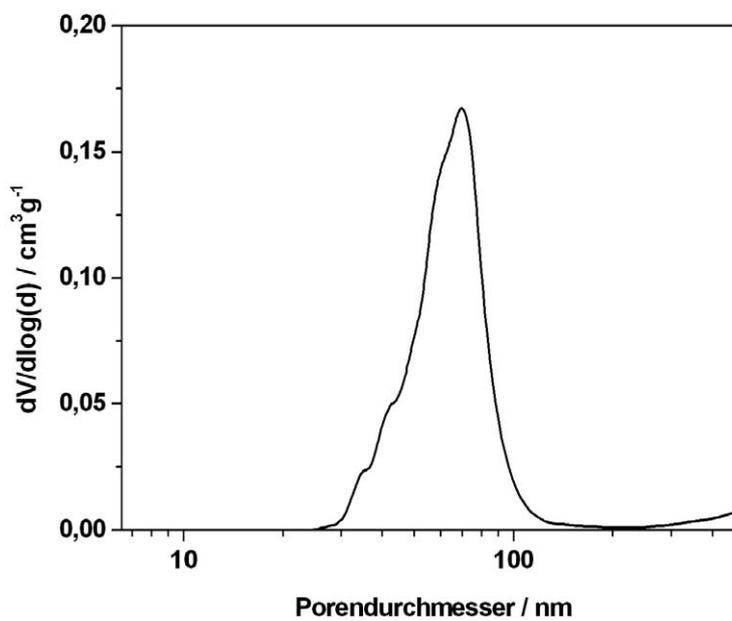
Da die Poren in den REM-Aufnahmen leider nur recht unscharf erkennbar sind, zeigen Abbildung 87 und Abbildung 88 die Ergebnisse der Quecksilber- porosimetrie dieser Probe, um die Existenz der Poren zu bekräftigen.



**Abbildung 86:** REM-Aufnahmen einer elektrolytisch matteden und anschließend konventionell anodisierten Aluminium-Oberfläche in verschiedenen Vergrößerungen.



**Abbildung 87:** Druck-Volumen-Kurve der quecksilberporosimetrischen Messung (Intrusion) einer Anodic Alumina-Probe, die zunächst elektrolytisch mattiert und anschließend konventionell anodisiert wurde.



**Abbildung 88:** Porengrößenverteilung einer Anodic Alumina-Probe, die zunächst elektrolytisch mattiert und anschließend konventionell anodisiert wurde.

## 5.7.2 Perchlorsäure als Elektrolyt

### 5.7.2.1 Ohne weitere Oberflächenbehandlung

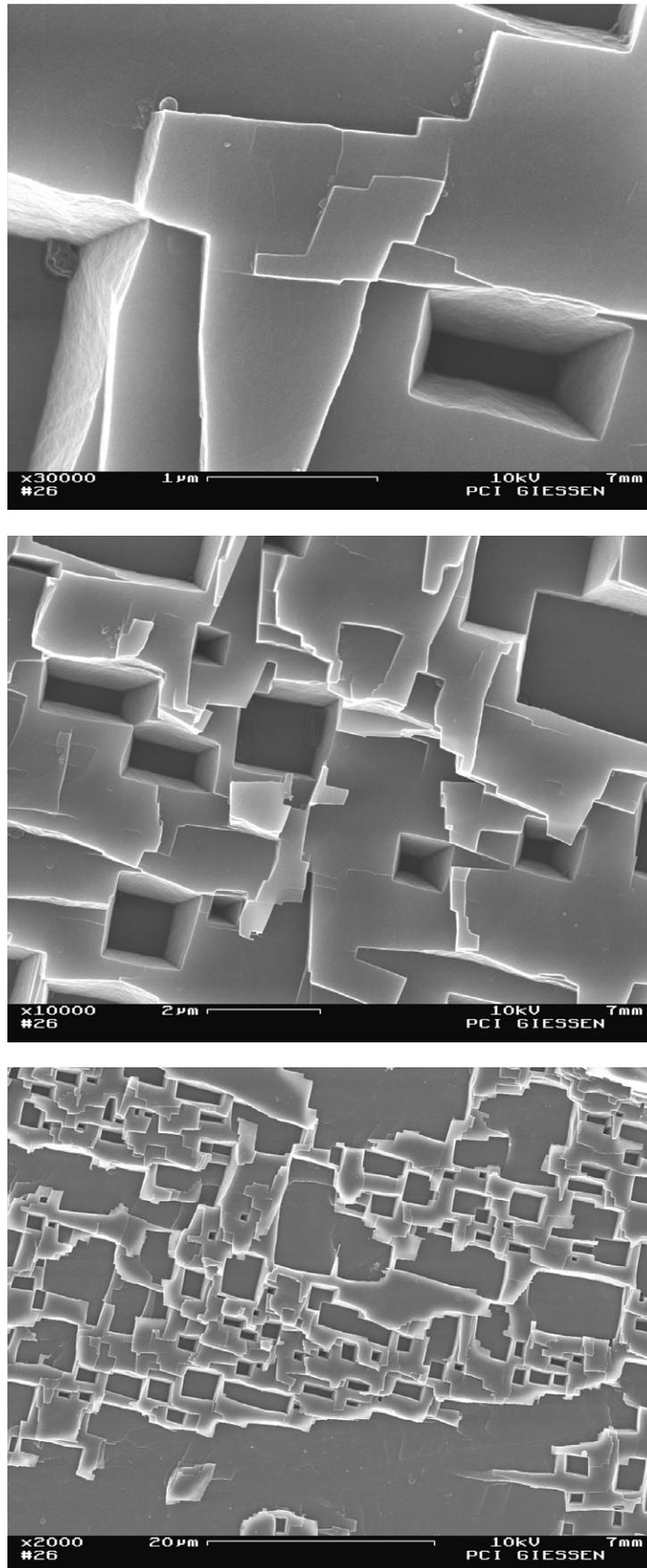
Bekanntermaßen ist es üblich, zur Erzeugung hoch geordneter Porensysteme das Aluminium zu elektropolieren. Das Verfahren des Elektropolierens ist im Grunde nichts anderes als ein gewöhnlicher Eloxal-Prozess, allerdings unter Verwendung eines Elektrolyten, in dem Aluminiumoxid vollständig löslich ist. Es wird also durch Anodische Oxidation eine Oxidschicht auf der Metalloberfläche gebildet, die sofort wieder gelöst wird. Hiermit können (im wörtlichen Sinne) spiegelglatte Oberflächen erzielt werden. Als Elektrolyt kommt üblicherweise eine Lösung von Perchlorsäure in Ethanol zum Einsatz.

Die Konzentration der Perchlorsäure beträgt typischerweise 20 Vol.-%; als Spannung wird in der Regel diejenige Spannung verwendet, mit der anschließend anodisiert wird, also im zweistelligen Volt-Bereich.

Abweichend zu dem etablierten Verfahren wurden auch Experimente unter deutlich milderer Bedingungen durchgeführt. So wurde für die im Folgenden gezeigten Proben nur Perchlorsäure einer Konzentration von 2 Vol.-%, also eine Verdünnung um den Faktor 10, eingesetzt. Außerdem wurde eine Spannung von nur 6 Volt verwendet. (Alle weiteren Parameter siehe „Synthese“-Kapitel 3.2.2.)

Bereits mit bloßem Auge sind auf derart behandelten Aluminium-Oberflächen Strukturen erkennbar, die am ehesten als „Flitter“ beschrieben werden können. Abbildung 89 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer solchen Probe in verschiedenen Vergrößerungen.

Diese Bilder sind der im vorherigen Kapitel gezeigten Abbildung 86 erstaunlich ähnlich, mit dem Unterschied, dass die Oberfläche (wie später gezeigt wird: *noch*) keine Poren enthält. Auch hier ist eine zerklüftete Oberfläche entstanden, die beinahe ausschließlich gerade Bruchkanten und annähernd rechte Winkel enthält.



**Abbildung 89:** REM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen desselben Ausschnitts einer Aluminium-Probe, die in Perchlorsäure unter milden Bedingungen blockartig strukturiert wurde.

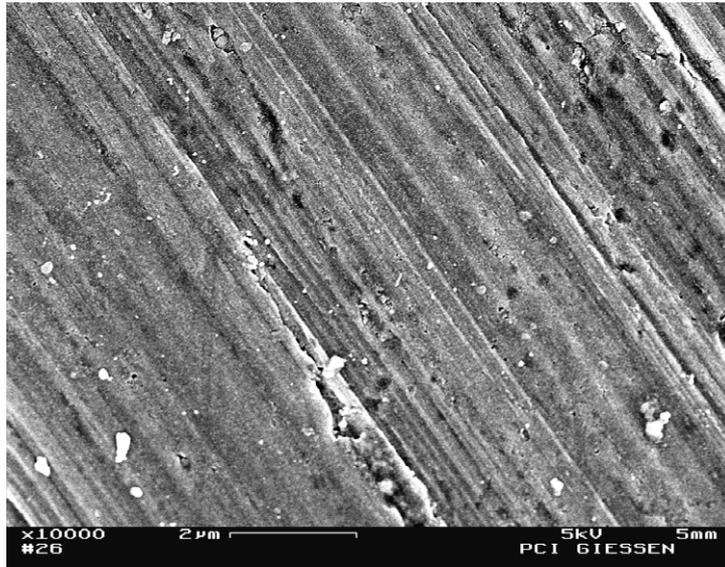
Jedenfalls entspricht das Gezeigte nicht einer elektrolysierten Oberfläche, sondern viel eher deren Gegenteil. Dieses Phänomen kann wie folgt erklärt werden:

Wie oben bereits angesprochen, wird bei einer „echten“ Elektrolyse das Metall anodisch oxidiert und das gebildete Oxid aufgrund der extremen Säurestärke der Perchlorsäure umgehend wieder aufgelöst. Hierdurch wird die Oberfläche eingeebnet.

Bei dem hier vorgestellten, modifizierten Verfahren mit einer verdünnten Perchlorsäure-Lösung ist die Säure jedoch nicht in der Lage, für eine vollständige Auflösung zu sorgen. Zwar wird das Aluminium oxidiert, das oberflächlich gebildete Oxid wird auch umgehend wieder aufgelöst, allerdings nur teilweise. Offensichtlich findet die Auflösung aber über die ganze Fläche gesehen nicht „gleichmäßig schlecht“ statt, sondern es gibt Bereiche, in denen das Oxid vollständig bis auf das Metall herunter gelöst wird, und direkt daneben Bereiche, wo das Oxid vollständig erhalten bleibt. Das nicht gelöste Oxid begünstigt aufgrund seiner isolatorischen Wirkung möglicherweise noch die weitere Oxidation und Auflösung an genau den Stellen, die sowieso schon tiefer liegen; die Niveau-Unterschiede werden somit immer stärker.

Der Grund, warum sich die Struktur, die hier entsteht, blockartig und mit relativ glatten Kanten darstellt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht zweifelsfrei geklärt werden. Es wird vermutet, dass die glatten Bruchkanten die ursprünglichen Korngrenzen des Aluminium-Metalls darstellen, also im Grunde die Aluminium-Kristallite abgebildet werden. Innerhalb eines einzigen Kristallits gibt es keine Unterschiede, die verschiedenen Kristallite hingegen haben alle eine unterschiedliche Orientierung zur Oberfläche. Diejenigen Kristallite, die eine bestimmte Orientierung zur Oberfläche haben, wo eben der Elektrolyt angreift, werden bevorzugt aufgelöst, während Kristallite, die eine andere Orientierung besitzen, weniger leicht aufgelöst werden. Daher wird ein Teil der Kristallite gelöst, ein anderer Teil nicht – das Resultat ist die gezeigte, blockartige Struktur.

Diese Argumentation legt den Verdacht nahe, dass es sich hier um einen rein chemischen Prozess handeln könnte und gar keine elektrochemische Strukturierung vorläge. Daher wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen das Aluminium-Metall unter ansonsten identischen Bedingungen der Perchlorsäure-Lösung ausgesetzt wurde, allerdings wurde keine Spannung angelegt. Das Ergebnis ist in Abbildung 90 gezeigt; zum besseren Vergleich entspricht die Vergrößerung derjenigen von Abbildung 89 Mitte.



**Abbildung 90:** REM-Aufnahme einer Aluminium-Oberfläche, die dem Verfahren zur blockartigen Strukturierung ausgesetzt wurde, allerdings ohne den Einfluss einer elektrischen Spannung.

Es ist offensichtlich, dass hier die originale Metall-Oberfläche zu sehen ist. Ohne den Einfluss einer elektrischen Spannung bewirkt die Perchlorsäure also keine Strukturierung der Oberfläche, sodass der oben gezeigte Prozess zu Recht als eine *elektrochemische* Methode der Mikrostrukturierung von Aluminium-Oberflächen bezeichnet werden kann.

### 5.7.2.2 Anschließende Anodische Oxidation

Die im vorangegangenen Kapitel 5.7.2.1 erhaltene Struktur ist per se schon durchaus interessant und möglicherweise erfolgversprechend in Bezug auf neuartige Oberflächen-Eigenschaften. Allerdings kann es erwünscht sein, die auf diese Weise erhaltene (metallische) Oberfläche zusätzlich zu anodisieren. Einerseits um die Oberfläche zu passivieren, andererseits um ihr ein Porensystem zu verleihen, was für die üblichen Zwecke genutzt werden kann.

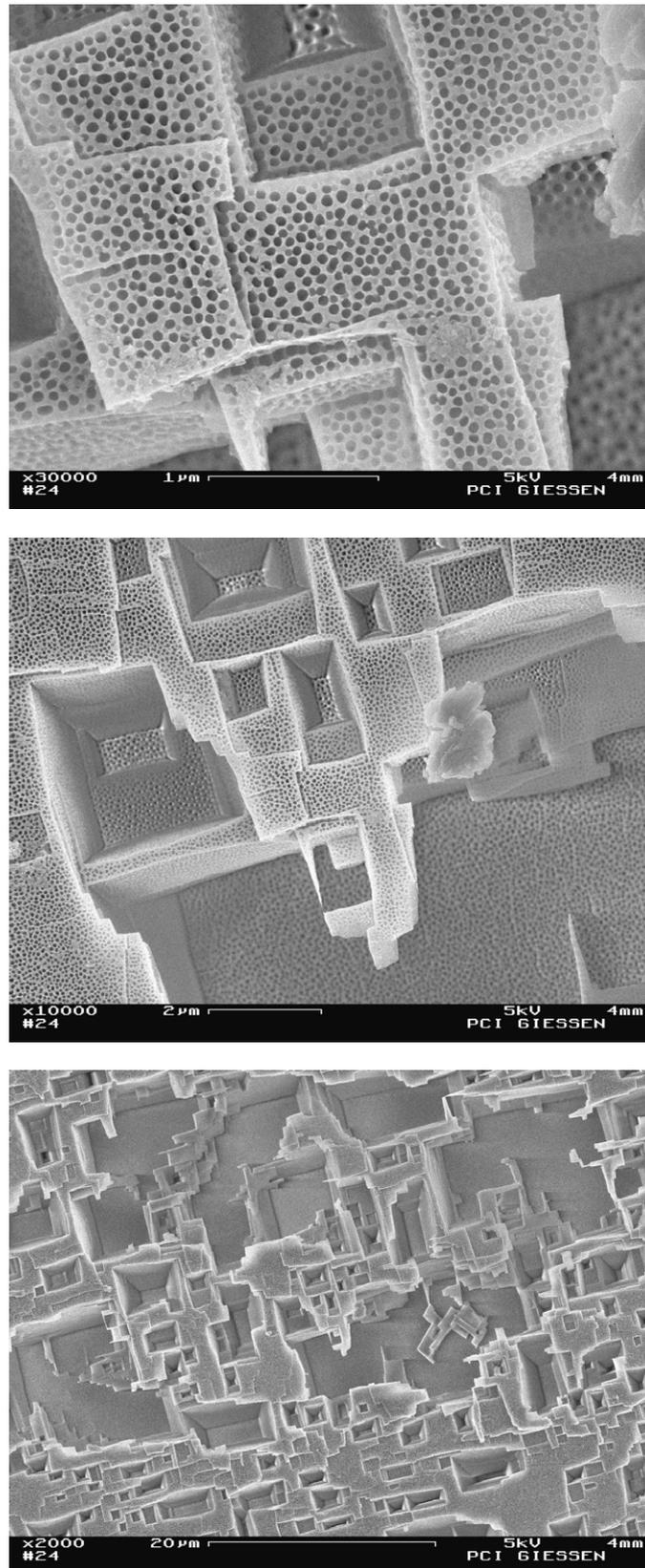
Dass dies gelingt, ist jedoch nicht selbstverständlich, daher wurden nun vor diesem Hintergrund Oberflächen hergestellt, die im ersten Schritt durch die elektrolytische Behandlung in einer Perchlorsäure-Ethanol-Mischung unter milden Bedingungen blockartig strukturiert und in einem zweiten Schritt unter typischen Bedingungen konventionell anodisiert wurden (Parameter der Perchlorsäure-Behandlung wie oben; Parameter der Anodisation: 4-gewichtsprozentige Oxalsäure-Lösung bei 20 °C, 40 Volt für 24 Stunden).

Abbildung 91 zeigt REM-Aufnahmen ein und desselben Ausschnitts einer repräsentativen Probe in verschiedenen Vergrößerungen. (Der Partikel auf der Oberfläche wurde absichtlich als Orientierungspunkt in die Bilder mit aufgenommen.)

Es ist ersichtlich, dass die blockartige Strukturierung auch nach der Anodisation noch unverändert vorhanden ist und die Poren – genauso wie auf einer glatten Oberfläche – senkrecht zu dieser gewachsen sind.

Es ist bemerkenswert, dass das Porensystem hinsichtlich der Wachstumsrichtung so derart regelmäßig aufgebaut ist, wenn man bedenkt, dass der Verlauf der elektrischen Feldlinien bei der Anodisation auf einer solchen blockartig vorstrukturierten Oberfläche ein gänzlich anderer sein sollte als auf einer glatten Oberfläche.

An dieser Stelle sei herausgestellt, dass es sich bei den gezeigten Proben keineswegs um Zufallsprodukte handelt, sondern diese absolut reproduzierbar sind. Hiermit wurde zweifelsfrei eine höchstinteressante, neuartige Methode der mehrfachen elektrochemischen Strukturierung von Aluminium-Oberflächen aufgezeigt.



**Abbildung 91:** REM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen desselben Ausschnitts einer Anodic Alumina-Probe, die in Perchlorsäure unter milden Bedingungen blockartig strukturiert wurde und anschließend konventionell in Oxalsäure anodisiert wurde. Zum besseren Vergleich entsprechen die Vergrößerungen denen in Abbildung 89.

### 5.7.3 Natriumcarbonat-Lösung als (basischer) Elektrolyt

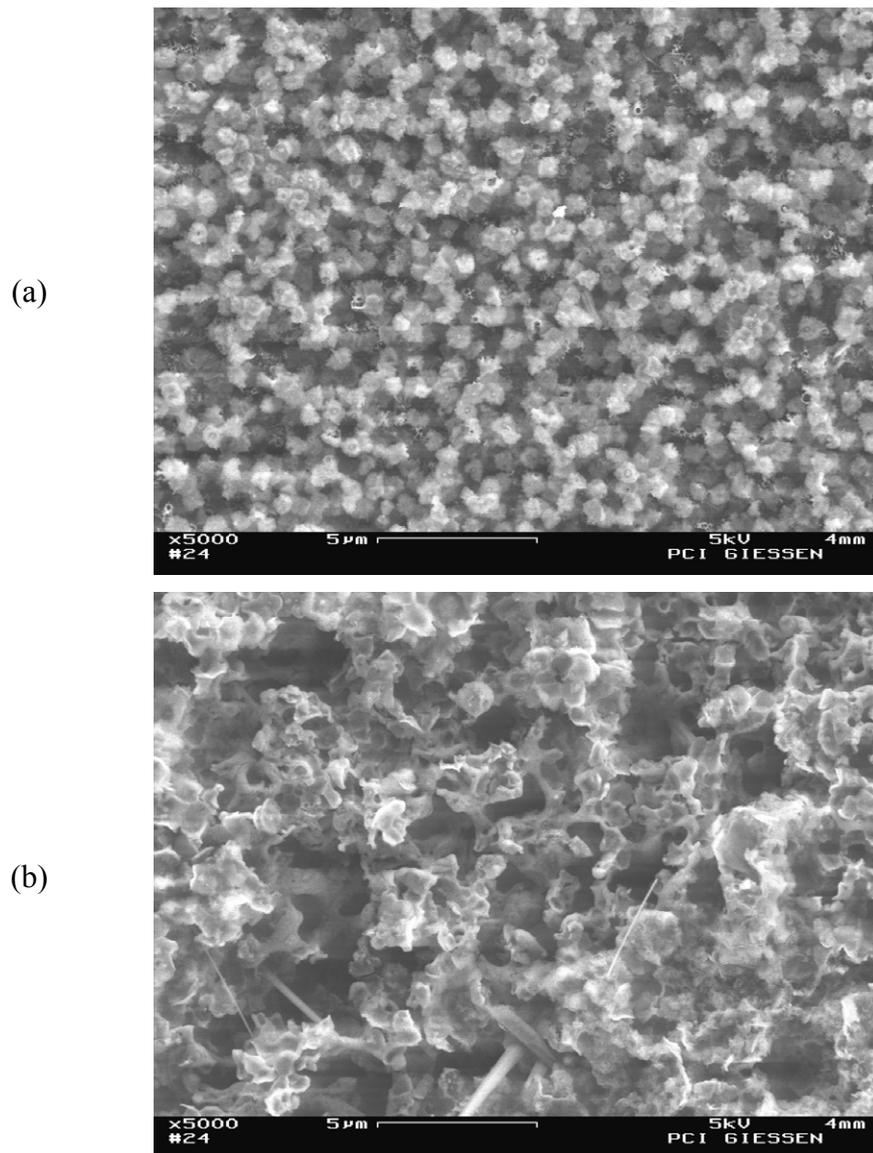
Die mit Abstand gebräuchlichsten Elektrolyte zur Synthese von porösem Anodic Alumina sind die Säuren Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure. Wie in der Einleitung dieser Arbeit bereits dargelegt wurde, gibt es auch Untersuchungen über die Verwendung von einigen wenigen, weiteren Säuren als Elektrolyt. Diese sind jedoch nicht sehr zahlreich, offenbar weil sie keine Vorteile gegenüber den etablierten Elektrolyten besitzen. Ebenso selten anzutreffen sind Berichte über die Verwendung von Basen zur Anodic Alumina-Synthese. Da jedoch die Zielsetzung dieser Arbeit eine andere ist als die der meisten Veröffentlichungen, wurde diese Möglichkeit aufgegriffen und untersucht, inwieweit sich durch die Verwendung von alkalischen Elektrolyten Oberflächen generieren lassen, die (gegebenenfalls nach weiterer Modifizierung) die erwünschten Eigenschaften zeigen.

Im konkreten Fall wurde eine Natriumcarbonat-Lösung eingesetzt; das Verfahren an sich ist ansonsten absolut identisch mit dem konventionellen Eloxal-Verfahren.

Abbildung 92 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier derart synthetisierter Proben. Es ist ersichtlich, dass die entstandene Oxidschicht kein definiertes Porensystem beinhaltet. (Auch auf REM-Bildern höherer Vergrößerung sind keine Poren sichtbar.) Quecksilberporosimetrische Messungen haben ebenfalls gezeigt, dass keine Poren vorhanden sind.

Nichtsdestotrotz ist es mit dieser Methode zweifelsfrei gelungen, die Aluminium-Oberfläche mit einer Mikrostruktur zu versehen. Wie jedoch später gezeigt werden wird, konnten mit dieser Struktur keine neuartigen Oberflächen-Eigenschaften erzielt werden.

Da darüber hinaus die Reproduzierbarkeit nicht besonders hoch war, was wiederum systematische Studien verhinderte, wurde das Verfahren im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

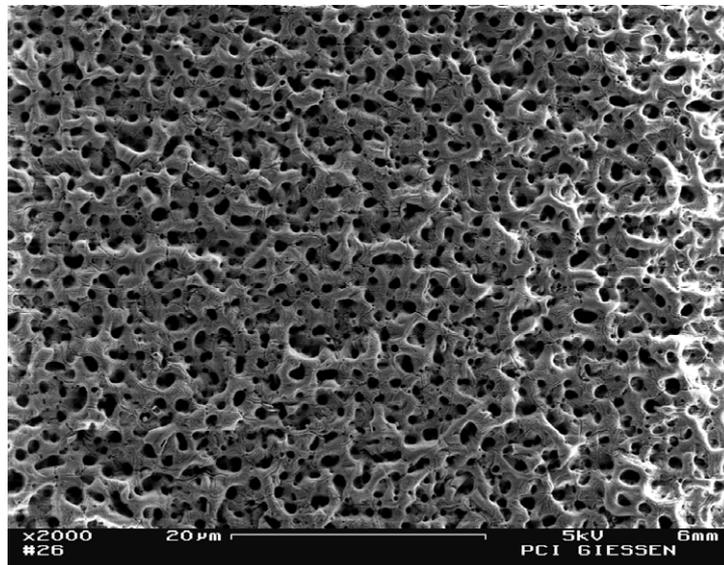


**Abbildung 92:** REM-Aufnahmen verschiedener Anodic Alumina-Proben, die in Natriumcarbonat-Lösung anodisiert wurden.

### 5.7.4 Hydrogensulfat-Schmelze als (nicht-wässriger) Elektrolyt

Als weiteres exotisches Verfahren ist die Verwendung von Hydrogensulfat-Schmelzen als Elektrolyt anzusehen. Konkret sind dies Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydrogensulfat. Zwecks Schmelzpunktniedrigung kamen meist Mischungen dieser Salze zum Einsatz. Die benötigten Temperaturen lagen bei 180 bis 200 °C.

Abbildung 93 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer repräsentativen Probe.



**Abbildung 93:** REM-Aufnahme einer Anodic Alumina-Probe, die in einer Hydrogensulfat-Schmelze anodisiert wurde.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass eine poröse Oxidschicht entstanden ist. Die Einheitlichkeit der Poren hinsichtlich Form und Größe ist verglichen mit den konventionell hergestellten Porensystemen als schlechter zu beurteilen. Allerdings sind diejenigen Proben, die zwar konventionell, aber unter „harten“ Bedingungen synthetisiert wurden, teilweise nur unwesentlich besser. Quecksilberporosimetrische Messungen können hier leider nicht gezeigt werden, da aufgrund der geringen Schichtdicke das Porenvolumen unterhalb der Messgrenze des Porosimeters liegt.

Auf jeden Fall herausgestellt werden sollte die Tatsache, dass die Poren einen Durchmesser von durchschnittlich circa 1  $\mu\text{m}$  aufweisen und somit um ein Vielfaches größer sind als das, was mit anderen Verfahren erzielt werden kann.

Eine weitere Besonderheit der in Hydrogensulfat-Schmelzen hergestellten Proben ist die außerordentliche Härte der Oxidschicht. Dies ist zwar schon lange literaturbekannt, konnte aber erfolgreich reproduziert werden, wie Tabelle 20 belegt:

**Tabelle 20:** Vickers-Härten von Al, Al konventionell anodisiert in einer wässrigen Säure-Lösung und Al anodisiert in einer Hydrogensulfat-Schmelze.

Probe	Vickers-Härte (HV)
Al nicht anodisiert	61
Al anodisiert in wässriger Säure-Lösung	327
Al anodisiert in Hydrogensulfat-Schmelze	1.479

Zum Vergleich: Korund besitzt eine Vickers-Härte von 2.060. Dies deutet darauf hin, dass die in der Schmelze entstandene Oxidschicht aus der Aluminiumoxid-Modifikation Korund oder zumindest einer korund-ähnlichen Struktur besteht (möglicherweise auch aus einer Mischung verschiedener Phasen).

Leider konnten – abgesehen von der großen Härte, die allerdings bereits bekannt war – mit dem vorliegenden Material keine besonderen Eigenschaften erzielt werden, und aufgrund mangelnder Reproduzierbarkeit keine systematischen Studien durchgeführt werden, sodass dieser Ansatz nicht weiterführend untersucht wurde.

### 5.7.5 Chromatierung von Aluminium

Die Chromatierung stellt ein zumindest aus technischen Prozessen bekanntes Verfahren dar, um Aluminium-Oberflächen zu passivieren. Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Methoden handelt es sich um ein rein chemisches Verfahren.

Obwohl es sich um keine elektrochemische Methode handelt, wurde sie (als einzige rein chemische) im Rahmen dieser Arbeit untersucht, da beispielsweise bekannt war, dass Chromatierungsschichten als Haftvermittler verwendet werden. Daher war davon auszugehen, dass chromatiertes Aluminium eine raue Oberfläche besitzt, die im Hinblick auf besondere Oberflächeneigenschaften möglicherweise ausgenutzt werden kann.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer chromatierten Aluminium-Oberfläche sind in Abbildung 94 gezeigt. Wie erhofft, besitzt diese Oberfläche eine Mikrostruktur. Das Besondere hierbei ist, dass jedes Strukturelement in einer jeweils kleineren Dimension nochmals mehrfach unterstrukturiert ist. Es ist also gelungen, eine hierarchische Struktur auf rein chemischem Wege zu erzeugen.

Leider konnten – auch nach Modifizierung der Oberfläche – nicht die gewünschten Eigenschaften erhalten werden. Da auch hier systematische Studien schwierig waren und der Fokus dieser Arbeit ohnehin auf der gezielten elektrochemischen Strukturierung von Aluminium-Oberflächen liegen sollte, wurde zugunsten von anderen Untersuchungen auf tiefergründigere Experimente verzichtet.

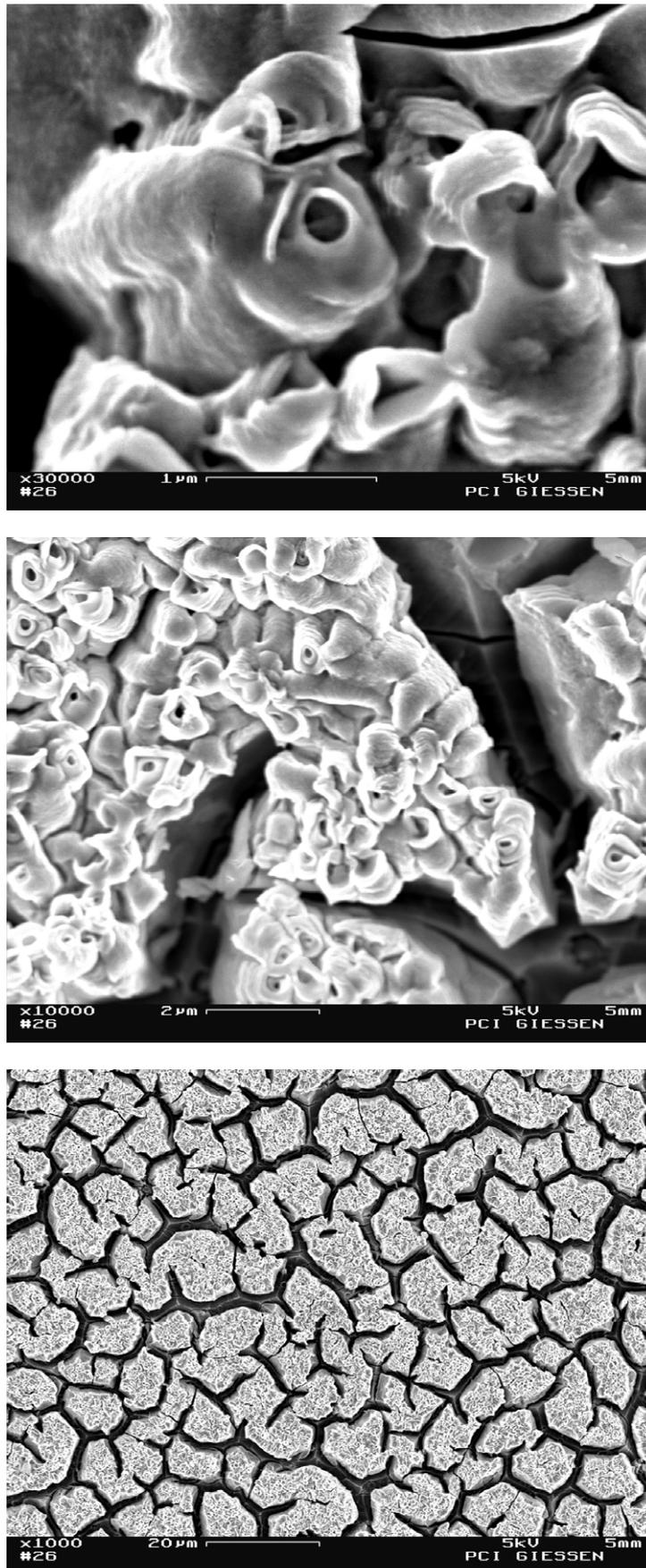


Abbildung 94: REM-Aufnahmen einer chromatierten Al-Oberfläche in verschiedenen Vergrößerungen.

## 5.8 Superhydrophobierung von Aluminium-Oberflächen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden einige Methoden untersucht, die eine Mikro- bzw. Nanostrukturierung von Aluminium-Oberflächen ermöglichen. Die unterschiedlichen Verfahren führen größtenteils zu porösen Oberflächen – was nicht Bedingung ist für die Intention des aktuellen Kapitels –, in jedem Fall aber zu einer Oberflächenrauigkeit; teilweise liegt eine hierarchische Struktur vor. In der Einleitung dieser Arbeit wurde erläutert, dass zur technischen Umsetzung des aus der Natur bekannten Lotus-Effekts einerseits eine bestimmte Oberflächenrauigkeit, andererseits eine chemische Hydrophobie vorhanden sein muss. Nur die Kombination aus beiden kann zu einer Superhydrophobie führen. Zu betonen ist hierbei, dass nicht jede beliebige mikrostrukturierte Oberfläche zum Lotus-Effekt fähig ist (auch wenn dies gelegentlich vereinfachend so dargestellt wird). Die Strukturierung muss die richtigen Dimensionen aufweisen, ansonsten ist keine Superhydrophobie zu erwarten.

Um experimentell festzustellen, welche der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Proben zum Lotus-Effekt fähig sind, wurden diese chemisch hydrophobiert. Dies geschah, in dem die Oberfläche mit Stearinsäure (*n*-Octadecansäure) imprägniert wurde. Letztere wurde entweder aus der Lösung oder alternativ aus der Schmelze abgeschieden. Der ganze Vorgang ist äußerst einfach und dauert nur wenige Minuten. Hervorzuheben ist außerdem, dass Stearinsäure ein denkbar einfaches Hydrophobierungsreagenz darstellt. Wie später gezeigt werden wird, ist diese Carbonsäure vollkommen ausreichend, um Kontaktwinkel  $> 160^\circ$  zu erzeugen – eine entsprechend mikrostrukturierte Oberfläche selbstverständlich vorausgesetzt. Es sind keine besonders langen Alkylketten notwendig, es stellt vor allem kein perfluoriertes Reagenz dar (wie in einigen anderen Arbeiten), ferner ist die Carboxylgruppe gut geeignet für eine Reaktion mit der oxidischen Oberfläche. Ein aus toxikologischer Sicht unumstrittener Stoff wie die Stearinsäure (Zusatzstoff in der Lebensmittel- und Arzneimittelindustrie) stellt gerade auch im Hinblick auf die Projektziele die Chemikalie der Wahl zur Hydrophobierung der zuvor mikrostrukturierten Proben dar.

Im Rahmen der Arbeit hat sich gezeigt, dass sich sämtliche untersuchten Proben in zwei Gruppen einteilen lassen: Ein Teil, der nach der Stearinsäure-Behandlung nur „normal“ hydrophob ist, und der andere Teil, der tatsächlich superhydrophob ist. Ein Zustand

dazwischen ist im Grunde nicht beobachtet worden. Tabelle 21 stellt experimentell bestimmte Kontaktwinkel von mikrostrukturierten und nicht mikrostrukturierten Oberflächen, die chemisch hydrophobiert oder nicht chemisch hydrophobiert sind, systematisch gegenüber. Unterschieden wird hier weiterhin zwischen „falscher“ und „richtiger“ Strukturierung; gemeint ist hiermit, ob die Mikrostrukturierung einen Lotus-Effekt ermöglicht oder nicht (was bei Betrachtung der erzielten Kontaktwinkel sofort nachvollziehbar wird).

**Tabelle 21:** Experimentell bestimmte Kontaktwinkel verschiedener Aluminium-Proben.

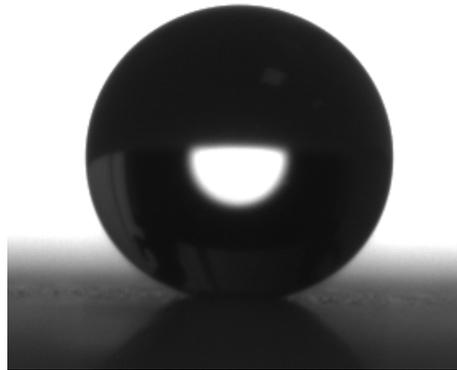
<b>Kontaktwinkel</b>	<b>nicht strukturiert</b>	<b>„falsch“ strukturiert</b>	<b>„richtig“ strukturiert</b>
ohne chem. Hydrophobierung	25°	0° – 45°	0° – 45°
mit chem. Hydrophobierung	80°	80°	> 160°

Aluminium-Oberflächen, die weder anodisiert noch chemisch hydrophobiert wurden, wiesen Kontaktwinkel um 25° auf. Anodisierte, aber nicht chemisch hydrophobierte Aluminium-Oberflächen zeigten Kontaktwinkel zwischen 0° und 45°. Der Extremfall von  $\theta = 0^\circ$  tritt dann auf, wenn die Oxidschicht derart porös ist, dass sie das Wasser regelrecht aufsaugt. Ein auf bis zu 45° erhöhter Kontaktwinkel wurde gelegentlich beobachtet, es konnte aber kein direkter Bezug zwischen Kontaktwinkel und den elektrochemischen Bedingungen hergestellt werden.

Bei den chemisch hydrophobierten Proben traten sehr häufig Kontaktwinkel um 80° auf, was die oben erwähnte erste Gruppe (nur „normal“ hydrophob) darstellt. Dies ist der Fall, entweder wenn nicht anodisiertes Aluminium hydrophobiert wird, oder aber auch bei Aluminium, das in den falschen Dimensionen mikrostrukturiert und anschließend hydrophobiert wird. Die falsch dimensionierte Mikrostrukturierung kommt hier gar nicht zum Tragen, hinsichtlich des Kontaktwinkels verhält sich die Probe etwa so wie ohne Mikrostrukturierung.

Der Erfolg dieser Arbeit liegt in der Gruppe der Proben, die nach Mikrostrukturierung in den richtigen Dimensionen und anschließender chemischer Hydrophobierung

Kontaktwinkel  $> 160^\circ$  aufweisen und somit als superhydrophob bezeichnet werden können. Der theoretisch denkbare Kontaktwinkel von  $180^\circ$  ist in der Praxis nie messbar, unter anderem deshalb, weil der Wassertropfen aufgrund der Schwerkraft abgeplattet ist. Als weiteres großes messtechnisches Problem hat sich herausgestellt, dass bei den untersuchten Proben mit extrem hohen Kontaktwinkeln sehr niedrige Abrollwinkel korreliert waren. Es konnte hier trotz intensiver Versuche kein Tropfen auf der Oberfläche abgelegt werden. Die erzeugten Proben sind derart unbenetzbar, dass der mittels Spritze dosierte Wassertropfen immer sofort von der Oberfläche abrollt oder meist sogar regelrecht abspringt. Somit konnten die größten erzielten Kontaktwinkel nicht in Form eines Fotos dokumentiert werden. Abbildung 95 zeigt die Kontaktwinkelmessung einer Probe, bei der der Wassertropfen an einer nicht optimal beschichteten Stelle hängengeblieben ist. Der Kontaktwinkel wurde zu  $160^\circ$  bestimmt.



**Abbildung 95:** Kontaktwinkelmessung an einer mikrostrukturierten und chemisch hydrophobierten Aluminiumoxid-Oberfläche. Der gezeigte Kontaktwinkel beträgt  $160^\circ$ . Dies ist der größte Kontaktwinkel, der fotografisch dokumentiert werden konnte (an einer nicht optimal beschichteten Stelle der Probe). Der wirkliche Kontaktwinkel beträgt  $> 160^\circ$ , da auf dem Rest der Oberfläche trotz intensiver Bemühungen gar kein Wassertropfen abgelegt werden konnte.<sup>[113]</sup>

Die Superhydrophobie der Bleche macht sich auch darin bemerkbar, dass man sie monatelang in Wasser aufbewahren kann, ohne dass sie nass werden – kein einziger Wassertropfen bleibt beim Herausziehen an ihnen haften. Selbst hochviskose Flüssigkeiten wie Honig laufen rückstandsfrei ab.

Außerdem weisen die Proben den typischen Selbstreinigungseffekt auf (Abbildung 96). Da das Blech aus einer wässrigen Suspension heraus nicht zu beschmutzen war, wurden

Schmutzpartikel in Aceton suspendiert und auf der Oberfläche abgeschieden. Anschließend wurde das Blech mit wenigen Tropfen Wasser bespritzt; der Effekt ist deutlich sichtbar (vgl. auch mit Abbildung 14 rechts).



**Abbildung 96:** Selbstreinigungseffekt bei einer mikrostrukturierten und chemisch hydrophobierten Aluminiumoxid-Oberfläche.

Da der Effekt möglichst nicht nur bei Labormustern funktionieren soll, wurde untersucht, inwieweit praxisrelevante Eigenschaften erfüllt sind. Insbesondere sind dies: (1) Abriebfestigkeit, (2) Kratzfestigkeit, (3) chemische Beständigkeit (v. a. gegen Lösungsmittel und Tenside), (4) thermische Beständigkeit und (5) Langzeitstabilität. Diesbezüglich wurden die folgenden Erkenntnisse gewonnen:

(1) Die Oberfläche kann durch kräftiges Reiben etwas abgetragen werden, dies hat aber keinen negativen Einfluss auf den Lotus-Effekt. Paradoxe Weise kann der Lotus-Effekt durch mäßiges Polieren der Oberfläche sogar noch verbessert werden. Dies ist so nicht zu erwarten, da eher mit einer Zerstörung des Effekts aufgrund der Nivellierung der Mikrorauigkeit zu rechnen wäre. Es ist zu vermuten, dass durch Polieren überschüssiges, störendes Hydrophobierungsreagenz entfernt wird.

(2) Kratzer, die durch einen scharfen Gegenstand verursacht werden, bleiben sichtbar. Allerdings hat auch dies keinen negativen Einfluss auf den Lotus-Effekt. Unmittelbar am Kratzer selbst können, abhängig von seiner Breite, kleine Wassertröpfchen haften bleiben, die Umgebung wird hiervon jedoch nicht beeinflusst.

(3) Je nach Anwendungsgebiet muss damit gerechnet werden, dass die Oberflächen mit Lösungsmitteln oder Tensid-Lösungen in Berührung kommen. Dass die Oberflächen von solchen Flüssigkeiten benetzt werden – der Lotus-Effekt also „versagt“ – lässt sich aufgrund der geringen Oberflächenspannung nicht vermeiden. (Hier kann auch das

Vorbild aus der Natur, die Lotus-Pflanze, nichts ausrichten.) Jedoch ist es natürlich wünschenswert, dass nach der Benetzung mit einer solchen Flüssigkeit der Lotus-Effekt gegenüber Wasser nach wie vor vorhanden ist. Dies ist bei den gezeigten Proben der Fall: Die Einwirkung von Ethanol, Aceton und Tensid-Lösungen machen den Effekt nicht unwiederbringlich zunichte. Sobald ein superhydrophobes Blech z. B. durch eine Tensid-Lösung benetzt wurde, reicht ein Abspülen des Tensids und anschließendes Trocknen aus, um den ursprünglichen Zustand wieder herzustellen. (In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass es sowieso keinen Sinn macht, ein Material mit Lotus-Effekt mit einem Tensid reinigen zu wollen.)

(4) Die Materialien können mindestens über einen Zeitraum von mehreren Stunden bis zu 150 °C ausgesetzt sein, ohne dass der Lotus-Effekt verloren geht.

(5) Auch eine Langzeitstabilität ist gegeben. Ein Teil der Proben wurde ungeschützt über ein Jahr hinweg entweder an der Labor-Luft oder unter Wasser aufbewahrt. Bei keiner einzigen der Proben ist der Lotus-Effekt aufgrund des Alters verloren gegangen.

Trotz dieser erfolgversprechenden Eigenschaften existiert noch ein gravierender Nachteil: Die Oberflächen tolerieren nicht das *gleichzeitige* Auftreten von Feuchtigkeit und mechanischer Beanspruchung. Reibt man mit einem feuchten Finger, einem feuchten Tuch oder dergleichen mäßig kräftig über eine derart superhydrophobierte Probe, so wird der Lotus-Effekt zerstört, zumindest temporär. Vermutlich führt das Reiben unter Feuchtigkeit dazu, dass zunächst kleinste Mengen Wasser die Aluminiumoxid-Oberfläche erreichen können. Ist dies erst einmal geschehen, wird aufgrund der Kohäsion der Wassermoleküle die (sicherlich nicht perfekt ausgebildete) Stearinsäure-Schicht von weiterem Wasser unterlaufen und der Lotus-Effekt somit zunichte macht. Für diese These spricht die Beobachtung, dass bei den meisten der untersuchten Proben die Superhydrophobie nach dem Trocknen wiederhergestellt war.

Bezüglich dieser Problematik können die untersuchten Proben wiederum in zwei Gruppen aufgeteilt werden: (A) superhydrophobe Oberflächen, die gegenüber der eben beschriebenen Behandlung sehr tolerant waren, also ein erheblicher Druck unter Feuchtigkeit ausgeübt werden musste, um den Lotus-Effekt zu zerstören, und (B) superhydrophobe Proben, die demgegenüber sehr intolerant waren.

Zur Gruppe A gehören durchweg Proben, die mikrostrukturiert wurden, indem sie unter vergleichsweise extremen Bedingungen konventionell anodisiert wurden. Die unten gezeigte Probe wurde in 4-gewichtsprozentiger Oxalsäure bei einer Temperatur von 20 °C

und einer Spannung von 40 V für 24 Stunden anodisiert. Es hat sich herausgestellt, dass die genauen Bedingungen ziemlich unerheblich sind, entscheidend ist nur, dass die elektrochemischen Parameter so gewählt werden, dass die Wandstärke minimal wird, was sich am einfachsten durch eine hohe Elektrolyttemperatur realisieren lässt. Eine weitergehende Aufrauung wird erzielt, indem die anodisierte Probe einer Behandlung in verdünnter Natronlauge unterworfen wird. Auf diese Weise wird eine Oberflächenrauigkeit erzeugt, die nach chemischer Hydrophobierung zu Superhydrophobie führt. Mit der bereits in der Einleitung erläuterten verminderten Adhäsion lässt sich der Effekt gut erklären: Sind nur noch sehr dünne Porenwände vorhanden (diese unter Umständen sogar teilweise weggebrochen oder innerhalb entsprechend dimensionierter Bereiche durch den ungerichteten Angriff der Natronlauge oberflächlich komplett aufgelöst), ist die Auflagefläche minimal. Die Fläche, auf der Wassermoleküle mit dem Aluminiumoxid wechselwirken können, ist drastisch vermindert gegenüber der ursprünglichen, ebenen Oberfläche (Auflagefläche nahe 100 %).

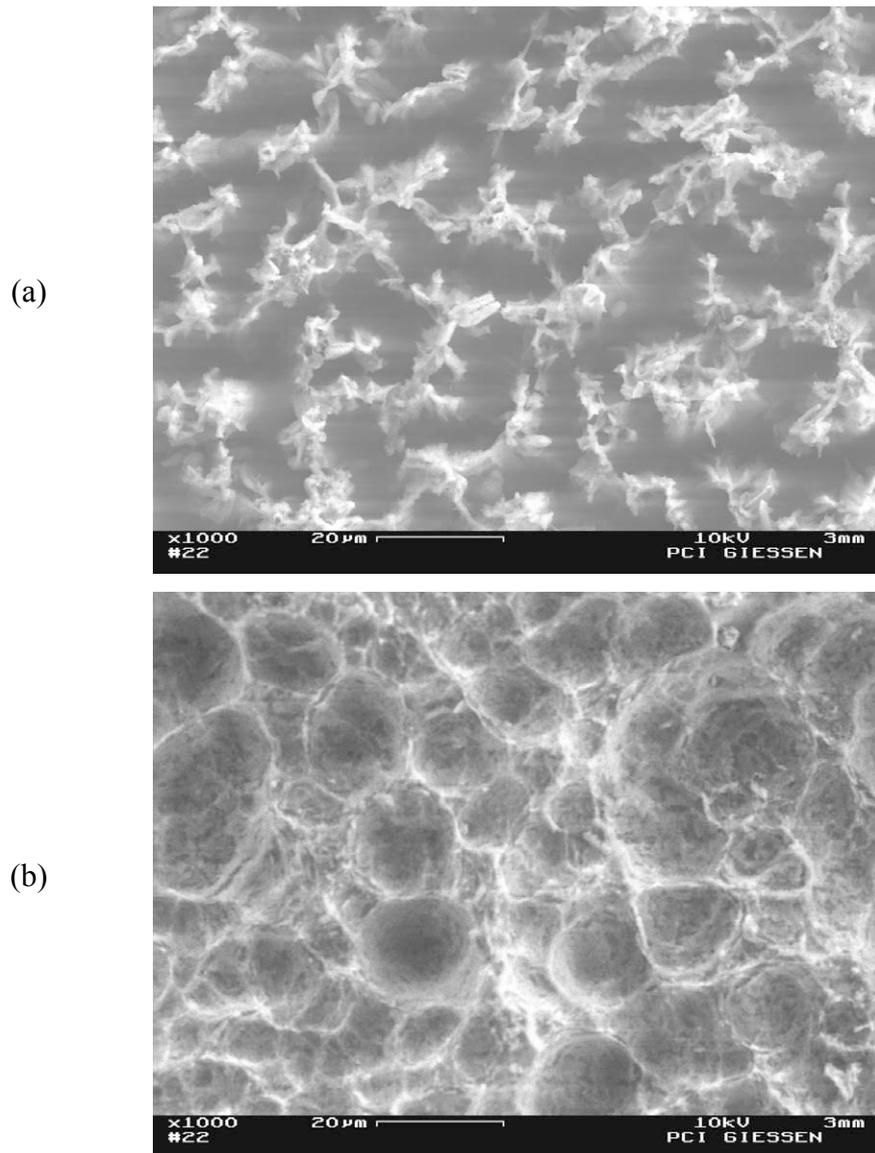
Zur Gruppe B gehören Proben, die durch die in Kapitel 5.7.1 beschriebene elektrolytische Mattierung hergestellt und anschließend chemisch hydrophobiert wurden. Hier kann der Lotus-Effekt sehr leicht zerstört werden, was in der deutlich unterschiedlichen Mikrostrukturierung liegt (sowohl parallel als auch senkrecht zur Oberfläche).

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von repräsentativen Proben beider Gruppen sollen den Unterschied illustrieren.

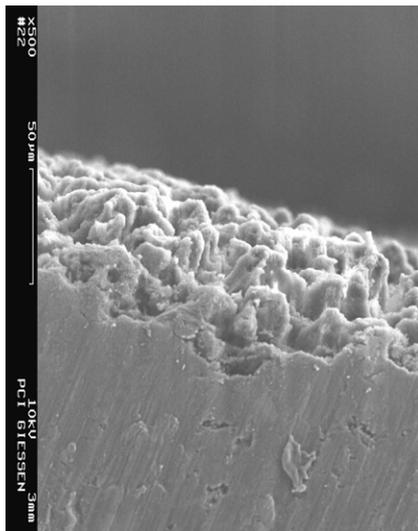
Abbildung 97 vergleicht (bei identischem Vergrößerungsfaktor) die Oberflächen der durch die verschiedenen Methoden hergestellten Proben. Es ist offensichtlich, dass bei Proben der Gruppe A die Auflagefläche deutlich kleiner ist bei Proben der Gruppe B, was in erstgenanntem Fall zu drastisch minimierten Adhäsionskräften führt.

Abbildung 98 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Probe der Gruppe A und einer der Gruppe B im Querschnitt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Vergrößerungsfaktoren identisch. Auch aus dieser Perspektive sind die strukturellen Unterschiede zwischen den verschiedenen Oberflächen unverkennbar. Proben der Gruppe B sind zwar durchaus aufgeraut gegenüber nicht behandelten Oberflächen, aber wirklich ausgeprägte „Noppen“ sind nur bei Proben der Gruppe A vorhanden.

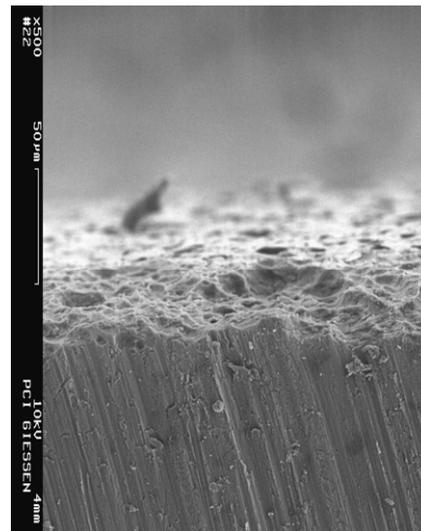
Dies steht vollkommen im Einklang mit den Beobachtungen zur Stabilität des Lotus-Effekts.



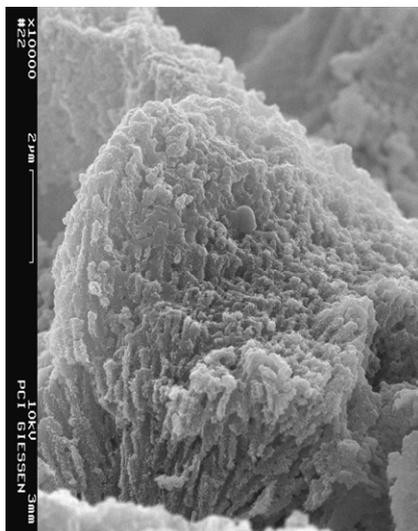
**Abbildung 97:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer repräsentativen Anodic Alumina-Probe (a) der Gruppe A, die konventionell anodisiert und anschließend chemisch hydrophobiert wurde, und (b) einer der Gruppe B, die durch elektrolytische Mattierung mikrostrukturiert und anschließend chemisch hydrophobiert wurde.



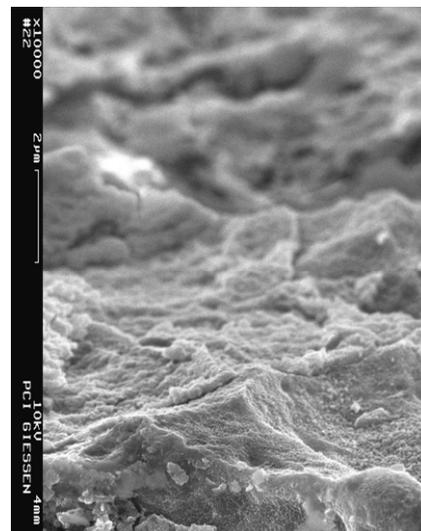
(a) Gruppe A (x 500)



(b) Gruppe B (x 500)



(c) Gruppe A (x 10.000)



(d) Gruppe B (x 10.000)

**Abbildung 98:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer repräsentativen Anodic Alumina-Probe (a, c) der Gruppe A, die konventionell anodisiert und anschließend chemisch hydrophobiert wurde, und (b, d) einer der Gruppe B, die durch elektrolytische Mattierung mikrostrukturiert und anschließend chemisch hydrophobiert wurde.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass zwei Methoden gefunden wurden, die zur Erzeugung von mikrostrukturierten Oberflächen auf Aluminium, die nach chemischer Hydrophobierung einen Lotus-Effekt aufweisen, geeignet sind. Die beiden Methoden (entweder konventionelle Anodisation unter bestimmten Bedingungen oder elektrolytische Mattierung) führen zu unterschiedlich stark ausgeprägten Mikrorauigkeiten. Die

makroskopischen Beobachtungen bezüglich der Stabilität des Lotus-Effekts bestätigen voll und ganz die Erkenntnisse bezüglich der Mikrostruktur, die mittels Raster-elektronenmikroskopie gewonnen wurden.



## 6 Zusammenfassung

Seit der Entdeckung des Selbstorganisationsprozesses, durch den poröses Aluminiumoxid (Anodic Alumina) mit einer perfekt hexagonalen Anordnung der Poren erhalten werden kann (Masuda et al. im Jahre 1995), wurden zahlreiche Arbeiten zu dieser Thematik veröffentlicht. Diese beschäftigen sich mit dem zugrundeliegenden Mechanismus, mit dem Porendesign und/oder potentiellen Anwendungen.

Aus elektrochemischer Sicht derselbe Prozess (wenn auch ohne Selbstorganisation) wird in Form des Eloxal-Verfahrens seit Jahrzehnten großtechnisch angewendet. Hier findet jedoch aufgrund der vermeintlich fehlenden praktischen Relevanz kein gezieltes Porendesign statt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher vornehmlich mit der gezielten Einstellung der strukturellen Parameter von Anodic Alumina, das durch die Anodische Oxidation von Aluminium unter industriellen Bedingungen erhalten wird. Auch weitere elektrochemische Methoden, die nicht zwangsläufig zu einer porösen Oberfläche, sondern „nur“ zu einer anderweitig gearteten mikrostrukturierten Oberfläche führen, wurden untersucht.

Ziel des Poren- bzw. Oberflächendesigns war die Erzeugung von neuartigen mechanischen, haptischen oder optischen Effekten zur Veredelung von Gebrauchsgütern aus Aluminium. Die hergestellten Anodic Alumina-Proben wurden dazu teilweise den beteiligten Partnern des BMBF-Verbundprojekts „Entwicklung neuer mikro- und nanostrukturierter Keramiken im Werkstoffverbund mit Aluminium“, in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist, zur Weiterverarbeitung überlassen, teilweise aber auch vom Verfasser selbst funktionalisiert, wodurch superhydrophobe Oberflächen generiert werden konnten. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen im Folgenden zusammengefasst werden.

### **Anodisation von Reinst-Aluminium:**

Zunächst wurden (in Abweichung vom Großteil der Arbeit) einige Versuche mit Reinst-Aluminium durchgeführt. Hierdurch sollten die literaturbekannten Abhängigkeiten reproduziert werden. Diese Versuche waren sehr erfolgreich, es konnten geordnete Porensysteme erhalten werden. Dies wurde mit rasterelektronenmikroskopischen

Aufnahmen bestätigt. Bilder der Oberfläche illustrieren die regelmäßige, hexagonale Anordnung der in Form und Größe einheitlichen Poren mit Domänen Größen im einstelligen Mikrometer-Bereich. Durch Querschnittsaufnahmen konnte ebenfalls die äußerst einheitliche Gestalt der Poren sowie die Form der Porenböden und die Schichtabfolge ABAB gezeigt werden.

Diese Versuche stellen zunächst nur eine Reproduktion von literaturbekannten Erkenntnissen dar. Jedoch wurden innerhalb dieser Versuchsreihe auch einige Ergebnisse erzielt, die noch unbekannt oder gegensätzlich zu anderen Arbeiten sind. So wird in der Literatur stets betont, dass zur Erzeugung von geordneten Porensystemen möglichst tiefe Temperaturen vonnöten sind. Im Rahmen dieser Dissertation konnten allerdings auch bei höheren Temperaturen (10 °C und 20 °C) geordnete Porenstrukturen erhalten werden. Bei diesen Proben ist auch die von Nielsch et al. postulierte „10 %-Regel“ nicht zutreffend, nach der die Porosität bei geordneten Porensystemen 10 % betragen muss (bei ungeordneten Porensystemen gilt dies jedoch nicht). Bei der vorliegenden Arbeit wurden jedoch geordnete Porensysteme erhalten, deren Porosität signifikant von 10 % abweicht.

Eine weitere Unstimmigkeit verglichen mit anderen Arbeiten besteht darin, dass eine Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Dauer der Anodisation beobachtet wurde (siehe auch unten). Da damit auch die Porosität unmittelbar von der Dauer der Anodisation abhängig ist, ist dies mit der 10 %-Regel nicht in Einklang zu bringen.

### **Anodisation von Aluminium-Legierungen:**

Der größte Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit dem gezielten Design von ungeordneten Anodic Alumina-Porenstrukturen. Hierzu wurde als erstes die **Abhängigkeit des Porenabstands** von der elektrischen Spannung, der Temperatur und der Dauer der Anodisation untersucht. Es ist bekannt, dass der Porenabstand linear von der bei der Anodisation angelegten Spannung abhängt und  $d_{\text{int}} \approx 2,5 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot U_{\text{ox}}$  beträgt. Dieser Zusammenhang wurde in anderen Arbeiten sowohl für geordnete als auch für ungeordnete Systeme publiziert. Dennoch hat eine Untersuchung dieser Abhängigkeit in dieser Arbeit ihre Berechtigung, da hier mit Aluminium-Legierungen gearbeitet wurde, die > 1 % Fremdbestandteile enthalten. Dies könnte zu zusätzlichen Redox-Prozessen führen, außerdem besitzen sowohl die Aluminium-Legierung selbst als auch die die Legierungsbestandteile enthaltende Oxidschicht eine veränderte Löslichkeit im Elektrolyten. Es konnte gezeigt werden, dass auch bei den verwendeten Aluminium-Legierungen eine lineare Abhängigkeit des Porenabstands von der elektrischen Spannung

besteht; der oben angegebene Zusammenhang von  $d_{\text{int}} \approx 2,5 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot U_{\text{ox}}$  konnte annähernd bestätigt werden.

Eine Abhängigkeit des Porenabstands von der Temperatur konnte erwartungsgemäß nicht beobachtet werden. Ebenso besteht keine Abhängigkeit des Porenabstands von der Dauer der Anodisation (abgesehen von dem Zeitraum, in dem sich der Gleichgewichts-Porenabstand noch nicht eingestellt hat). Diese Erkenntnisse sind nicht so selbstverständlich, wie sie auf den ersten Blick erscheinen, da beispielsweise auch die in dieser Arbeit nachgewiesene Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Dauer der Anodisation der einschlägigen Literatur widerspricht.

Nach der Ermittlung der möglichen Einflüsse auf den Porenabstand wurden die **Abhängigkeiten des Porendurchmessers** von der elektrischen Spannung, der Temperatur und der Dauer der Anodisation ermittelt. Zur Bestimmung der Porendurchmesserverteilungen kam routinemäßig die Methode der Quecksilber-Porosimetrie zum Einsatz.

Bei ansonst identischen Versuchsbedingungen (identischer Elektrolyt, Temperatur und Dauer der Anodisation) besteht eine lineare Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Spannung. Dies gilt für die Elektrolyte Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure, wobei die Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 0 °C bis 30 °C durchgeführt wurden. Der exakte quantitative Zusammenhang zwischen Porendurchmesser und elektrischer Spannung ist abhängig vom jeweilig untersuchten System, das heißt abhängig vom Elektrolyten und dessen Konzentration, der Temperatur und der Dauer der Anodisation. Demzufolge kann hier – im Gegensatz zum Porenabstand – *keine* allgemeingültige Formel à la „ $d_p \approx x \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot U_{\text{ox}}$ “ angegeben werden, da der Faktor  $x$  eben keinen universellen Wert darstellt.

Weiterhin wurde gezeigt, dass höhere Temperaturen zu größeren Porendurchmessern führen, was in der erhöhten Löslichkeit des Aluminiumoxids im Elektrolyten begründet liegt. Diese Temperaturabhängigkeit ist sehr deutlich ausgeprägt, gilt jedoch nicht uneingeschränkt: Der Porendurchmesser kann selbstverständlich niemals größer werden als der Porenabstand. Daher ist oberhalb einer, für das jeweilige konkrete System charakteristischen Temperatur keine Abhängigkeit des Porendurchmessers von der

Temperatur zu beobachten. In diesem Fall sind die Poren bereits maximal aufgeweitet. Diese Porensysteme sind äußerst fragil. Bei rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen solcher Proben sind die bis auf minimale Wandstärke ausgedünnten Porenwände sichtbar, eventuell nur noch in kollabierter Form auf der Oberfläche befindlich.

Umfangreiche Untersuchungen haben zudem eine in der Literatur bisher nicht bekannte lineare Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Dauer der Anodisation gezeigt. Diese Linearität ist wiederum bis zu einem charakteristischen Punkt sehr deutlich und gut reproduzierbar ausgeprägt; oberhalb dessen nimmt der Porendurchmesser mit längerer Elektrolysedauer nicht mehr zu. Auch hier ist der Punkt erreicht, wo der Porendurchmesser seinen maximal möglichen Wert erreicht hat und das Porensystem kollabiert, falls die Anodisation fortgesetzt wird.

Tabelle 22 soll abschließend zusammenfassen, welche Porenabstände sowie Porendurchmesser im Rahmen dieser Arbeit erhalten werden konnten, und von welchen Syntheseparametern diese jeweils abhängig sind. Es ist darauf hinzuweisen, dass die untersuchten elektrochemischen Parameter sowie die „Kenngrößen“ der resultierenden Proben weitaus universeller sind als üblich. So wurden Anodisationsspannungen verwendet, die deutlich niedriger oder höher sind als in anderen Arbeiten, was zu Porenabständen führt, die dort nicht erhalten werden.

**Tabelle 22:** Zusammenfassung der Porenabstände und Porendurchmesser der Anodic Alumina-Proben, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhalten wurden.

	Schwefel- säure	Oxal- säure	Phosphor- säure
Porenabstand <sup>1</sup> / nm	25 – 60	50 – 200	100 – 500
Porendurchmesser <sup>2</sup> / nm	10 – 50	10 – 140	100 – 330

<sup>1</sup> Abhängig ausschließlich von der Anodisationsspannung (deren Wert allerdings den Elektrolyten festlegt).

<sup>2</sup> Abhängig vom Elektrolyten, dessen Konzentration, dessen Temperatur, der Anodisationsspannung und der Dauer der Anodisation.

Es ist ersichtlich, dass jeder beliebige Porenabstand von 25 bis 500 nm eingestellt werden kann (entsprechend Anodisationsspannungen von 10 bis 200 Volt). Dadurch, dass bei ungeordneten Porensystemen die „10 %-Regel“ nicht gilt, kann für einen gewählten Porenabstand wiederum auch jeder beliebige Porendurchmesser eingestellt werden (im Rahmen dessen, was rein geometrisch möglich ist, das heißt Porendurchmesser < Porenabstand).

Zusammenfassend ist nochmals herauszustellen, dass sämtliche gezeigten Abhängigkeiten äußerst gut reproduzierbar sind, wodurch ein sehr gezieltes Porendesign möglich wird.

### **Herstellung von stufenweise verjüngten Poren:**

Es wurde quantitativ untersucht, welchen Einfluss ein potentialfreier Verbleib der Probe im Elektrolyten nach der Anodisation auf den Porendurchmesser hat. Es konnte gezeigt werden, dass die Wachstumsrate des Porendurchmessers im potentialfreien Fall exakt genauso groß ist wie bei Anliegen der Anodisationsspannung. So führt eine x-stündige Anodisation mit einer anschließenden y-stündigen potentialfreien Behandlung zu demselben Porendurchmesser wie eine [x+y]-stündige Anodisation.

Bei Versuchen, bei denen sich mehrere solcher Zyklen in Folge aneinanderreihen, wurden Oxidschichten mit stufenweise verjüngten Porensystemen erhalten. REM-Aufnahmen bestätigen, dass die resultierende Oxidschicht aus der entsprechenden Anzahl von einzelnen Schichten besteht, wobei sich der Porendurchmesser an den äußerst geradlinigen Grenzflächen jeweils sprunghaft ändert. Auch eine nachträgliche Parallelverschiebung der Porendurchmesser wurde erfolgreich durchgeführt: So wurde eine Oxidschicht zunächst mit den Porendurchmessern 30-50-70 nm synthetisiert und anschließend potentialfrei auf 40-60-80 nm aufgeweitet.

Diese Methode darf nicht verwechselt werden mit dem literaturbekannten Verfahren der Porenverzweigung durch Spannungssprünge, sondern ist in dieser Form bis heute unbekannt. Sie beruht auf den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen, dass erstens der Porendurchmesser von der Dauer der Anodisation abhängt (genauer: von der Gesamtdauer des Verbleibs der Probe im Elektrolyten), und zweitens das Porenwachstum in die Breite (die Vergrößerung des Porendurchmessers) – auch quantitativ gesehen – vollkommen unabhängig davon ist, ob eine Anodisationsspannung anliegt oder nicht.

Letztere bewirkt nur das Porenwachstum in die Tiefe (die Vergrößerung der Schichtdicke); die Wachstumsrate des Porendurchmessers ist exakt dieselbe wie ohne.

### **Mikrostrukturierung von Aluminium-Oberflächen über andere (elektro-)chemische Verfahren:**

Verschiedene weitere Verfahren zur Mikrostrukturierung von Aluminium-Oberflächen wurden untersucht, die nicht zwangsläufig ein Porensystem generieren: Salzsäure als Elektrolyt (Wechselstrom; optional gefolgt von einer konventionellen Anodisation), Perchlorsäure als Elektrolyt (modifiziertes Elektropolitur-Verfahren; optional gefolgt von einer konventionellen Anodisation), Natriumcarbonat-Lösung als basischer Elektrolyt, Hydrogensulfat-Salzsäuremelze als Elektrolyt und die rein chemische Chromatierung. Über sämtliche Verfahren konnte eine jeweils charakteristische, teilweise auch hierarchische Mikrostrukturierung der Oberfläche erhalten werden. Die beteiligten Partner des Verbundprojekts arbeiten derzeit noch daran, diese Oberflächen für die angestrebten Ziele zu nutzen.

### **Superhydrophobe Oberflächen auf anodisch oxidiertem Aluminium:**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein sehr einfaches Verfahren entwickelt, Aluminium-Oberflächen mit dem Lotus-Effekt zu versehen. Hierzu wird das Aluminium zunächst unter relativ drastischen Bedingungen anodisiert, wodurch die notwendige Mikrorauigkeit geschaffen wird. Die ebenfalls notwendige chemische Hydrophobie wird erzielt, indem die Oberfläche anschließend mit einer Lösung aus Stearinsäure (*n*-Octadecansäure) imprägniert wird. Aus dieser Kombination aus Mikrorauigkeit und Hydrophobie resultiert im Ergebnis eine Superhydrophobie. Die so erhaltenen Proben weisen Kontaktwinkel von  $> 160^\circ$  auf; meist ist es gar nicht möglich, einen Wassertropfen zwecks Kontaktwinkelmessung auf der Oberfläche abzulegen. Auch der für solche Oberflächen typische Selbstreinigungseffekt wird beobachtet. Des Weiteren werden praxisrelevanten Eigenschaften wie Abriebfestigkeit, Kratzfestigkeit, chemische Beständigkeit, thermische Beständigkeit sowie Langzeitstabilität erfüllt. Einzig und allein das *gleichzeitige* Auftreten von Feuchtigkeit und mechanischer Beanspruchung führt zu einer Zerstörung des Lotus-Effekts. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode zur Superhydrophobierung von Aluminium-Oberflächen zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass sie sowohl hinsichtlich des Verfahrens als auch der Chemikalien sehr unkompliziert ist. Literaturbekannte Methoden beruhen häufig entweder auf einem komplizierten Verfahren der

Mikrostrukturierung oder auf schwierig herzustellenden und umstrittenen Hydrophobierungsreagenzien (meist perfluorierte Kohlenwasserstoffe); beides ist bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Weg nicht der Fall.



## 7 Summary

Since the discovery of the self-organization process leading to porous aluminum oxide exhibiting a perfect hexagonal pore arrangement by Masuda et al. in 1995, numerous papers about this topic have been published. These deal with the underlying mechanism, ways to tailor the pore system, and/or potential application fields.

From the view of electrochemistry, the very same process (even though without self-organization) is industrially applied since several decades, the so called “Eloxal-Verfahren”. However, in this case a systematic tailoring of the pore system does not take place due to supposed absence of practical relevance.

This thesis primarily deals with the systematic tuning of the structural parameters of anodic alumina, which is obtained by anodic oxidation of aluminum under industrial requirements. Also further electrochemical methods are investigated, which do not necessarily lead to a porous surface but to another surface exhibiting a microstructure in some way.

The aim of pore- and surface design was the generation of novel mechanical, haptic or optical effects with the objective of refining consumer goods made of aluminum. The present thesis emerged from the joint research project “Entwicklung neuer mikro- und nanostrukturierter Keramiken im Werkstoffverbund mit Aluminium” (“Development of Novel Micro- and Nanostructured Ceramics Composed with Aluminum”) supported by the BMBF (Federal Ministry of Education and Research). Most of the samples were abandoned to the project partners for the purpose of further treatment, but some of them were functionalized by the author, whereupon superhydrophobic surfaces were obtained. The main results of this thesis are summarized in the following.

### **Anodization of high purity aluminum:**

In contrast to the main part of the thesis, some experiments with high purity aluminum were carried out. By this, established results should be reproduced. These experiments were very successful, ordered pore systems could be obtained. This was confirmed by scanning electron microscopy. Images of the surface illustrate the hexagonal arrangement of pores, which are uniform regarding their shape and their diameter, with domain sizes in

the range of some microns. Cross-sectional views reveal again the very uniform pore design, the hemispherical shape of the pore bottoms and the layer sequence ABAB.

Even if these initial experiments just are a reproduction of results known in the literature, in this series some findings were made which are unknown or oppositional to formerly published papers. In literature it is always pointed out that temperatures as low as possible are necessary in order to obtain self-ordered pore arrays. But in this thesis, ordered pore systems could be obtained at higher temperatures (10 °C and 20 °C). Furthermore, in this case the “10 % porosity rule” postulated by Nielsch et al. is not true. According to this rule, the porosity of self-ordered pore arrays must be 10 % (the rule is not applicable on disordered pore systems). However, in this work self-ordered pore arrays exhibiting porosities significantly diverging from 10 % were obtained.

Another conflict with other works is present in the finding that the pore diameter depends on the duration of anodization (see below as well). This causes that also the porosity directly depends on the duration of anodization, which cannot be aligned with the 10% rule.

#### **Anodization of aluminum alloys:**

Most of this thesis deals with the systematic tailoring of disordered anodic alumina pore structures. Initially, the influences of anodization voltage, temperature and duration of anodization on the **interpore distance** were investigated. It is well known that the interpore distance is linearly dependent on the anodization voltage and it was found to be  $d_{\text{int}} \approx 2.5 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot U_{\text{ox}}$ . This relationship has been published in former times for self-ordered as well for disordered pore systems. Nevertheless a confirmation within this thesis was expedient due to the fact that aluminum alloys containing > 1% impurities were used. This could lead to secondary redox processes, furthermore both the aluminum alloy itself and the oxide layer containing the alloying elements exhibit a modified solubility in the electrolyte. It could be proven that the linear relationship between interpore distance and anodization voltage is valid anyway and is approximately  $d_{\text{int}} \approx 2.5 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot U_{\text{ox}}$  as denoted above.

It was found that the interpore distance does not depend on the temperature, as expected. In the same way the interpore distance is not dependent on the duration of anodization (apart from the period before equilibrium). These results are not that self-evident as they

may appear, as in this work it could also be shown that the pore diameter does depend on the duration of anodization, which is contrary to the literature.

After investigating the factors determining the interpore distance, the influences of anodization voltage, temperature and duration of anodization on the **pore diameter** were investigated. For measuring pore size distributions, mercury porosimetry was used as a standard characterization method for all synthesized samples.

If all other experimental conditions (electrolyte, temperature and duration of anodization) are identical, there is a linear relationship between the pore diameter and the anodization voltage. This was found for the electrolytes sulfuric acid, oxalic acid and phosphoric acid. The investigations were carried out at different temperatures in the range of 0 °C to 30 °C. The concrete correlation between pore diameter and anodization voltage depends on the respective system, thus on the electrolyte, its concentration, its temperature, and the duration of anodization. In consequence, there does *not* exist any formula à la “ $d_p \approx x \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot U_{\text{ox}}$ ” – in contrast to the interpore distance –, because the factor  $x$  is not an universal value.

Furthermore it was shown that higher temperatures lead to higher pore diameters, which is due to increased solubility of the built aluminum oxide in the electrolyte. This temperature dependence is very pronounced, but it has its limitations: Naturally, the pore diameter can never exceed the interpore distance. Hence, the temperature dependence of the pore diameter is not observed over a certain temperature which is characteristic for the respective system. In this case, the pores are already widened until the maximum. These pore systems are extremely fragile. Scanning electron microscopy of such samples reveal that the pore walls are thinned out until their minimum and in some cases residing collapsed on the surface.

Moreover, extensive investigations showed a linear relationship between pore diameter and duration of anodization, which was not known to the literature up to now. This linearity is reproducible and very pronounced until a characteristic point. Above this point, the pore diameter does not any longer increase with increasing duration of anodization.

Here again, the pore diameter has reached its maximum value. Continuing the anodization leads to collapse of the pore system.

Table 23 summarizes the interpore distances as well as the pore diameters obtained within this thesis and sums up the synthesis parameters that influence them. It should be outlined that the applied electrochemical parameters and the structural properties of the resulting samples are beyond the common range. For example, anodization voltages were used that are either much lower or much higher than in most of previous studies, so interpore distances can be achieved that are unaccessible otherwise.

**Table 23:** Overview of interpore distances and pore diameters of the anodic alumina samples obtained within this thesis.

	sulfuric acid	oxalic acid	phosphoric acid
interpore distance <sup>1</sup> / nm	25 – 60	50 – 200	100 – 500
pore diameter <sup>2</sup> / nm	10 – 50	10 – 140	100 – 330

<sup>1</sup> Solely a function of anodization voltage (whose value determines the electrolyte in turn).

<sup>2</sup> A function of the electrolyte, its concentration, its temperature, anodization voltage and duration of anodization.

Obviously, the interpore distance can be tuned arbitrary in the range of 25 to 500 nm (corresponding to anodization voltages from 10 to 200 volts). Due to the fact that the “10 % porosity rule” is not applicable on disordered pore arrangements, also the pore diameter can be tuned arbitrary independent of the selected interpore distance. Of course there are some geometrical restrictions, because the pore diameter never can exceed the interpore distance.

In summary, it should be pointed out again that all mentioned dependencies are very reproducible, which enables a very well-directed tailoring of pore arrangements.

**Fabrication of pore arrangements exhibiting stepwise reduced pore diameters:**

The influence of electroless detention of anodic alumina samples in the electrolyte after anodization on the pore diameter was quantitatively investigated. It could be found that the growth rate of the pore diameter during electroless detention is exactly equal to the growth rate during anodization. In consequence, anodization for  $x$  hours followed by electroless detention for  $y$  hours leads to the same pore diameter as anodization for  $[x+y]$  hours.

By experiments containing multiple of the just described cycles, anodic oxide layers exhibiting stepwise reduced pore diameters were obtained. Investigations by scanning electron microscopy reveal that the resulting oxide layer consists of the respective number of individual layers. The interfaces are very straight-lined and the pore diameters decrease promptly. In addition, parallel shift of the pore-diameters was successfully carried out: For example, an oxide layer with the pore diameters 30-50-70 nm was synthesized and it was afterwards widened to 40-60-80 nm by electroless detention.

This method must not be mixed up with the well-known technique of pore branching by applying voltage steps. It is completely unbeknown in this way and firstly based on the finding that the pore diameter depends on the duration of anodization (exactly: on the total time of the sample being exposed to the electrolyte). Secondly, the pore growth in width (increase of the pore diameter) is – even quantitatively – entirely independent of the existence of an anodization voltage. Applying the anodization voltage only causes pore growth into depth (increase of the layer thickness), the growth rate of the pore diameter in this case does not differ from the electroless case.

**Microstructuring of aluminum surfaces by further (electro-)chemical methods:**

Different further techniques with the objective of microstructuring aluminum surfaces were investigated, which do not mandatorily generate a pore system: Hydrochloric acid as electrolyte (alternating current; optionally followed by conventional anodization), perchloric acid as electrolyte (modified electropolishing; optionally followed by conventional anodization), sodium carbonate as alkaline electrolyte, molten hydrogen sulfate salts as electrolyte and the purely chemical method of chromating. By all mentioned techniques a characteristic and in some cases hierarchical microstructure of the surface was obtained. The participating partners of the joint research project are currently working on the exploitation of these surfaces for the aspired aims.

**Superhydrophobic surfaces on anodic alumina:**

In this thesis, a very simple technique for equipping aluminum surfaces with the lotus effect is reported. For this purpose, aluminum is initially anodized under relative rigorous conditions in order to generate the required microroughness. The essential chemical hydrophobicity is achieved by impregnating the surface with a solution of stearic acid (octadecanoic acid). The combination of microroughness and chemical hydrophobicity together results in superhydrophobicity. The so obtained samples exhibit contact angles  $> 160^\circ$ . In most cases it was impossible to deposit the water droplet on the surface for measurement of the contact angle. Moreover, the self cleaning effect typical for such surfaces is observed. In addition, features relevant in praxis like abrasion resistance, scratch resistance, chemical resistance, thermal resistance, and long-term stability are present. Solely the *simultaneous* existence of wetness and mechanical abrading causes destruction of the lotus effect. The technique presented in this thesis for making aluminum surfaces superhydrophobic stands out in comparison to published methods due to its simplicity concerning both the process and the chemicals used. Other techniques known in literature are either based on a laborious way to texture the surface, or they use chemicals that are difficult to synthesize or controversial (perfluorinated hydrocarbons in many cases). These disadvantages are not the case for the procedure developed within this thesis.

## 8 Ausblick

Die Anodische Oxidation von Aluminium zur Darstellung von porösem Aluminiumoxid (Anodic Alumina) wird mit Sicherheit auch zukünftig intensiv untersucht. Ein Großteil der Arbeiten beschäftigt sich mit dem Porendesign. So wurden beispielsweise bereits einige Ansätze vorgestellt, wie die doch recht eingeschränkten „Spannungsfenster“, das heißt die Regime, in denen geordneten Porensysteme erhalten werden, erweitert werden können. Auch die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit dem Porendesign, wenn auch vorwiegend mit ungeordneten Porensystemen. Durch die Erfolge auf dem Gebiet der geordneten Anodic Alumina-Strukturen seit den ersten Arbeiten von Masuda wurden ungeordnete Porenanordnungen etwas stiefmütterlich behandelt und die quantitativen Abhängigkeiten der geometrischen Parameter von den elektrochemischen Bedingungen nicht besonders tiefgründig erforscht. Die durchaus zahlreich vorhandenen Literaturangaben hierzu sind teilweise sehr widersprüchlich, weil eine Superposition der vielzähligen Syntheseparameter nicht ausreichend berücksichtigt wird und daher stellenweise unzulässige Vergleiche gezogen werden. Dabei sind auch bei ungeordneten Porensystemen die zugrundeliegenden Beziehungen sehr eindeutig ausgeprägt und gut reproduzierbar. Da hier die Möglichkeiten des Porendesigns deutlich vielfältiger sind als bei geordneten Strukturen, wird deren Potential bisher unterschätzt, zumal nicht jede Anwendung zwangsläufig geordnete Porenanordnungen erfordert. Diese Arbeit hat einen Weg aufgezeigt, Porenabstand, Porendurchmesser und Schichtdicke vollkommen unabhängig voneinander einzustellen (indem beispielsweise die bisher unbekannte Tatsache ausgenutzt wird, dass sich durch stromlosen Verbleib der Probe im Elektrolyten der Porendurchmesser mit exakt derselben Rate vergrößert wird wie während der Anodisation, allerdings ohne Wachstum der Schichtdicke). Diese Erkenntnisse ermöglichen ein noch zielgerichteteres Porendesign.

Das größte Anwendungsgebiet von Anodic Alumina ist dessen Verwendung als Templat. Ähnlich wie mesoporöse Materialien zur Strukturabformung verwendet werden, wird auch poröses Aluminiumoxid, meist in Membranform, dafür eingesetzt, Nanostäbe, Nanoröhren oder dergleichen herzustellen. Von besonderer Bedeutung ist hierbei das hohe Aspektverhältnis von Anodic Alumina (problemlos  $> 1000$ ), wodurch Strukturen mit sehr

hoher Anisotropie erhalten werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem Anodic Alumina mit stufenweise verjüngten Poren hergestellt werden kann. Diese Strukturen sind auch hinsichtlich ihrer Verwendungsmöglichkeit als Templat äußerst interessant, da auf diese Weise Nanostäbe erhalten werden können, die aus mehreren Segmenten unterschiedlichen Durchmessers bestehen. Hervorzuheben ist hierbei, dass sowohl die einzelnen Durchmesser als auch die Längen des jeweiligen Segments unabhängig voneinander eingestellt werden können. Hierdurch sind die Möglichkeiten der Templatierung von Nanomaterialien um einen vollkommen neuen Weg erweitert worden.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit eine einfache Methode zur Superhydrophobierung von Aluminium-Oberflächen vorgestellt. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen zum einen darin, dass der Schritt der elektrochemischen Mikrostrukturierung relativ zeit- und energieintensiv ist, zum anderen darin, dass die Oberflächen mechanische Beanspruchung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser nicht in ausreichendem Maße tolerieren. Daher sollten, aufbauend auf den hier gezeigten Ergebnissen, Untersuchungen folgen, wie die Mikrostrukturierung noch weiter verbessert werden kann. So könnte die gleiche oder sogar eine noch besser geeignete Oberflächenrauigkeit durch andere elektrochemische Parameter und/oder durch eine andere chemische Vorbehandlung erzielt werden. Anti-adhäsive Oberflächen sind zweifellos von außerordentlich großem Interesse, sodass weiterführende Untersuchungen angestrebt werden sollten.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] H. Römpp, J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Lexikon Chemie*, 10. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [2] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 6. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [4] D. Hönicke, E. Dietzsch, in *Handbook of Porous Solids, Vol. 3* (Eds.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [5] M. Fröba, W. Scheld, C. Gath, F. Hoffmann, *Chem. Unserer Zeit* **2004**, 38, 162.
- [6] G. Hass, *J. Opt. Soc. Am.* **1949**, 39, 532.
- [7] M. S. Hunter, P. Fowle, *J. Electrochem. Soc.* **1954**, 101, 481.
- [8] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 365.
- [9] K. V. Heber, *Electrochim. Acta* **1978**, 23, 135.
- [10] G. E. Thompson, G. C. Wood, in *Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 23* (Ed.: J. C. Scully), Academic Press, New York, **1983**.
- [11] W. Baumann, *Z. Phys. A* **1939**, 111, 708.
- [12] D. Edwards, F. Keller, *Trans. Electrochem. Soc.* **1941**, 79, 135.
- [13] S. Tajima, *Metall* **1964**, 18, 581.
- [14] K. Nielsch, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, **2002**.
- [15] G. C. Wood, in *Oxides and Oxide Films, Vol. 2* (Ed.: J. W. Diggle), Marcel Dekker, New York, **1973**.
- [16] A. Despic, V. P. Parkhutik, *Mod. Aspects Electrochem.* **1989**, 20, 401.
- [17] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.* **1953**, 100, 411.
- [18] X. Tao, Q. Shangkui, Z. Jiazheng, C. Jianmin, *J. Phys. D* **1996**, 29, 2534.
- [19] D. Hönicke, *Aluminium* **1989**, 51, 1154.
- [20] J. Elze, *Metall* **1955**, 9, 458.
- [21] R. C. Spooner, *J. Electrochem. Soc.* **1955**, 102, 156.
- [22] D. Scholl, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1988**.
- [23] D. Hönicke, *Aluminium* **1989**, 65, 1154.
- [24] M. Kraft, *Z. Phys. Chem.* **1996**, 194, 111.

- [25] G. Wießmeier, *Monolithische Mikrostruktur-Reaktoren mit Mikroströmungskanälen und regelmäßigen Mesoporensystemen für selektive, heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen*, Shaker, Aachen, **1997**.
- [26] K. Yamaseki, S. Nakayasu, K. Yamamoto, H. Kameyama, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **1991**, *17*, 267.
- [27] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, *268*, 1466.
- [28] H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L127.
- [29] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, L1340.
- [30] F. Li, L. Zhang, R. M. Metzger, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2470.
- [31] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6023.
- [32] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrsporn, U. Gösele, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 677.
- [33] J. M. Alberia, I. Montero, J. M. Martinez-Duart, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 255.
- [34] S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro, H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, B473.
- [35] S. Shingubara, K. Morimoto, H. Sakaue, T. Takahagi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, E15.
- [36] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, B21.
- [37] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, A. Yasumori, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2115.
- [38] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 741.
- [39] W. Lee, K. Nielsch, U. Gösele, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 475713.
- [40] J. M. Kape, *Metallurgia* **1959**, *60*, 181.
- [41] J. M. Kape, *Electroplat. Met. Finish* **1961**, *14*, 407.
- [42] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 827.
- [43] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2770.
- [44] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 189.
- [45] H. Masuda, M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **1996**, *35*, L126.
- [46] C. Y. Liu, A. Datta, Y. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 120.
- [47] N. W. Liu, A. Datta, C. Y. Liu, Y. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1281.
- [48] O. Jessensky, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, **1997**.
- [49] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1173.

- [50] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3735.
- [51] A. P. Li, F. Müller, U. Gösele, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 131.
- [52] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 483.
- [53] L. Feiyue, Dissertation, University of Alabama, USA, **1998**.
- [54] T. T. Xu, R. D. Piner, R. S. Ruoff, *Langmuir* **2003**, *19*, 1443.
- [55] R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson, *Nature* **1989**, *337*, 147.
- [56] J. J. Schneider, J. Engstler, K. P. Budna, C. Teichert, S. Franzka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2352.
- [57] S. Kipke, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2003**.
- [58] W. Hübner, C.-T. Speiser, *Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums*, 4. Auflage, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, **1988**.
- [59] W. Friedemann, *Oberflächentechnik* **1972**, *28*, 234.
- [60] J. Bernard, J. J. Randall Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1961**, *108*, 822.
- [61] W. Friedemann, H. G. Germscheid, R. Geisler, *Aluminium* **1971**, *47*, 245.
- [62] K. Wefers, *Aluminium* **1973**, *49*, 553.
- [63] K. Wefers, *Aluminium* **1973**, *49*, 622.
- [64] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, *202*, 1.
- [65] W. Barthlott, C. Neinhuis, in *Wenn Monster munter werden - Einfache Experimente aus der Biologie*, 1. Auflage (Eds.: M. Keil, B. P. Kremer), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [66] C. Neinhuis, W. Barthlott, *Ann. Bot. (London)* **1997**, *79*, 667.
- [67] W. Barthlott, in *Scanning EM in taxonomy and functional morphology. Systematics Association's Special Volume 41* (Ed.: D. Claugher), Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [68] Y. T. Cheng, D. E. Rodak, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 144101.
- [69] Y. T. Cheng, D. E. Rodak, A. Angelopoulos, T. Gacek, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 194112.
- [70] Y. T. Cheng, D. E. Rodak, C. A. Wong, C. A. Hayden, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1359.
- [71] L. C. Gao, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2006**, *22*, 2966.
- [72] J. Y. Shiu, C. W. Kuo, P. L. Chen, C. Y. Mou, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 561.
- [73] W. Ming, D. Wu, R. van Benthem, G. de With, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2298.
- [74] D. H. Jung, I. J. Park, Y. K. Choi, S. B. Lee, H. S. Park, J. Ruhe, *Langmuir* **2002**, *18*, 6133.

- [75] Y. Li, W. P. Cai, B. Q. Cao, G. T. Duan, F. Q. Sun, C. C. Li, L. C. Jia, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 238.
- [76] K. Ogawa, M. Soga, Y. Takada, I. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **1993**, *32*, L614.
- [77] B. T. Qian, Z. Q. Shen, *Langmuir* **2005**, *21*, 9007.
- [78] K. K. S. Lau, J. Bico, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, G. H. McKinley, K. K. Gleason, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1701.
- [79] H. J. Li, X. B. Wang, Y. L. Song, Y. Q. Liu, Q. S. Li, L. Jiang, D. B. Zhu, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1793.
- [80] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* **1996**, *12*, 2125.
- [81] Z. Cerman, A. K. Stosch, W. Barthlott, *Biol. Unserer Zeit* **2004**, *34*, 290.
- [82] T. W. Jelinek, *Oberflächenbehandlung von Aluminium*, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, **1997**.
- [83] H. Giesche, in *Handbook of Porous Solids, Vol. 1* (Eds.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [84] E. W. Washburn, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1921**, *7*, 115.
- [85] H. L. Ritter, L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.* **1945**, *17*, 787.
- [86] A. W. Adamson, *Physical Chemistry on Surfaces*, Wiley, New York, **1982**.
- [87] S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman & Hall, London, **1991**.
- [88] T. Allen, *Particle Size Measurement, Vol. 2*, Chapman & Hall, London, **1997**.
- [89] J. Klobek, *Powder Technol.* **1981**, *29*, 63.
- [90] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics, Norcross, **1997**.
- [91] K.-I. Mukaida, *Powder Technol.* **1981**, *29*, 99.
- [92] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, 2nd Edition*, Springer, Berlin, **1998**.
- [93] P. Neumaier, *Aluminium* **1995**, *71*, 181.
- [94] DIN 50984, *Nichtleitende Überzüge auf nichtmagnetischen Grundmetallen - Messen der Schichtdicke - Wirbelstromverfahren*.
- [95] ISO 2360, *Nichtleitende Überzüge auf nichtmagnetischen Grundmetallen - Messen der Schichtdicke - Wirbelstromverfahren*.

- [96] ASTM B244, *Standard Test Method for Measurements of Thickness of Anodic Coatings on Aluminium and of other Nonconductive Coatings on Nonmagnetic Basis Metals with Eddy-Current Instruments*.
- [97] *Schichtdickenmessgeräte MP0R*, Helmut Fischer GmbH Institut für Elektronik und Messtechnik, Sindelfingen.
- [98] R. B. Wehrspohn, Habilitationsschrift, Universität Halle-Wittenberg, **2003**.
- [99] S. Ono, N. Masuko, *Corrosion Science* **1992**, *33*, 503.
- [100] J. Li, C. Papadopoulos, J. Xu, *Nature* **1999**, *402*, 253.
- [101] Y. C. Sui, J. A. González-León, A. Bermúdez, J. M. Saniger, *Carbon* **2001**, *39*, 1709.
- [102] L.-B. Kong, *Solid State Commun.* **2005**, *133*, 527.
- [103] G. Meng, Y. J. Jung, A. Cao, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 7074.
- [104] B. Wang, G. T. Fei, M. Wang, M. G. Kong, L. D. Zhang, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 365601.
- [105] A. Y. Y. Ho, H. Gao, Y. C. Lam, I. Rodríguez, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2057.
- [106] R. Krishnan, C. V. Thompson, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 988.
- [107] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 234.
- [108] W. Lee, R. Scholz, U. Gösele, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2155.
- [109] D. Losic, M. Lillo, D. Losic Jr., *small* **2009**, *5*, 1392.
- [110] J. S. Lee, G. H. Gu, H. Kim, K. S. Jeong, J. Bae, J. S. Suh, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2387.
- [111] W. S. Im, Y. S. Cho, G. S. Choi, F. C. Yu, D. J. Kim, *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 1214.
- [112] T. Nagaura, F. Takeuchi, S. Inoue, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2109.
- [113] K. Kowalski, Universität Marburg, mündliche Mitteilung.



## 10 Anhang

### Spezifikationen der verwendeten Al-Legierungen

(Herstellerangaben; alle Werte in Gewichtsprozent)

Legierung numerisch	EN AW-5505	EN AW-3103
Legierung chemisch	EN AW- <b>Al99,9Mg1</b>	EN AW- <b>AlMn1</b>
Si	< 0,06	< 0,50
Fe	< 0,04	< 0,70
Cu	–	< 0,10
<b>Mn</b>	< 0,03	<b>0,90 – 1,50</b>
<b>Mg</b>	<b>0,80 – 1,10</b>	< 0,30
Cr	–	< 0,10
Zn	< 0,04	< 0,20
Ti	< 0,01	–
Bemerkungen	–	< 0,10 Zr + Ti
Andere Beimengungen einzeln	< 0,01	< 0,05
Andere Beimengungen gesamt	–	< 0,15
Al	Rest	Rest

## Publikationsliste

### *Artikel:*

- A. R. Lotz, M. Fröba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2800.
- T. Tsoncheva, L. Ivanova, A. R. Lotz, J.-H. Smått, M. Dimitrov, D. Paneva, I. Mitov, M. Linden, C. Minchev, M. Fröba, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1573.
- A. R. Lotz, M. Fröba, *Adv. Mater.* **2009**, ready for submission.

### *Berichte und Kurzfassungen:*

- A. R. Lotz, M. Fröba, *HASYLAB-Jahresbericht 2005*, HASYLAB/DESY, Hamburg **2006**, 573.

### *Vorträge:*

- Synthese und Charakterisierung von Au<sub>55</sub>-Clustern in mesoporösen Wirtmatrices  
A. R. Lotz, M. Fröba  
*NanoNetzwerkHessen – Scientific Kick-Off*, Darmstadt  
20. Juli 2005

### *Posterpräsentationen:*

- Synthesis and Characterization of Au<sub>55</sub> Clusters within Mesoporous Silica  
A. R. Lotz, M. Fröba  
*17. Deutsche Zeolith Tagung*, Gießen  
2. – 4. März 2005

- Herstellung von mit Gold-Nanopartikeln beladenen mesoporösen Trägern durch Reaktivabscheidung aus überkritischem CO<sub>2</sub>  
M. Türk, G. Upper, A. R. Lotz, M. Fröba  
*Surfaces and Interfaces – Engineering at the Nanoscale*, Frankfurt/Main  
8. – 9. März 2005
- Gold Nanoparticles Supported on Iron Oxide Modified Mesoporous Silicas with Different Porosity  
T. Tsoncheva, A. R. Lotz, L. Ivanova, M. Dimitrov, J.-H. Smått, M. Linden, C. Minchev, M. Fröba  
*18. Deutsche Zeolith Tagung*, Hannover  
1. – 3. März 2006
- Synthesis of Porous Alumina Membranes and their Modification with Mesoporous Materials  
A. R. Lotz, M. Fröba  
*18. Deutsche Zeolith Tagung*, Hannover  
1. – 3. März 2006
- Ethylene-Bridged Organosilicas inside the Pores of Anodic Alumina Membranes  
C. Weidmann, A. R. Lotz, M. Fröba  
*21. Deutsche Zeolith Tagung*, Kiel  
4. – 6. März 2009

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bedanken bei:

- Herrn Prof. Dr. Michael Fröba für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen sowie frei und selbstständig gestalten zu können, die sehr gute Betreuung und die immerwährende Unterstützung trotz der geografischen Entfernung
- Herrn Prof. Dr. Siegfried Schindler für die Übernahme des Zweitgutachtens
- Herrn Prof. Dr. Jürgen Janek für die Möglichkeit, das Rasterelektronenmikroskop des Physikalisch-Chemischen Instituts intensiv nutzen zu dürfen
- allen jetzigen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern in Gießen für die gute Atmosphäre und Hilfsbereitschaft: Dr. Felix Brieler, Dr. Maximilian Cornelius, Carina Gath, Petra Grundmann, Stefanie Haffer, Dr. Wolfgang Herrendorf, Dr. Frank Hoffmann, Dr. Holger Huwe, Dana Jäger, Michaela Jakubowski, Günter Koch, Sven Kroker, Dr. Jürgen Morell, Dr. Vivian Rebbin, Dr. Jan Roggenbuck, Dr. Michael Serafin, Tamara Stumpf, Katharina Sukkau, Dr. Michael Tiemann, Thorsten Wagner, Thomas Waitz, Stephanie Wenzel, Hubert Wörner
- Rabea Dippel, Elisa Franzmann und Alexander Rein für ihre Synthesen und ihren Kampf mit den Tücken des Quecksilberporosimeters
- Christoph Weidmann für seine immer bereitwillige Hilfe bei der Aufnahme der REM-Bilder sowie die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen
- Dr. Christian Würtele und Sandra Bucher fürs Korrekturlesen sogar im Skiurlaub
- sämtlichen Kollegen, die durch ihre freundliche Bereitstellung geeigneter Prüf-  
flüssigkeiten für eine regelmäßige Funktionsüberwachung der Kältethermostaten  
gesorgt haben

- 
- allen beteiligten Projektpartnern, insbesondere Dr. Ralf Becker (Fa. Seidel, Marburg) sowie Katharina Kowalski und Björn Mathes (beide Universität Marburg) für die gute Zusammenarbeit
  - dem BMBF für die finanzielle Unterstützung
  - meinen Eltern für ihre Unterstützung jeglicher Art während des Studiums und der Doktorandenzeit
  - Manuela, die mich bei meiner „schwarzen Magie“ immer motiviert und unterstützt hat und mir während dieser Doktorarbeit unsere beiden Kinder Vanessa und Yanik geschenkt hat.

## Curriculum Vitae

Andreas Rudolf Lotz

Geburtsdatum: 27. Mai 1978 in Gießen

Familienstand: verheiratet

Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung

1984 – 1990 Besuch der Wilhelm-Leuschner-Schule Heuchelheim  
(Grundschule mit Förderstufe)

1990 – 1997 Besuch des Gymnasialzweigs der Herderschule Gießen  
mit Abschluss der allgemeinen Hochschulreife

## Ersatzdienst

10/1997 – 09/1998 Zivildienst am Klinikum der Justus-Liebig-Universität  
Gießen

## Studium

10/1998 – 12/2003 Studium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen  
12/2003 Diplom-Prüfung

01/2004 – 10/2004 Diplom-Arbeit im Arbeitskreis Fröba, Institut für Anorga-  
nische und Analytische Chemie, Universität Gießen:  
„Synthese und Charakterisierung von Gold-Nanopartikeln  
in mesoporösen Wirtmatrices“

11/2004 – 03/2009 Doktor-Arbeit im Arbeitskreis Fröba, Institut für Anorga-  
nische und Analytische Chemie, Universität Gießen:  
„Studien zur Nanostrukturierung von Aluminium-  
Oberflächen mittels elektrochemischer Methoden“

**Berufliche Tätigkeiten**

06/1997 – 09/1997	Schunk Sintermetalltechnik GmbH, Heuchelheim
09/2001	OMG AG & Co. KG, Hanau
09/2002	OMG AG & Co. KG, Hanau
04/2002 – 10/2004	student. Hilfskraft an der Justus-Liebig-Universität Gießen
11/2004 – 10/2005	wiss. Hilfskraft an der Justus-Liebig-Universität Gießen
10/2005 – 03/2009	wiss. Mitarbeiter an der Justus-Liebig-Universität Gießen