

Lokale elektrophoretische Abscheidung keramischer Partikel in stationären inhomogenen elektrischen Feldern in polaren und unpolaren Lösemitteln und deren Mischungen

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Markus Manfred Schäfer

aus Obereuerheim

Würzburg 2020



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

INHALTSVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	VII
TABELLENVERZEICHNIS.....	XV
NOMENKLATUR	XVII
DANKSAGUNG.....	19
ZUSAMMENFASSUNG	21
ABSTRACT	23
1 EINLEITUNG und STAND der TECHNIK.....	25
1.1 Bedeutung der Arbeit.....	25
1.2 Elektrophoretische Abscheidung	29
1.2.1 Elektrostatisches Feld	30
1.2.2 Suspensionen.....	33
1.2.3 Elektrohydrodynamische Effekte.....	53
1.2.4 Bewegung suspendierter Partikeln im elektrischen Feld.....	56
1.2.5 Abscheidung suspendierter Partikel auf Oberflächen	61
2 EXPERIMENTALTEIL	65
2.1 Ausgangsmaterialien.....	65
2.1.1 Partikel.....	65
2.1.2 Oberflächenmodulatoren	65
2.1.3 Lösemittel und Suspensionsmedien	66
2.2 Partikelbeschichtung.....	67
2.2.1 Beschichtung von Alox ₁₀₀ mit PEI in Ethanol.....	67
2.2.2 Beschichtung von Alox ₁₀₀ mit FITC in Ethanol.....	68
2.2.3 Beschichtung von Alox ₅₀₀ mit PEI in Ethanol.....	70
2.2.4 Beschichtung von Alox ₅₀₀ und Zirox ₂₀₀ mit AOT, AMT und ACT in Wasser	72
2.2.5 Charakterisierung der Partikelbeschichtung.....	72
2.3 Das elektrische Feld	74
2.3.1 Berechnung.....	74
2.3.2 Simulation	75
2.4 Mikroskopie	75
2.4.1 Aufbau	76
2.4.2 Untersuchungen in Wasser.....	79
2.4.3 Untersuchungen in Cyclohexan	79
2.4.4 Untersuchungen in Cyclohexan-Ethanol-Mischungen.....	80

3	AUSWERTUNG und DISKUSSION	83
3.1	Charakterisierung der Partikelbeschichtung	83
3.1.1	Alox ₁₀₀ mit PEI in Ethanol	83
3.1.2	Alox ₁₀₀ mit Fluoresceinisothiocyanat in Ethanol	85
3.1.3	Alox ₅₀₀ mit PEI in Ethanol	87
3.1.4	Alox ₅₀₀ und Zirox ₂₀₀ mit AOT, AMT und ACT in Wasser	88
3.2	Das elektrische Feld	96
3.2.1	Berechnung	96
3.2.2	Simulation	98
3.3	Mikroskopie	102
3.3.1	Entwicklung des Aufbaus für die Mikroskopie-Untersuchungen	102
3.3.2	Untersuchungen in Wasser	106
3.3.3	Untersuchungen in Cyclohexan	110
3.3.4	Untersuchungen in Cyclohexan-Ethanol-Mischungen	115
4	FAZIT	123
5	ANHANG	127
5.1	Berechnung des Mittelwerts der elektrischen Feldstärke	127
5.2	Berechnung des Platzbedarfs eines Dispergator-Moleküls	129
5.3	Ermittlung der Durchschnittsgeschwindigkeit eines Partikels	130
5.4	Erstellung der Eichgerade für IR-Messung	132
5.5	Fremdanteile in der Arbeit	138
	QUELLENVERZEICHNIS	139

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- Abbildung 1: Skizze zur Verdeutlichung der Positionen zweier Punktladungen auf der y -Achse und die Position von Punkt P für die daraus resultierende Berechnung der elektrischen Feldstärke am Punkt P . Die zwei Punktladungen $+q$ und $-q$ befinden sich in einen Abstand von $2a$ zueinander auf der y -Achse des Koordinatensystems, Punkt P besitzt beliebige Koordinaten außer $(0|+a)$ oder $(0|-a)$. Abbildung nach [72]. 33
- Abbildung 2: Entstehung der Ladung auf Aluminiumoxidpartikeln in Abhängigkeit vom pH-Wert. Im sauren Medium mit einem pH-Wert unterhalb des PZC werden Protonen auf die Oberfläche adsorbiert, wodurch eine positive Ladung am Sauerstoffatom entsteht. Der Partikel trägt folglich eine positive Oberflächenladung. Ist der pH-Wert des Mediums gleich dem PZC werden keine Protonen adsorbiert und der Partikel ist elektrisch neutral. Für einen pH-Wert größer als der PZC wird die Hydroxygruppe deprotoniert was zu einer negativen Ladung am Sauerstoffatom führt. Der Partikel hat damit eine negative Oberflächenladung. Abbildung nach [93]. 37
- Abbildung 3: Ionenverteilung und daraus resultierender Verlauf des Potentials von einer geladenen Partikeloberfläche bis ins freie Volumen nach dem Bockris-Müller-Devanathan-Modell. Für einen positiv geladenen Partikel besteht die innere Helmholtz-Schicht aus negativ geladenen Ionen, die äußere Helmholtz-Schicht aus positiv geladenen Ionen. Aus Sicht des Potentials verhalten sich die beiden Helmholtz-Schichten, wie ein Plattenkondensator, sodass es linear zu- oder abnimmt. Außerhalb der Stern-Schicht gilt die Poisson-Boltzmann-Gleichung, das Potenzial nimmt folglich exponentiell ab. Das Zeta-Potenzial ist das Potenzial an der Grenzfläche der Scherschicht zur diffusen Schicht. Abbildung nach [109]. 41
- Abbildung 4: **A:** Zwei negativ geladene Oberflächen im Abstand D . Die einzigen Gegenionen zwischen den negativen Oberflächen sind durch Dissoziation von der Oberfläche entstanden. **B:** Verlauf der Gegenionendichte, ρ , und daraus resultierendes elektrostatisches Potenzial, ψ , sowie des elektrischen Feldes anhand der Poisson-Boltzmann-Gleichung. Die Kontaktwerte für die Oberflächen sind mit dem Index „s“ gekennzeichnet. Abbildung nach [92]. 43
- Abbildung 5: Verlauf der Ionenkonzentration, ρ_x , in der Nähe einer geladenen Oberfläche in einem 1:1-Elektrolyt. Nahe der geladenen Oberfläche ist die Konzentration der Gegenionen erhöht und die Konzentration der Co-Ionen verringert im Vergleich zur Ionenkonzentration im Volumen ρ_∞ . Abbildung nach [92]. 43
- Abbildung 6: Wechselwirkungsenergie als Funktion des Abstands zwischen zwei geladenen Partikeln. Der Betrag der Energie ist proportional zum Radius der Partikel. Die Wechselwirkungsenergie setzt sich aus der Van der Wals-Anziehung und der Doppelschicht- Abstoßung zusammen. Bei niedriger Elektrolyt-Konzentration und hoher Oberflächenladung, σ , ist die Energiebarriere hoch (viele kT). Bei etwas höheren Elektrolyt-Konzentrationen entsteht ein sekundäres Minimum in einem Abstand von meist mehr als 3 nm. Bei Überschreitung einer kritischen Elektrolyt-Konzentration bei geringer Oberflächenladungsdichte fällt die Energiebarriere unter die $W = 0$ Achse, was eine schnelle Koagulation der Partikel zur Folge hat. Die Suspension wird dann als instabil bezeichnet. Abbildung nach [92]. 46
- Abbildung 7: Adsorptionsmöglichkeiten von Polymeren auf Oberflächen. **A:** Homopolymere adsorbieren über sogenannte trains an der Oberfläche. Es bilden sich loops und tails aus, die nicht an der Oberfläche adsorbiert sind. **B:** Endfunktionalisierte Polymere sind über ihre Endgruppe an der Oberfläche adsorbiert. **C:** Diblock-Copolymere adsorbieren mit einem ihrer beiden Blöcke an die Oberfläche. Abbildung nach [127]. 49

- Abbildung 8: **A:** Positiv geladenen Gegen-Ionen lagern sich in der Nähe der negativ geladenen Oberfläche an. Das Potenzial sinkt im Bereich der elektrischen Doppelschicht auf das Zeta-Potenzial ab. **B:** Ein tangential zur Oberfläche verlaufendes elektrisches Feld versetzt die Ionen in Bewegung. Durch den Überschuss an positiven Ionen in der Doppelschicht kommt es zu einer Nettobewegung in Richtung des elektrischen Feldes. Dadurch entsteht eine Gesamtbewegung der Flüssigkeit, der sogenannte elektroosmotische Fluss, mit einer Fließgeschwindigkeit, v_{eo} , außerhalb der Doppelschicht. Abbildung nach [176].55
- Abbildung 9: Entstehung der ladungsinduzierten Elektroosmose um einen gleichmäßig polarisierbaren metallischen Partikel. **A:** Das äußere elektrische Feld polarisiert den Partikel entsprechend des elektrischen Feldes. **B:** Die Gegen-Ionen des im umgebenden Medium lagern sich um die Oberfläche des Partikels herum an und werden entsprechend des elektrischen Feldes bewegt. **C:** Die beiden Strömungen der Ionen treffen aufeinander und werden äquatorial zu den beiden Seiten des Partikels abgelenkt. Abbildung nach [203].56
- Abbildung 10: Negative und positive Dielektrophorese eines dielektrischen Partikels in einem Suspensionsmedium. **A:** Ist die Dielektrizitätskonstante des Partikels, ϵ_p , kleiner als die Dielektrizitätskonstante des Mediums, ϵ_m , wird er in Bereiche mit geringerer Feldliniendichte bewegt (negative Dielektrophorese). **B:** Ist die Dielektrizitätskonstante des Partikels größer als die Dielektrizitätskonstante des Mediums, wird er in Bereiche mit größerer Feldliniendichte bewegt (positive Dielektrophorese). Abbildung nach [208].57
- Abbildung 11: Contour-Plot der Henry-Funktion auf Basis der Näherung von Swan (Gleichung (42)) für einen Partikelradius von 1 – 1000 nm (logarithmisch aufgetragen) und einer Ionenstärke der Suspension von 1 – 1000 mM (logarithmisch aufgetragen). Für kleine Partikel gilt bei geringer Ionenstärke das Hückel-Regime (dunkelblauer Bereich). Für große Partikel gilt bei hoher Ionenstärke das Smoluchowski-Regime (roter Bereich). Die Farbskala am rechten Rand zeigt die entsprechenden Werte für die Henry-Funktion an.60
- Abbildung 12: Abscheidung eines Partikels nach Sarkar und Nicholson **A:** Der Partikel mit der umgebenden Hülle aus Gegenionen. **B:** Deformation und Ausdünnung der Lyosphere während der Partikelbewegung in Richtung Kathode in einem elektrischen Feld. **C:** Paarbildung der Kationen der Suspension mit den Anionen im hinteren Teil der Lyosphere und dadurch Ausdünnung der Lyosphere. **D:** Abgeschiedener Partikel mit ausgedünnter Lyosphere **E:** Ein zweiter Partikel trifft mit seiner dünnen Lyosphere im vorderen Bereich auf den bereits an der Kathode abgeschiedenen Partikel. **F:** Aufgrund der dünnen Lyospheren beider Partikel kommt es zur Agglomeration und zur Abscheidung des zweiten Partikels. Abbildung nach [222].63
- Abbildung 13 **A:** Schematische Darstellung des Schaltplans für die Goldelektroden der Kammer (gold), die über Kupferdrähte (schwarz) mit einer Gleichspannungsquelle verbunden sind. Ein Amperemeter misst die Stromstärke, ein Voltmeter die angelegte Spannung. Die Positionierung der Kammer im optischen Lichtweg des Mikroskops ist dargestellt. **B1:** Querschnitt durch die Kammer mit dem Rahmen aus glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK) und den Abdeckungen aus Glas. Die untere Abdeckung ist ein Deckglas mit 0,2 mm Dicke, die obere Abdeckung ein Glasobjektträger mit 1 mm Dicke. Der goldene Punkt in der Mitte der Kammer deutet die Position der Goldelektrode an. **B2:** Draufsicht der Kammer mit Abmessungen des Rahmens und der Kammer, sowie die Position der Goldelektroden (gold). **C1:** Draufsicht auf den schwarzen Rahmen aus glasfaserverstärktem Kunststoff mit dem Boden aus einem Deckglasplättchen und der Abdeckung aus einem zugeschnittenen Glasobjektträger. Der Objektträger ist kürzer als die Flusskammer, sodass zwei Öffnungen zum Befüllen und Spülen der Kammer vorhanden sind, die durch gestrichelte Umrandungen gekennzeichnet sind. Die Golddrahtelektroden mit 200 μm Durchmesser sind mit Zweikomponenten-Epoxidharzkleber am Boden der Flusskammer fixiert sodass ihre spitzen Enden aufeinander zu zeigen. Das jeweils andere Ende des Golddrahtes ist

mit einem Kupferkabel verlötet und die Lötstelle ebenfalls mit Epoxidharzkleber auf dem Rahmen fixiert. Der Verlauf der isolierten Kupferkabel ist durch die gepunkteten Linien hervorgehoben. **C2:** Eine Vergrößerung des rot markierten Rechtecks aus C1 zeigt die Ausrichtung der geraden Golddrähte und die Lücke zwischen ihnen. **C3:** Eine Vergrößerung des pink markierten Rechtecks aus C2 zeigt eine Nahaufnahme der Lücke zwischen den Goldelektroden. Die Drähte sind etwa 0,6 mm voneinander entfernt. Die definierte Spitzenform, die durch die besondere Herstellung der Elektroden zustande kommt, ist zu erkennen. Durch die Herstellungsmethode der Elektroden hat sich der ursprüngliche, nominelle Durchmesser des Golddrahts auf weniger als 200 μm reduziert. Der Maßstab in C1 wurde mithilfe der bekannten exakten Länge der Flusskammer nachträglich eingetragen. Die Aufnahmen C2 und C3 stammen von einem USB-Mikroskop und wurden mithilfe eines Kalibrierungslineals ermittelt.88

Abbildung 14: Ergebnisse der Zeta-Potenzial-Messung von PEI-Alox₁₀₀-Partikeln gemessen in Ethanol. Das Zeta-Potenzial ist in Abhängigkeit der PEI-Konzentration in Gew.-% während der Beschichtung dargestellt. Bei Erhöhung der Beschichtungskonzentration steigt das Zeta-Potenzial im Vergleich zur unbeschichteten Probe an und geht ab 1,0 Gew.-% in ein Plateau von etwa 45 mV über.84

Abbildung 15: Ergebnisse der Zeta-Potenzial-Messung der FITC-beschichteten PEI-Alox₁₀₀-Partikel in Abhängigkeit der Beschichtungskonzentration von FITC. Zum Vergleich ist das Zeta-Potenzial von 46 mV der PEI-Alox₁₀₀-Partikel vor der Beschichtung mit FITC für eine Beschichtungskonzentration von 0 Gew.-% FITC dargestellt. Dieser Zeta-Potenzial-Wert bleibt für niedrige Beschichtungs-konzentrationen konstant. Ab einer FITC-Konzentration von 0,2 Gew.-% nimmt das Zeta-Potenzial der Partikel ab und wird ab einer Beschichtungskonzentration von 1,0 Gew.-% negativ. Die x-Achse ist zur Veranschaulichung an zwei Stellen unterbrochen.86

Abbildung 16: Ergebnisse der Zeta-Potenzial-Messung von PEI-Alox₅₀₀-Partikeln gemessen in Ethanol. Das Zeta-Potenzial ist in Abhängigkeit der PEI-Beschichtungskonzentration in Gew.-% dargestellt. Bei Erhöhung der Beschichtungskonzentration steigt das Zeta-Potenzial im Vergleich zur unbeschichteten Probe an und geht ab 0,5 Gew.-% in ein Plateau bei einem Wert von 38 mV über.87

Abbildung 17: TGA-Diagramm für AOT beschichtete Alox₅₀₀-Partikel (schwarz), ZiroX₂₀₀-Partikel (rot) und reines AOT (blau). Die linke y-Achse (schwarz) bezieht sich auf die beiden Partikelproben, die rechte y-Achse (blau) auf die reine AOT-Probe. Die Darstellung der Masse beginnt bei einer Temperatur von 100 °C und 100%. Die Massenabnahme der Partikelproben beginnt bereits bei 100 °C und endet bei etwa 500 °C. Die Massenabnahme der reinen AOT-Probe beginnt bei 200 °C und endet bei 360 °C. Der schwankende Verlauf der gemessenen Masse der Partikelproben entsteht durch kleinste Störungen der Messung, die aufgrund der hohen Auflösung der y-Achse deutlicher hervortreten, als bei der reinen AOT-Probe. Der gesamte Massenverlust der beiden Partikelproben beläuft sich auf etwa 1%, was bei einer Einwaage von 15 mg einer Masse von 0,15 mg entspricht.90

Abbildung 18: **A, C, E:** IR-Spektren der Absorption bei Wellenzahlen von 2700 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1} für ACT, AMT und AOT. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen die unterschiedliche eingewogene Masse des Dispergators im KBr-Pellet bis hin zu reinem KBr. Die schwarze Linie zeigt das IR-Spektrum der beschichteten Alox₅₀₀-Partikel. Die charakteristische Wellenzahl für die IR-Bande der CH₂ bzw. CH₃-Streckschwingung ist mit 2937 cm^{-1} , 2958 cm^{-1} , bzw. 2960 cm^{-1} als gepunktete, senkrechte Linie gekennzeichnet. **B, D, F:** Auftragung der Absorption als Funktion der eingewogenen Masse des Dispergators im Pellet. Die Absorptionen bei 2892 cm^{-1} und 2986 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} und 3050 cm^{-1} , bzw. 2800 cm^{-1} und 3050 cm^{-1} dienten als Referenzpunkte für die Basislinie. **D, F:** Der lineare Fit (gepunktete Linie) für alle analysierten Datenpunkte (hohles Quadrat und halbgefüllte Quadrate) hat für AMT, bzw. AOT einen Pearson

Korrelationskoeffizienten von 0,9826, bzw. 0,98951 und eine Steigung von $(0,34596 \pm 0,03269) \text{ mg}^{-1}$, bzw. $(0,57622 \pm 0,02804) \text{ mg}^{-1}$. **B, D, F:** Der lineare Fit (durchgezogene Linie) für Dispergator-Massen unter 0,2 mg (ausschließlich halbgefüllte Quadrate) hat für ACT, AMT, bzw. AOT einen Pearson Korrelationskoeffizienten von 0,99856, 0,99448, bzw. 0,99753 und eine Steigung von $(0,68546 \pm 0,01843) \text{ mg}^{-1}$, $(0,51421 \pm 0,03133) \text{ mg}^{-1}$, bzw. $(0,76288 \pm 0,02405) \text{ mg}^{-1}$ 92

Abbildung 19: Ergebnisse der Berechnung des elektrischen Feldes für 625 Punkte in der Umgebung zweier Punktladungen. **A:** Darstellung des elektrischen Feldes als blauer Pfeil für jeden Punkt der 25x25-Punkte-Matrix. Die Richtung des Pfeils zeigt in Richtung des elektrischen Feldes, die Länge des Pfeils zeigt die Stärke des elektrischen Feldes an. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Vektoren des elektrischen Feldes der acht Koordinatenpunkte in direkter Nachbarschaft zu den Punktladungen nicht dargestellt, da die Pfeillängen aufgrund der großen Feldstärken große Bereiche der Darstellung verdecken würden. Die Koordinaten für die zwei Punktladungen lauten $(0|9)$ für $+q$ und $(0|-9)$ für $-q$ mit $|+q| = |-q| = 1$. **B:** Contour-Plot des Betrags des elektrischen Feldvektors. Die Feldstärke ist auf der logarithmischen Farbskala am rechten Rand des Bildes dargestellt. Für die beiden Punkte $(0|9)$ und $(0|-9)$ existiert kein Feldvektor, da sich an diesen Stellen die Ladungen befinden. Zur besseren Anschaulichkeit wurden diese beiden Punkte in der Farbe der umgebenden Feldstärke dargestellt. 97

Abbildung 20: Simulation des elektrischen Feldes für einen Elektrodenabstand von 0,4 mm (**A**), 0,5 mm (**B**), 0,6 mm (**C**) und 0,8 mm (**D**) bei einer Potenzialdifferenz von 5 V. Die vertikale Achse stellt die y-Achse dar, die horizontale Achse die x-Achse. Aufgrund der Symmetrie des Aufbaus wird lediglich die Seite rechts von der Spiegelsymmetrieachse $x = 0$ mm simuliert. Weitere Spiegelsymmetrieachsen sind $y = 0,20$ mm (**A**), $y = 0,25$ mm (**B**), $y = 0,30$ mm (**C**), bzw. $y = 0,40$ mm (**D**). Die Übertragung der zweidimensionalen Simulation ins Dreidimensionale erfolgt durch die Rotationssymmetrieachse $x = 0$ mm. Die angezeigten Feldlinien zeigen den Verlauf und die Krümmung des elektrischen Feldes an, ihre Dichte ist aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch nicht proportional zur Feldstärke dargestellt. Die Farbskalen neben den Darstellungen der Feldstärke geben den Wert der Feldstärke in V/m für die jeweilige Färbung in der Simulation an. Am oberen und unteren Ende der Farbskalen sind die Maximal- bzw. Minimalwerte der Feldstärke in V/m angegeben. Die negativen Werte der y-Achse stellen lediglich Koordinatenpunkte dar und sind nicht als negative Längen zu interpretieren. 99

Abbildung 21: Simulation des elektrischen Feldes und der Feldlinien bei einer Potentialdifferenz von 5 V und einem Elektrodenabstand von 0,6 mm. Die Simulation des elektrischen Feldes aus Abbildung 20 ist an der x-Achse ($x = 0$ mm) gespiegelt und nahe der Spiegelsymmetrieachse $y = 0,30$ mm zugeschnitten, sodass die zweite Elektrode nicht abgebildet ist. Der Parameter d ist der Durchmesser der Elektrode ($d = 0,2$ mm) und R ist der kürzeste Abstand eines Partikels zur Elektrodenoberfläche. Die gepunktete Linie ist im Abstand $R = d$ zur Elektrodenoberfläche eingezeichnet. Für Entfernungen $R > d$ wird das elektrische Feld als homogen angenommen. Partikel, die sich weiter als 0,2 mm von der Elektrodenoberfläche befinden wechselwirken mit einem homogenen elektrischen Feld. Für $R < d$ existiert ein steiler Gradient des elektrischen Feldes in Richtung der Elektrodenoberfläche. Partikel, die sich näher als 0,2 mm an der Elektrodenoberfläche befinden wechselwirken mit einem inhomogenen elektrischen Feld. Die angezeigten Feldlinien zeigen den Verlauf und die Krümmung des elektrischen Feldes an, ihre Dichte ist aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch nicht proportional zur Feldstärke dargestellt. Die Farbskalen neben den Darstellungen der Feldstärke geben den Wert der Feldstärke für die jeweilige Färbung in der Simulation an. Am oberen Ende der Farbskala ist der Maximalwert der Feldstärke angegeben. Die negativen Werte der y-Achse stellen lediglich Koordinatenpunkte dar

und sind nicht als negative Längen zu interpretieren. Die gestrichelte Linie in Form eines Quadrats entspricht dem beobachtbaren Bereich bei einer 20-fachen Vergrößerung. 101

Abbildung 22: Entwicklungsstufen des Aufbaus für Mikroskopie-Untersuchungen. Für alle Aufnahmen unter einem Mikroskop sind die Maßstäbe angegeben, die mithilfe eines Kalibrierungslineals bestimmt wurden. **A:** Zwei Streifen aus Kupferfolie, die parallel auf einen Objektträger geklebt wurden und mit zwei Kupferdrähten als Kontaktierung verlötet wurden. **B:** Zwei Teile einer Teppichmesser Klinge, die parallel auf einen Glasobjektträger geklebt wurden und mit zwei Kupferdrähten als Kontaktierung mit Silberlack verbunden wurden. **C:** Vergrößerung des Spaltes zwischen den Teppichmesserklingen aus Abbildung 22B. **D:** Zwei isolierte Kupferdrähte in einer Petrischale wurden so ausgerichtet und fixiert, dass ihre plan geschliffenen Enden parallel gegenüberstehen. **E:** Eine Kanüle wurde mit Silberlack leitend mit einem Kupferdraht verbunden. Die Verbindungsstelle wurde anschließend mit Epoxidharz ummantelt und fixiert. **F:** Ein Edelstahldraht und eine Kanüle wurden in geringem Abstand in einer transparenten ibidi-Flowchamber (μ -Slide I Luer) fixiert. **G:** Vergrößerung eines Edelstahldrahtes nach Durchtrennung des Drahtes mit einer Kneifzange. **H:** Definierte Spitzengeometrie durch Erhitzen des Golddrahtes bei anliegender Zugspannung bis zum Zerreißen des Drahtes. **I:** Ablagerungen (Trübung) und Beschädigung der ibidi-Flowchamber nach Untersuchungen in Cyclohexan. ... 103

Abbildung 23: PEI beschichtete Alox₅₀₀-Partikel, sichtbar als kleine schwarze Punkte, in einer wässrigen Suspension bei einer 10-fachen Vergrößerung. Die angelegte Spannung wird stufenweise erhöht. Die Anode befindet sich auf der linken Seite, die Kathode auf der rechten Seite, wobei jeweils nur die Spitzen der Elektroden im Bildausschnitt zu sehen sind. Die großen hellen kreisförmigen Muster sind optische Artefakte, die durch Partikel am Boden der Kammer verursacht werden, die sich außerhalb der Fokusebene befinden. Die Maßstäbe sind in der Software des Mikroskops für die jeweiligen Objektive gespeichert. **A:** Bei einer Spannung von 0,7 V bewegen sich die Partikel im abgebildeten Bereich geradlinig von links nach rechts. Sie bewegen sich dabei jedoch nicht direkt auf die Elektrodenspitze zu. Da keine neuen Partikel von links in die Kammer eintreten, leert sich der Bereich zwischen den Elektroden schließlich. **B:** Bei einer Spannung von 2,1 V ist eine Partikelströmung von der Spitze der Kathode in Richtung der Spitze der Anode zu erkennen. In einem Abstand von ca. 200 μ m zur Anode, spaltet sich der Strom der Partikel und wird seitlich zurück zur Kathode gezwungen. Dadurch entsteht eine schirmartige Form der Partikelströmung (siehe Pfeile). **C:** Ab einer Spannung von 3,0 V beginnen die Partikel sich an der Spitze der Kathode in einer dendritischen Struktur abzuscheiden, die mit der Erhöhung der Spannung an Größe zunimmt. Die Partikel scheinen sich von außerhalb der Fokusebene direkt auf die Ablagerung zu zubewegen. In der Abbildung ist die Ablagerung zum Zeitpunkt einer anliegenden Spannung von 7,0 V zu sehen. **D:** Bei einer Spannung von 10,0 V überbrückt die Abscheidung den Spalt zwischen den beiden Elektroden. Die Zweige der dendritischen Ablagerung wachsen und biegen sich in Richtung der Anode, entlang der elektrischen Feldlinien. **E:** Bei einer Spannung von 17,0 V entstehen Gasblasen auf der Anode (siehe Pfeil). Die dendritischen Zweige werden komprimiert und verstärken die Überbrückung zwischen den Elektroden. **F:** Bei einer Spannung von 20,0 V brechen die Gasblasen in schneller Folge von der Elektrodenoberfläche ab und zerstören die vorhandene Ablagerung. 106

Abbildung 24: Durchschnittsgeschwindigkeit AOT-beschichteter Alox₅₀₀-Partikel (Quadrate) und Zirox₂₀₀-Partikel (Kreise) in Abhängigkeit der angelegten Spannung in Cyclohexan. Hohle Symbole stellen die Messwerte aus der Region $R < d$ mit inhomogenem elektrischem Feld dar, die vollen Symbole stellen die Messwerte im homogenen Bereich, $R > d$, dar. Die Beschriftung der x-Achse ist an die untersuchten Spannungswerte angepasst. Fehlerbalken werden zur besseren Übersichtlichkeit mit dem Faktor 0,5 multipliziert dargestellt. Der Offset bei einer Spannung von 0 V kommt durch die Brownsche Molekularbewegung der Cyclohexanmoleküle zustande, die

dabei die Partikel auf zufälligen Trajektorien bewegen. Diese Bewegungsgeschwindigkeit wird durch die angewandte Methode bereits detektiert. Wird dieser Offset als Ruhegeschwindigkeit betrachtet, so ergibt sich ein linearer Anstieg der Durchschnittsgeschwindigkeit durch Spannungserhöhung.111

Abbildung 25: Durchschnittsgeschwindigkeit AOT-beschichteter Alox₅₀₀-Partikel (Quadrate) und Zirox₂₀₀-Partikel (Kreise) in Cyclohexan in Abhängigkeit vom berechneten Durchschnittswert der elektrischen Feldstärke bei den untersuchten Spannungen von 0 V, 3 V, 5 V, 10 V und 15 V. Hohle Symbole stellen die Werte für $R < d$, volle Symbole die Werte für $R > d$ dar. Die Linien zeigen die linearen Fits basierend auf Gleichung (38), für Messwerte für Partikel gleichen Materials in gleichen Abstandsbereichen zu den Elektroden. Der Offset bei einer Spannung von 0 V kommt durch die Brownsche Molekularbewegung zustande. Wird dieser Offset als Ruhegeschwindigkeit betrachtet, so ergibt sich ein linearer Anstieg der Durchschnittsgeschwindigkeit durch Spannungserhöhung.112

Abbildung 26: Durchschnittsgeschwindigkeiten unterschiedlich beschichteter Alox₅₀₀-Partikel in Cyclohexan in Abhängigkeit von der angelegten Spannung im Vergleich. Die Durchschnittsgeschwindigkeiten der ACT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel sind als Quadrate, die Durchschnittsgeschwindigkeiten der AMT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel als Kreise und Die Durchschnittsgeschwindigkeiten der AOT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel als Dreiecke dargestellt. Die dazugehörigen linearen Fits sind für ACT-, AMT-, bzw. AOT-Beschichtung als durchgezogene Linie, gestrichelte Linie, bzw. gepunktete Linie gezeigt. Die Beschriftung der x-Achse ist an die untersuchten Spannungswerte angepasst. Die bereits diskutierten Ergebnisse für die AOT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel werden durch die weitere Messreihe bestätigt. Für alle drei Dispergatoren gilt, dass die Durchschnittsgeschwindigkeiten der mit ihnen beschichteten Partikel mit zunehmender Spannung linear ansteigen. Alle Partikel weisen den Offset bei einer Spannung von 0 V auf, der auf die Brownsche Molekularbewegung zurückzuführen ist. 114

Abbildung 27: Partikeltrajektorien von AOT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikeln in Koordinatensystem-Darstellung im Bereich vor der Anode (**A, C, E**) und der Kathode (**B, D, F**) bei einer Spannung von 5 V. Als Suspensionsmedium wurde ein Lösemittelgemisch aus Cyclohexan und 5,0 Vol.-% (**A, B**), 15 Vol.-% (**C, D**), bzw. 50 Vol.-% (**E, F**) Ethanol. Der graue Pfeil über jedem Koordinatensystem zeigt die Bewegungsrichtung der Partikel auf allen dargestellten Trajektorien an. Form und Position der gezeigten Elektroden stimmen exakt mit dem tatsächlichen Experiment überein. Bei C und D ist zu sehen, dass die Elektroden in der Flusskammer nicht direkt aufeinander ausgerichtet sind, sondern ein leichter Versatz zwischen der Anode und der Kathode besteht. Daher bewegen sich die Partikel dort leicht schräg. **A:** Die Trajektorien der Partikel zeigen, wie die Partikel in der Nähe der Anode in die Volumenphase abgelenkt werden und nicht mit der Anode in Kontakt kommen. **B:** Die Trajektorien der Partikel verlaufen entlang der Oberfläche der Kathoden-Spitze und nehmen dabei die Form der Kathode an. Sobald die Partikel in die Volumenphase vor der Kathode sind, bewegen sie sich auf direkten geraden Trajektorien in Richtung der Anode. **C:** Die Partikel bewegen sich in geraden Linien von der Anode zur Kathode. **D:** In der Nähe der Kathode bewegen sich Partikel entlang der elektrischen Feldlinien zur Kathodenspitze, wo sie sich schließlich an unterschiedlichen Punkten entlang der Oberfläche ablagern. **E:** In der Nähe der Anode werden die Trajektorien der Partikel in die Volumenphase abgelenkt und kommen nicht mit der Anode in Kontakt. Die Krümmung der Ablenkung ist weniger stark als bei 5 Vol.-% Ethanol (siehe A) **F:** Die Partikel bewegen sich von der Kathodenspitze zur Anode. Die große Länge der Trajektorien ist auf die hohe Durchschnittsgeschwindigkeit der Partikel zurückzuführen. 116

Abbildung 28: Positionen der abgelesenen Werte des elektrischen Feldes aus der Simulation mit Comsol Multiphysics für einen Elektrodenabstand von 0,6 mm und einer Potenzialdifferenz von 5 V. Die

Simulation erfolgte zur Vereinfachung und aus Symmetriegründen nur für die rechte Hälfte des Bildes. Aufgrund der Symmetrie-Eigenschaften des Aufbaus können dieselben Werte für die linke Hälfte des Bildes verwendet werden, was durch die ebenfalls positiven x -Werte angedeutet wird. Effektiv wurden 27 Einzelwerte aus der Simulation ermittelt (siehe Tabelle 10). An den kreisförmig markierten Positionen wurden die Werte für die Mittelwert-Berechnung für den Bereich $R > d$ abgelesen, an den quadratischen Positionen die Werte für den Bereich $R < d$. Der abgelesene Wert der elektrischen Feldstärke an Position 0,0/0,2 wurde für beide Mittelwertberechnungen verwendet. 127

TABELLENVERZEICHNIS

- Tabelle 1: Überblick über Partikelmaterialien und Anwendungsbeispiele, bei denen AOT als Dispergator verwendet wurde. 51*
- Tabelle 2: Verwendete Partikel mit zugehöriger Herstellerbezeichnung, Partikelmaterial, Herstellerangabe bezüglich Reinheit und d_{50} -Wert und Bezeichnung der Partikel im Folgenden. Die Zirconium(IV)-oxid-Partikel sind mit 5,4 Gew.-% Yttrium(III)-oxid stabilisiert und enthalten 0,25 Gew.-% Aluminium(III)-oxid. 65*
- Tabelle 3: Übersicht über die verwendeten Dispergatoren von Sigma Aldrich mit Angaben zum Hersteller, der CAS-Nr., ihrer Reinheit, ihrer gewichtsmittleren Molmasse und ihrer Bezeichnung im Folgenden. Die Bezeichnungen FITC, AOT und PEI sind geläufige Bezeichnungen, die ebenso in der Literatur verwendet werden. 66*
- Tabelle 4: Übersicht über die Einwaagen der Proben und die daraus resultierenden Beschichtungskonzentrationen zur Beschichtung von Alox₁₀₀-Partikeln mit PEI. 68*
- Tabelle 5: Übersicht über die Volumina und Einwaagen für die Beschichtung der PEI-beschichteten Alox₁₀₀-Partikel mit FITC. Es sind die angestrebten Beschichtungskonzentrationen angegeben. 69*
- Tabelle 6: Konzentrationen der Stammlösungen und Angabe der jeweiligen Verdünnungsschritte sowie die daraus resultierenden Konzentrationen der Beschichtungslösungen von der jeweils 10 mL zur Beschichtung der Alox₅₀₀-Partikel verwendet wurden. Aus der Masse von 0,5 g Alox₅₀₀-Partikel pro Zentrifugenröhrchen ergibt sich die nominelle Beschichtungskonzentration an PEI bezogen auf Alox₅₀₀-Partikel in Gew.-%. Die Anzahl der angegebenen Nachkommastellen entspricht nicht der vermuteten Genauigkeit der Methode, sondern spiegelt die Probenbezeichnungen wider. 71*
- Tabelle 7: Übersicht über die gemessenen Absorptionen der KBr-Pellets mit den beschichteten Alox₅₀₀-Partikeln, sowie die Steigungen der Fit-Geraden aus der Kalibrierung und die daraus errechneten Massen der Dispergatoren ACT, AMT und AOT auf Alox₅₀₀-Partikeln. Bei der Angabe zur Masse der Alox₅₀₀-Partikel im KBr-Pellet ist die jeweilige Dispergator-Masse bereits von der Einwaage subtrahiert worden. Die Werte sind der Nachvollziehbarkeit halber auf drei Nachkommastellen angegeben und spiegeln nicht zwingend die Genauigkeit der Messmethode wider. Ein ausführlicher Rechenweg ist im Anhang 5.2 am Beispiel von ACT gezeigt und gilt analog für AMT und AOT. 94*
- Tabelle 8: Mittelwerte der elektrischen Feldstärke bei verschiedenen Spannungen anhand der Simulationsauswertung für die Bereiche $R < d$ und $R < d$. Die Berechnung der Mittelwerte für 5 V auf Basis von 27 Einzelwerten ist in Anhang 5.1 gezeigt. Die übrigen Werte beruhen auf einer Inter- bzw. Extrapolation unter der Annahme, dass $E(0V) = 0$ V/m. 102*
- Tabelle 9: Durchschnittsgeschwindigkeit und Standardabweichungen von AOT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel für verschiedene Volumenanteile von Ethanol in Cyclohexan bei einer Spannung von 5 V. Weiß hinterlegte Felder beinhalten positive Werte der Geschwindigkeit, was der Bewegungsrichtung von Anode zur Kathode gemäß der IUPAC Definition entspricht.^[2] Grau hinterlegte Felder mit negativen Werten für die Durchschnittsgeschwindigkeiten entsprechen einer Bewegung der Partikel von der Kathode zur Anode. Die Standardabweichung entsteht bei der Mittelwertbildung der Durchschnittsgeschwindigkeiten der einzelnen analysierten Partikeln. Die Berechnung der Dielektrizitätskonstante der jeweiligen Mischung erfolgte mit der Debye-Hückel-Formel.^[251] Die angegebenen Werte ohne * stammen aus einer ersten Messreihe, die zur Entdeckung der verschiedenen Bewegungsrichtungen führte. Die Durchschnittsgeschwindigkeiten auf der Kathodenseite wurde in einer zweiten Messreihe in 5 Vol.-% Schritten bis zu 40 Vol.-% Ethanol, sowie für 50 Vol.-%, 75 Vol.-% und 100 Vol.-% Ethanol untersucht. Diese*

Untersuchung fand in einer anderen Flusskammer statt. Zur Vergleichbarkeit der beiden Messreihen wurden die Werte der Durchschnittsgeschwindigkeit beider Messreihen in reinem Cyclohexan gleichgesetzt. Alle Werte der zweiten Messreihe wurden mit einem Faktor von 0,73 multipliziert und mit * gekennzeichnet. Die multiplizierten Werte der zweiten Messreihe stimmten innerhalb der Standardabweichung mit den Ergebnissen der ersten Messreihe überein, sodass der Durchschnittswert der beiden Messreihen angegeben und mit ** gekennzeichnet ist.

..... 120

Tabelle 10: Koordinatenpunkte und Werte des elektrischen Feldes, die aus der Simulation des elektrischen Feldes bei einer Potenzialdifferenz von 5 V und einem Elektrodenabstand von 0,6 mm mit Comsol Multiphysics abgelesen wurden. 128

Tabelle 11: Ausschnitt aus der Berechnung der Partikelgeschwindigkeit für einen ausgewerteten Partikel. Die Tabelle enthält Angaben über die Bildnummer und damit über die vergangene Zeit. Es sind lediglich die ersten 16 Bilder als Ausschnitt gezeigt. Tatsächlich konnte die Trajektorie des Partikels über 197 Einzelbilder verfolgt werden. Die x- und y-Koordinate des Partikels zu den jeweiligen Zeitpunkten wurde mittels Trackpy bestimmt. Die einzelnen Verschiebungen werden zu einer Gesamtverschiebung addiert, die in Origin über die Gesamtzeit aufgetragen wird. Die erste Ableitung dieser Auftragung liefert die Geschwindigkeiten für jeden einzelnen Bildschritt. Aus diesen Schrittgeschwindigkeiten wird eine Durchschnittsgeschwindigkeit als Partikelgeschwindigkeit angegeben. Zur Übersichtlichkeit sind die Zahlen auf zwei Nachkommastellen gerundet dargestellt. Für die Berechnungen wurden sie mit allen von Trackpy angegebenen Nachkommastellen eingesetzt. Da dies nicht der zu erwartenden Genauigkeit entspricht, wurden die Durchschnittsgeschwindigkeiten der Partikel nach erfolgter Berechnung auf eine Nachkommastelle gerundet. 131

Tabelle 12: Exakte Einwaagen und daraus resultierende Massen an ACT im Pellet zur Durchführung der IR-Eichmessung. 134

Tabelle 13: Exakte Einwaagen und daraus resultierende Massen an AMT im Pellet zur Durchführung der IR-Eichmessung. 135

Tabelle 14: Exakte Einwaagen und daraus resultierende Massen an AOT im Pellet zur Durchführung der ersten IR-Eichmessung. 136

Tabelle 15: Exakte Einwaagen und daraus resultierende Massen an AOT im Pellet zur Durchführung der zweiten IR-Eichmessung. 137

NOMENKLATUR

A	Fläche; Hamaker-Konstante	a	Partikelradius; van-der-Waals-Konstante
C	Koeffizient für London- Dispersions-Kraft	c	Elektrolytkonzentration [mM]
D	Elektrische Flussdichte; Abstand	c_{SL}	Dispergatorkonzentration in Stammlösung
E	elektrisches Feld	d	Abstand zwischen zwei parallelen Kondensatorplatten; Durchmesser der Elektrode; Schichtdicke
E_{\parallel}	tangentiale Komponente des elektrischen Feldes	d_{50}	Medianwert der Partikeldurchmesserverteilung
F_C	Coulombkraft	d_{ion}	Durchmesser eines Ions
F_{DEP}	dielektrophoretische Kraft	e	Elementarladung; Eulersche Zahl
F_{el}	elektrostatische Kraft	$f(\kappa a)$	Henry-Funktion
F_{vdW}	van-der-Waals-Kraft	f_{CM}	Clausius-Mossotti-Faktor
I	Ionenstärke $I = 0.5 \sum_i \rho_{\infty i} z_i^2$	h	Planksches Wirkungsquantum
N	Anzahl	k_B	Boltzmann-Konstante ^[255]
N_0	Avogadro-Zahl ^[255]	m	Masse
$Q,$	Ladung	n	Brechungsindex
R	Abstand eines Partikels zur Elektrodenoberfläche; Radius	q	Ladung
$Re(f_{CM})$	Realteil des Clausius-Mossotti Faktors	r_h	hydrodynamischer Radius
T	Temperatur	r	Abstand; Radius
U	Spannung	s	Wegstrecke eines Partikels zwischen zwei Einzelaufnahmen;
V	Volumen	\dot{s}	Ableitung der Strecke nach der Zeit ($\dot{s} = \frac{ds}{dt}$)
V_A	attraktives Potenzial (DLVO)	u_B	Selbstenergie eines Ions
V_R	repulsives Potenzial (DLVO)	$v_{Schritt}$	Geschwindigkeit eines Partikels zwischen zwei Einzelaufnahmen
V_S	potenzielle Energie (DLVO)	v_{EP}	Wanderungsgeschwindigkeit während Elektrophorese
V_T	Gesamtenergie (DLVO)	v_{eo}	Geschwindigkeit des elektroosmotischen Flusses
V_{max}	maximale Höhe Energiebarriere	x	Abstand
W	Stabilitätsverhältnis einer kinetisch stabilisierten Suspension	z	Wertigkeit
W_0	Stoffmengenverhältnis		
W_{vdW}	Van-der-Waals- Wechselwirkungsenergie		

α	Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination von Ladungen auf Micellen; Polarisierbarkeit	μ	chemisches Potenzial; elektrophoretische Mobilität
β	Geschwindigkeitskonstante für die Entstehung von Ladungen auf Micellen	ν	Schwingungsfrequenz
ε	Dielektrizitätskonstante	ν_e	Elektronische Hauptanregungsfrequenz im UV-Bereich
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums ^[255]	$\bar{\omega}$	Beschichtungsmasse pro m ²
ε_m^*	komplexe Dielektrizitätskonstante des Mediums $\varepsilon_m^* = \varepsilon_m + \left(\frac{\sigma_m}{j\omega}\right)$	ρ	numerische Dichte von Ionen/Atomen (Konzentration); Dichte
ε_p^*	Komplexe Dielektrizitätskonstante des Partikels $\varepsilon_p^* = \varepsilon_p + \left(\frac{\sigma_p}{j\omega}\right)$	ρ_∞	Ionenkonzentration in unendlicher Entfernung
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante	σ	Gleichgewichtsatomabstand; Oberflächenladungsdichte; spezifische Leitfähigkeit
ζ	Zeta-Potenzial	σ_m	Leitfähigkeit Medium
η	Viskosität	σ_p	Leitfähigkeit Partikel
κ	Debye-Hückel Parameter	ψ	Potenzial
κ^{-1}	Debye-Länge	ψ_0	Oberflächenpotenzial
λ	London-van-der-Waals-Konstante	ω	Kreisfrequenz; Massenanteil
λ_B	Bjerrum Länge $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}$		
∇	Nabla-Operator als Differenzialoperator Gradient		

Die Einheiten werden, soweit nicht anders angegeben, entsprechend des internationalen Einheitensystems verwendet.

Die Einheit Gew.-% gibt den Massenanteil der entsprechenden Komponente in einem Gemisch in Prozent an.

Die Einheit Vol.-% gibt den Volumenanteil der entsprechenden Komponente in einem Gemisch in Prozent an.

DANKSAGUNG

Mein Dank an erster Stelle geht an meinen Doktorvater und Betreuer Professor Dirk Kurth für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Vergabe eines Promotionsthemas. Ich danke ihm für seine Unterstützung und Motivation, die fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Meinen Arbeitskollegen*innen der Arbeitskreise von Professor Heinrich, Professor Kurth, Professor Luxenhofer und Doktor Staab danke ich für die herzliche Aufnahme am Lehrstuhl, die jederzeit kollegiale Zusammenarbeit sowie die zahllosen fachlichen und persönlichen Gespräche. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle Dr. Guntram Schwarz, der immer ein offenes Ohr für meine Anliegen und für jedes Problem eine zufriedenstellende Lösung hatte. Weiterhin bedanke ich mich bei meinen langjährigen Büromitstreiter*innen sowie den technischen und administrativen Mitarbeiter*innen des Lehrstuhls. Ein kollegiales, aber ebenso persönliches Dankeschön möchte ich an dieser Stelle an Herrn Dr. Thomas Lorson richten, der durch seine überlegene Arbeitsweise und seine wertvolle Persönlichkeit Motivator und Freund für mich geworden ist.

Herrn Dr. Friedrich Raether gilt mein Dank für seine Unterstützung und Betreuung seitens des Fraunhofer ISC in Würzburg. Seine Zielorientiertheit lenkte in zahlreichen Besprechungen den Fokus der Untersuchungen immer auf das Wesentliche. Bei Lorenz Vogt und Pablo Ramoz bedanke ich mich für die ergebnisreiche Zusammenarbeit und freundschaftlich kollegiale Arbeitsatmosphäre. Für die Bereitstellung der Messgeräte am Fraunhofer Institut bin ich den Arbeitsgruppen und den Geräteverantwortlichen dankbar.

Ebenso geht mein Dank an alle Studierenden, die ich während meiner Zeit am Lehrstuhl betreuen und lehren durfte und die ihrerseits durch eigene Untersuchungen über den thematischen Tellerrand meiner Arbeit blickten.

Ein persönlicher Dank gilt meiner Frau Susan und meiner Tochter Lilli. Ihr habt mir geholfen die wichtigen Dinge im Leben mit dem Herzen zu spüren und mit allen Sinnen zu begreifen. Meiner Familie, meinen Eltern und meinem Bruder Lukas danke ich für ihre vorbehaltlose Unterstützung, ihre lebenslange Förderung und ihre bedingungslose Liebe.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Elektrophoretische Abscheidung (EPD) ist ein zweistufiger Prozess, bei dem geladene Partikel zunächst aufgrund eines elektrischen Feldes in einer Suspension bewegt und anschließend auf einer Oberfläche abgeschieden werden. Aufgrund der Möglichkeit zur kostengünstigen Massenproduktion von Filmen auf Oberflächen sowie darauf basierenden dreidimensionalen Mehrschichtsystemen, ist die EPD für die Industrie und die Medizin von großem Interesse. Der 3D-Druck ist dagegen weniger zur Massenproduktion, sondern vielmehr zur Herstellung von Prototypen in niedriger Stückzahl geeignet, was ihn jedoch nicht weniger interessant für Industrie und Medizin macht. Beim 3D-Druck wird das Material zum Aufbau einer dreidimensionalen Struktur lokal zur Verfügung gestellt, weshalb er den additiven Herstellungsverfahren zugeordnet werden kann. Eine Kombination beider Verfahren eröffnet neue Möglichkeiten zum Aufbau dreidimensionaler Strukturen. Da EPD theoretisch mit jedem geladenen Objekt, Material oder Molekül möglich ist, ließe sich das Potenzial des 3D-Drucks durch eine Kombination mit EPD signifikant steigern. Prototypen könnten aus einer Vielzahl an Materialien in einem schnellen und kostengünstigen additiven Herstellungsverfahren entstehen, wodurch die Möglichkeit zum Einsatz als Massenproduktionsverfahren gegeben ist. Eine Nutzung der EPD als 3D-Druck-Verfahren ist jedoch nur möglich, wenn es gelingt, die Abscheidung der Partikel lokal zu fokussieren und somit den Aufbau der dreidimensionalen Struktur zu steuern und zu kontrollieren.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob lokale Abscheidung von keramischen Partikeln durch EPD realisierbar ist und welche Bedingungen dazu vorliegen müssen. Insbesondere werden die Bewegungen der geladenen Partikel im inhomogenen elektrischen Feld analysiert und der Einfluss der Polarität des Suspensionsmediums auf die Partikelbewegung und die Partikelablagerung in einer selbstentwickelten Mikro-Flusskammer untersucht.

Im unpolaren Medium Cyclohexan steigt die Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel linear mit der angelegten Spannung, respektive der elektrischen Feldstärke. Die Bewegungsrichtung der Partikel erfolgt entsprechend ihrer positiven Ladung in Richtung der Kathode. Die Partikel scheiden sich als stäbchenförmige Deposition verteilt auf der Kathodenoberfläche ab. Die Häufigkeit der Ablagerung ist dabei an der Elektrodenspitze, also im Bereich der höchsten Feldstärke am größten. Die Stabilisierung der Partikel in einem unpolaren Lösemittel wird

durch eine Oberflächenbeschichtung mit verschiedenen, strukturähnlichen Dispergatoren realisiert. Alle verwendeten Dispergator-Partikel-Systeme zeigen näherungsweise gleiches elektrophoretisches Verhalten.

In Wasser bewegen sich die positiv geladenen Partikel bei einer angelegten Spannung von unter 3 V entgegen der elektrostatischen Kräfte in Richtung Anode, deren Oberfläche sie jedoch nicht erreichen, da sie vorher abgelenkt werden. Somit erfolgt keine Abscheidung der Partikel auf keiner der beiden Elektroden. Ab einer Spannung von 3 V beginnen sich Partikel im polaren Medium in Form einer dendritischen Struktur an der Kathodenspitze abzuscheiden. Bei Spannungen von mehr als 17 V beginnt in Wasser eine sichtbare Bildung von Gasblasen an der Anodenoberfläche. Beim Abriss der Blasen von der Oberfläche wird die vorhandene dendritische Struktur zerstört.

In Mischungen aus Ethanol und Cyclohexan wird die Spannung von 5 V konstant gehalten und das Mischungsverhältnis der beiden Lösemittel, und somit die Polarität der Suspension, variiert. Bereits bei 0,1 Vol.-% Ethanol-Anteil, sowie ab 30 Vol.-% Ethanol findet eine Partikelbewegung in Richtung der Anode, also entgegen der elektrostatischen Kräfte, statt. Da die Partikel die Anodenoberfläche aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen nicht erreichen, findet keine Abscheidung statt. Nur bei einem Ethanol-Anteil von 7,5 Vol.-% bis etwa 30 Vol.-% bewegen sich die Partikel in Richtung Kathode, wo sie sich auch abscheiden.

Die merkwürdigen Bewegungsphänomene der Partikel in der Mikro-Flusskammer konnten nicht mit Sicherheit aufgeklärt werden. *Induced-charge electroosmotic flow* oder andere elektrokinetische Effekte könnten wirken und so die elektrophoretische Partikelbewegung überlagern oder beeinflussen.

Gezeigt werden konnte jedoch, dass eine lokale Abscheidung von Partikeln mittels EPD möglich ist. Dazu ist unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen in Wasser eine Spannung im Bereich zwischen 3 V und 17 V nötig, um lokal eine dendritische Struktur abzuscheiden. In reinem Cyclohexan und für bestimmte Mischungsverhältnisse von Ethanol und Cyclohexan erfolgt die Abscheidung bei jedem untersuchten Spannungswert. Anders als in Wasser ist die stäbchenförmige Abscheidung jedoch an mehreren Stellen auf der Elektrodenoberfläche zu beobachten. Dennoch kann auch hier von einer lokalen Abscheidung gesprochen werden, da die Wahrscheinlichkeit für die Abscheidung an der Elektrodenspitze am größten ist, was nach einiger Zeit zu einer lokal erhöhten Schichtdicke führt.

ABSTRACT

Electrophoretic deposition (EPD) is a two-stage process in which charged particles first move in a suspension due to an electric field and then deposit on a surface. Due to the possibility of cost-effective mass production of quasi two-dimensional films on a surface as well as three-dimensional multi-layer systems, the EPD is of great interest to industry and medicine. In contrast, 3D printing is less suitable for mass production, but rather appropriate for producing prototypes in low quantities. Nevertheless, it is not less interesting for industry and medicine than EPD. 3D printing can be assigned to additive manufacturing processes in which locally supplied material assembles into a three-dimensional structure.

Novel possibilities for building three-dimensional structures are conceivable by combining the two established methods. Since EPD is theoretically possible with any charged object, material or molecule, the potential of 3D printing could be significantly enhanced by combining it with EPD. Prototypes could be made from a variety of materials in a fast and inexpensive additive manufacturing process, allowing for the possibility of being used as a mass production process. However, the use of the EPD as a 3D-printing process as a rapid prototyping technique is only possible if the deposition of the particles can be focused and thus a local control of the structure is possible

The present work investigates whether local deposition of ceramic particles by EPD is feasible and what experimental conditions must be met. Therefore, the trajectories of the charged particles in the inhomogeneous electric field are analyzed and the influence of the polarity of the suspension medium on particle movement and particle deposition is investigated in a self-developed micro-flow chamber.

In cyclohexane as a nonpolar medium, the velocity of the particles increases linearly with the applied voltage, respectively the electric field strength. The particle movement in the direction of the cathode corresponds to their positive charge. The particles deposit as rod-shaped depositions distributed on the cathode surface. The possibility for a deposition is increasing with increasing electric field strength and is highest at the tip of the electrode. The stabilization of the particles in a nonpolar solvent is realized by coating the particle surface with various dispersants with related chemical structures. Analogous electrophoretic behavior is observed for all dispersant-particle systems.

In water, the positively charged particles move towards the anode at a voltage of less than 3 V, contrary to the electrostatic forces, but they do not reach the surface of the electrode as they are deflected. Thus, no deposition of the particles takes place on either electrode. Above a voltage of 3 V, particles begin to deposit in a dendritic structure at the cathode tip. Above 17 V, noticeable gas bubbles begin to emerge at the anode surface, which destroy the existing dendritic deposition during their breakup from the surface.

In mixtures of ethanol and cyclohexane, the voltage of 5 V is kept constant while the mixing ratio of the two solvents, and thus the polarity of the suspension, varies. Already at 0.1 vol% Ethanol content, as well as from 30 vol% Ethanol a particle movement is detected in the direction of the anode, i.e. contrary to the electrostatic forces. Since the particles do not reach the anode surface due to the repulsive interactions, no particle deposition takes place. Solely in the range of an ethanol content of 7.5 vol% to about 30 vol% the particles move in the direction of the cathode, where they also deposit.

The peculiar movement phenomena of the particles in the micro-flow chamber could not be clarified with certainty. Induced-charge electroosmotic flow or other electrokinetic effects could be at work and thus overlay or influence the electrophoretic particle movement.

However, it has been shown that local deposition of particles is possible by means of EPD. For this purpose and under the described experimental conditions, a voltage in the range of 3 V to 17 V is necessary in water to locally deposit a dendritic structure. In pure cyclohexane and for certain ratios in ethanol-cyclohexane mixtures, the deposition takes place at every voltage examined. In contrast to water, rod-shaped depositions can be observed at several points on the electrode surface. Nevertheless, this can be referred to as local deposition, since the probability of deposition is highest at the electrode tip, which leads to a locally increased layer thickness after a certain time.

1 EINLEITUNG und STAND der TECHNIK

Die elektrophoretische Abscheidung (EPD) ist ein zweistufiger Prozess, der in Elektrophorese und anschließende Abscheidung unterteilt wird.^[1] Die IUPAC definiert die Elektrophorese als Bewegung geladener kolloidaler Partikel oder Polyelektrolyte, die von einer Flüssigkeit umgeben sind, als Folge eines äußeren elektrischen Feldes.^[2] Reuss beobachtete im Jahr 1807 die Bewegung fester Lehmteilchen in Wasser, die durch ein äußeres elektrisches Feld hervorgerufen wurde,^[3] weshalb ihm häufig fälschlicherweise die Entdeckung der Elektrophorese zugeschrieben wird.^[4] Tatsächlich stieß Reuss bei seinen Beobachtungen auf das Phänomen der Elektroosmose (siehe *Elektroosmose und Strömungspotenzial*, Seite 54 f.). Bereits sechs Jahre zuvor untersuchte Gautherot in einer galvanischen Zelle einen Wassertropfen, der sich zwischen einer unteren Elektrode aus Zink und einer oberen Elektrode aus Silber befand und beide berührte.^[5] Die beiden quadratischen Elektroden wurden leitend verbunden und nach kurzer Zeit war die Oxidation des Zinks zu erkennen. Gautherot beobachtete wie sich das Oxidationsprodukt, trotz seiner höheren Dichte, durch den Wassertropfen nach oben bewegte und an der Silberelektrode anhaftete.

Seit der Entdeckung durch Gautherot im Jahr 1801 hat sich die EPD sowohl für die Industrie als auch für die Forschung zu einem bedeutenden Formgebungsverfahren entwickelt. Im Bereich der sogenannten *free form fabrication* wächst der Einfluss von EPD, obwohl sie noch nicht als additives Herstellungsverfahren klassifiziert ist.^[6]

1.1 Bedeutung der Arbeit

Die Abscheidung keramischer Partikel aus Aluminiumoxid^[7, 8] oder Zirkoniumoxid^[9] mittels EPD auf planaren Elektroden ist in der Literatur bereits bekannt. Ferrari et al. beschreiben darüber hinaus den Aufbau einer laminaren Mikrostruktur durch abwechselnde Abscheidung dieser beiden Partikelmaterialien auf der Abscheide-Elektrode.^[10] Zur Vorbereitung wurden die Partikel in Wasser zusammen mit einem Dispergator dispergiert, sodass eine stabile Suspension entstand, wie sie typischerweise bei der EPD zum Einsatz kommt. Als Suspensionsmedium werden sowohl stark polare Lösemittel wie Wasser,^[7, 8, 11, 12] als auch mäßig polare Lösemittel wie Ethanol,^[13–15] Acetylaceton,^[16, 17] Aceton,^[16, 18] Methyläthylketon,^[19] Cyclohexanon^[16] oder Dichlormethan^[20] verwendet. Im unpolaren

Lösemittel Cyclohexan zeigten Kort et al. die EPD mit GdOCl-Nanokristallen.^[21] Entscheidend für jedes dieser Lösemittel ist, dass die Partikel darin eine stabile Suspension bilden können. Das gilt selbstverständlich auch, wenn Mischungen dieser Lösemittel als Suspensionsmedium verwendet werden. Vincent et al. untersuchten beispielsweise die Stabilität von Silicapartikeln in einer Mischung aus Ethanol und Cyclohexan,^[22] Peng et al. schieden Partikel aus einer Ethanol-Aceton-Mischung elektrophoretisch ab^[23]. In unpolaren Lösemitteln muss besonderes Augenmerk auf die Stabilisierung der Suspensionen gelegt werden.^[24, 25] Eine weitere Herausforderung für EPD in unpolaren Lösemitteln ist laut Lin et al. die Kontrolle über die Trajektorien geladener Teilchen,^[26] wofür nach Parent et al. ein Verständnis der kolloidalen Systeme notwendig ist^[27].

Das Zeta-Potenzial ist eine charakteristische Größe, die Rückschlüsse über die Stabilität einer Suspension erlaubt und wird üblicherweise durch Laser-Doppler-Elektrophorese bestimmt.^[28] Espinosa et al. hingegen verwendeten den Zetasizer Nano ZS90 von Malvern, um die elektrophoretische Mobilität dispergierter Partikel durch Phasenanalyse-Lichtstreuung zu bestimmen.^[25] Die Wissenschaftler weisen darauf hin, dass in unpolaren Medien Messartefakte mit hoher Wahrscheinlichkeit auftreten, da hohe elektrische Feldstärken erforderlich sind, um die Partikelbewegung hervorzurufen. Thomas et al. entdeckten beispielsweise eine Abhängigkeit der elektrophoretischen Mobilität von der elektrischen Feldstärke bei Werten im Bereich von 50 kV/m bis 1000 kV/m.^[28] Es ist bekannt, dass hohe elektrische Feldstärken einen Einfluss auf die elektrophoretische Mobilität^[29] und die Leitfähigkeit^[30] der Lösung haben können.

Trotz der notwendigen und möglicherweise aufwändigen Herstellung einer stabilen Suspension, belegen Untersuchungen die Vorteile der EPD gegenüber anderen Beschichtungsverfahren wie Layer-by-Layer oder Langmuir-Blodgett Beschichtungen bei Betrachtung der Abscheiderate, besonders im Zusammenhang mit Nanopartikeln.^[31] Filme aus EPD von Nanokristallen werden beispielsweise verwendet, um Polymertemplate vor Dissoziation in Lösemitteln zu schützen,^[32, 33] superhydrophobe Filme herzustellen^[34] oder um Solarzellen aus Quantenpunkten^[35] oder Dielektrika^[36] zu produzieren. Ein weiteres Anwendungsgebiet der EPD, vor allem in unpolaren Lösemitteln, ist elektrophoretische Tinte, die in sogenannten elektrophoretischen Displays zum Einsatz kommt.^[37-39] Im Automotiv-Bereich ist die EPD Schlüsseltechnologie zum Aufbringen von Lacken und Beschichtungen auf

Autoteilen^[40] und unterstützt die Optimierung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien.^[41, 42] Medizinische Implantate können mithilfe von EPD beschichtet und so gegen Korrosion^[43] oder Bakterienbefall^[44] geschützt werden. Mehrschichtsysteme aus organisch-anorganischer Beschichtung finden Anwendung in der Orthopädie und Zahnmedizin.^[44]

Dieser kurze Überblick verdeutlicht bereits die Aktualität und Vielseitigkeit der EPD in der Anwendung und im Einsatz als Massenproduktionsverfahren. Dabei ist keiner der beiden Teilvorgänge der EPD vollständig aufgeklärt. Corni et al. schreiben in ihrem Übersichtsartikel zur EPD, dass nur wenig Versuche unternommen wurden, die zugrundeliegenden Phänomene, die während der EPD auftreten, zu untersuchen und aufzuklären.^[45] Gleichzeitig unterstreichen die Wissenschaftler die Notwendigkeit weiterer theoretischer Untersuchungen und Verbesserung der Modelle, um verlässliche Korrelationen zwischen Experiment und Modell etablieren zu können.^[45] Aufgrund mittlerweile erforschter elektrokinetischer und elektrohydrodynamischer Prozesse, die auf suspendierte Partikel im elektrischen Feld wirken, lässt sich die Bewegung der Partikel im elektrischen Feld nicht exakt vorhersagen (siehe *1.2.3 Elektrohydrodynamische Effekte*, Seite 53 ff.). Flüssigkeitsströmungen, die in sogenannten elektrokinetischen Mixern^[46] angewendet werden, können auftreten und die gerichtete elektrophoretische Bewegung stören. Analysen und Simulationen von Partikeltrajektorien können weitere Hinweise zur Aufklärung elektrokinetischer Phänomene im Zusammenhang mit EPD liefern. In der Literatur werden Untersuchungen von Partikelbahnen mithilfe von zeitaufgelösten konfokalen Fluoreszenz-Scanning-Mikroskopen,^[47] selbst gebauten Epifluoreszenzmikroskopen^[48] oder dreidimensionalen interferometrischem Tracking^[49] beschrieben. Liver et al. zeigen wie mithilfe der Tomographie dreidimensionale Modelle der Bewegung kolloidaler Partikel in einer Strömungskammer aufgezeichnet werden können.^[50] Durch sogenannte holografische Mikroskopie konnten Partikeltrajektorien auch in trüben Suspensionen aufgenommen werden.^[51] Die Abscheidung von Partikeln auf einer ITO-Elektrode wurde von Trau et al. analysiert.^[52] Ye et al. simulierten mit Hilfe von Finite Elemente Software die elektrophoretische Bewegung von Partikeln in T-förmigen Mikrokanälen in Abhängigkeit vom Zeta-Potenzial der Wand und der Elektroosmose in der Nähe der Wand.^[53]

Im Gegensatz zur EPD ist der 3D-Druck weniger zur Massenproduktion, sondern vielmehr zur Herstellung von Prototypen in niedriger Stückzahl entwickelt worden. Nichtsdestoweniger ist

er von großem Interesse für Wissenschaft,^[54–56] Industrie,^[57, 58] Medizin^[59–62] und sogar Mode^[63–65]. 2012 noch als „die neue industrielle Revolution“^[66] bezeichnet, war er ein Jahr später schon „der Anbruch einer neuen Ära in der Produktion“^[67]. Beim 3D-Druck wird das Material lokal zur Verfügung gestellt und mit bereits vorhandenem Material verbunden, wodurch die gewünschte dreidimensionale Struktur entsteht.

Ein 3D-Druck auf Basis der Prinzipien der EPD eröffnet neue Möglichkeiten zum Aufbau dreidimensionaler Strukturen. Da EPD theoretisch mit jedem geladenen Objekt, Material oder Molekül möglich ist, ließe sich das Potenzial des 3D-Drucks durch eine Kombination mit EPD signifikant steigern. Prototypen könnten aus einer Vielzahl an Materialien in einem schnellen und kostengünstigen additiven Herstellungsverfahren entstehen, wodurch die Möglichkeit zum Einsatz als Massenproduktionsverfahren gegeben ist. Eine Nutzung der EPD als 3D-Druck-Verfahren ist jedoch nur möglich, wenn es gelingt, die Abscheidung der Partikel lokal zu fokussieren und somit den Aufbau der dreidimensionalen Struktur zu steuern und zu kontrollieren. Nold und Clasen verwendeten dazu eine 500 µm-Mikropunktelektrode und gepulsten Strom, um Aluminiumoxidpartikel zu kleinen Punkten mit Abmessungen von etwa 750 µm auf einer porösen Membran abzuscheiden, die vor einer Plattenelektrode positioniert war.^[68] In diesem experimentellen Aufbau entsteht ein orts aufgelöstes, inhomogenes elektrisches Feld mit einem lokalen Maximum, was eine Voraussetzung für eine lokale Abscheidung ist.

In der vorliegenden Arbeit werden die Trajektorien von Partikeln bei einer lokalen Abscheidung auf einer Elektrode in einem inhomogenen elektrischen Feld untersucht. Dabei wird auf kommerziell verfügbare keramische Aluminiumoxid- und Zirconiumoxidpartikel zurückgegriffen. Mithilfe eines einfachen Aufbaus bestehend aus zwei gegenüberliegenden spitzenförmigen Elektroden, deren Spitzen aufeinander zu- und ausgerichtet sind, wird ein inhomogenes elektrisches Feld erzeugt. Das statische elektrische Feld wird durch eine Finite Elemente Software simuliert. Da sich die beiden Elektroden in einer selbstentwickelten durchsichtigen Flusskammer befinden, kann die Partikelbewegung zwischen den Elektroden sowie die Partikelablagerung auf der Abscheideelektrode durch optische Mikroskopie beobachtet werden. Im Gegenteil zu Nold und Clasen^[68] wird auf die Membran als Abscheideort verzichtet und dadurch das Experiment weiter vereinfacht. Die Kontrolle über die Trajektorien von Aluminiumoxid- und Zirconiumoxidpartikeln wird für Suspensionsmedien

verschiedener Polarität untersucht. Dabei werden neben den reinen Lösemitteln Wasser und Cyclohexan auch Gemische aus Ethanol und Cyclohexan verwendet. Die Analyse der Trajektorien erlaubt die Berechnung der Partikelgeschwindigkeiten während ihrer elektrophoretischen Bewegung. Durch den Vergleich mit den etablierten Gleichungen zur Beschreibung der Geschwindigkeit in Abhängigkeit des elektrischen Feldes soll untersucht werden, ob und wie elektrokinetische Phänomene die Partikelgeschwindigkeit beeinflussen. Um den Einfluss des Dispergators auf die EPD zu untersuchen, werden zur Suspensionsherstellung in Cyclohexan neben dem häufig verwendeten Dispergator Natrium bis-2-ethylhexyl sulfosuccinat (Aerosol OT, AOT) zwei weitere, strukturähnliche Dispergatoren verwendet und die Resultate miteinander verglichen. Aus den Simulationsdaten des elektrischen Feldes kann zusammen mit den Geschwindigkeiten der Partikel die elektrophoretische Mobilität bestimmt werden. Bei Kenntnis des Wertes der Henry-Funktion kann aus der elektrophoretischen Mobilität das Zeta-Potenzial der Partikel bestimmt werden. Da dieses somit aus der direkten Beobachtung einzelner Partikel hervorgeht, können Messartefakte, wie sie bei Messungen mit dem Zetasizer beschrieben wurden, ausgeschlossen werden. Die vorliegende Arbeit trägt insgesamt zu einem besseren Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse während der EPD bei. Besonders die Abhängigkeit elektrokinetischer und elektrohydrodynamischer Effekte in Abhängigkeit der Polarität des Suspensionsmediums wird kritisch betrachtet. Dadurch kann die Bewegung der Partikel in inhomogenen elektrischen Feldern besser verstanden werden, was wiederum die Kontrolle der lokalen elektrophoretischen Abscheidung verbessert. Die Arbeit beschreibt, wie somit eine Kombination aus 3D-Druck und EPD unter bestimmten experimentellen Bedingungen möglich wird.

1.2 Elektrophoretische Abscheidung

Im Folgenden wird der aktuelle Stand der Forschung auf dem Gebiet der elektrophoretischen Abscheidung dargestellt und auf die physikalischen Grundlagen für eine Bewegung von kolloidalen Partikeln im elektrischen Feld eingegangen.

1.2.1 Elektrostatisches Feld

Aufgrund der Gleichverteilung von positiv geladenen Protonen und negativ geladenen Elektronen in einem Atom ist es elektrisch neutral. Eine Störung dieses Gleichgewichts führt zu einem geladenen Zustand. Die Ladung ist dabei immer ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.^[69] Zwischen 1771 und 1789 fanden Cavendish und de Coulomb heraus, dass die Stärke der elektrostatischen Kraft zwischen zwei geladenen Körpern umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands, r , und direkt proportional zu den Ladungen, Q_1 und Q_2 , der beiden Körper ist. Die Richtung der Kraft ist die Verbindungsachse der Schwerpunkte der geladenen Körper.^[70] In skalarer Form lässt sich die Coulombkraft, F_C , schreiben als^[69]

$$F_C = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \quad (1)$$

mit der Dielektrizitätskonstante, ε . Im Vakuum gilt $\varepsilon = \varepsilon_0$. Ansonsten gilt $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$ mit der Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ε_0 und der materialabhängigen relativen Dielektrizitätskonstante, ε_r . Die vektorielle Form von Gleichung (1) beschreibt ein mathematisches Vektorfeld, das sogenannte Kraftfeld, welches bei $r = 0$ eine Singularität besitzt und im Unendlichen gegen null geht.

Das Gesetz für die elektrische Kraft hat erkennbare Ähnlichkeit zum Gravitationsgesetz von Isaak Newton, ist aber um mehrere Größenordnungen stärker. Daher kann die Gravitation bei der Betrachtung von elektrostatischen Kräften zwischen zwei geladenen Teilchen vernachlässigt werden, obwohl eine Ladung immer an ein nicht masseloses Objekt gebunden ist.^[70] Für einen Probekörper mit der Ladung q im Feld eines Körpers mit der Ladung Q wird das Kraftfeld auf q normiert und das elektrische Feld, E , folgendermaßen definiert:

$$E(r) := \frac{F_C}{q} = \frac{Q}{4\pi\varepsilon \cdot r^2} \quad (2)$$

Die Feldlinien des elektrischen Feldes beginnen immer bei einer positiven und enden bei einer negativen Ladung. Wird das elektrische Feld durch mehrere (Punkt-)Ladungen erzeugt, ergibt sich die Gesamtfeldstärke (bei konstantem ε) nach dem Superpositionsprinzip durch vektorielle Addition der Einzelfeldstärken.^[69]

Die Kraft, F_{el} , die auf eine Probeladung, q , in einem elektrischen Feld wirkt, ist somit

$$F_{el} = qE \quad (3)$$

wobei sich Ladungen mit gleichem Vorzeichen abstoßen und mit ungleichem Vorzeichen anziehen. Das elektrische Feld kann, anders als in Gleichung (2) dargestellt auch als Gradient der Niveaulinien des Potentials, ψ , beschrieben werden. Als Skalarfeld kann das Potential durch sogenannte Niveaulächen veranschaulicht werden. Die Niveauläche um eine Punktladung ist beispielsweise eine Kugeloberfläche. Der Vektor des elektrischen Feldes ist orthogonal zur Niveauläche und zeigt in Richtung des abnehmenden Potentials.^[70] Somit kann das elektrische Feld ebenfalls als Änderung des Potentials beschrieben werden:

$$E = -\frac{d\psi}{dx} \quad (4)$$

Mathis und Reibiger zeigen, dass das Linienintegral des elektrischen Feldes unabhängig vom Weg ist:^[70]

$$\int_a^b E_s ds = -\int_b^a E_s ds \quad (5)$$

Das bedeutet, dass für die Differenz der Potentiale nur Anfangs- und Endpunkt des Weges und nicht der Weg selbst entscheidend sind. Das Linienintegral wird als Spannung, U , bezeichnet.^[69] Es ist für geschlossener Kurven gleich null. Die Feldlinien eines solchen Vektorfeldes sind nicht geschlossen, weshalb es als wirbelfrei bezeichnet wird.^[69]

Homogenes Feld

Den klassischen Fall eines homogenen elektrischen Feldes stellt ein Plattenkondensator mit zwei geladenen, parallelen Flächen dar, deren Abstand deutlich kleiner als ihre zweidimensionalen Abmessungen ist. Die Niveaulächen des Potentials sind ebenfalls parallel zu den Platten, sodass die Feldlinien senkrecht dazu stehen und das elektrische Feld an jedem Ort mit

$$|E| = \frac{U}{d} \quad (6)$$

berechnet werden kann.^[70]

Der Quotient aus der Ladung der Kondensatorplatten, Q , und ihrer Fläche, A , wird als elektrische Flussdichte, D , bezeichnet.

$$|D| = \frac{Q}{A} \quad (7)$$

Allgemein gilt für das Flächenintegral der elektrischen Flussdichte über eine geschlossene Fläche, dass es gleich der im Volumen enthaltenen Ladung ist.^[69] Für den Plattenkondensator besteht eine direkte Proportionalität zwischen dem Betrag der elektrischen Flussdichte und dem Betrag des elektrischen Feldes mit dem Proportionalitätsfaktor ε , woraus sich das lineare Materialgesetz der Elektrostatik ableitet.^[70]

$$|D| = \varepsilon|E| \quad (8)$$

Aus Gleichung (6) bis (8) ergibt sich die Dielektrizitätskonstante zu

$$\varepsilon = \frac{|D|}{|E|} = \frac{Q \cdot d}{A \cdot U} \quad (9)$$

Inhomogenes Feld

Das einfachste inhomogene elektrische Feld ist das Feld einer einzelnen Punktladung, q . Die Feldlinien zeigen vom Zentrum einer positiven Punktladung geradlinig radial nach außen.^[71]

Der Vektor des statischen elektrischen Feldes zeigt immer in die Richtung, in der das Potenzial am stärksten abnimmt. Er kann daher als negativer Gradient des Potenzials formuliert werden:

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla\psi(\vec{r}) \quad (10)$$

Der Bezugspunkt für das Potenzial wird unendlich weit von der Punktladung gewählt, sodass sich das Potenzial zu

$$\psi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q}{r} \quad (11)$$

ergibt.^[71] Gleichung (11) repräsentiert das sogenannte Coulomb-Potenzial.

Existiert eine zweite Punktladung mit gleichem Betrag und entgegengesetztem Vorzeichen im Abstand r , kann der zweidimensionale Vektor des elektrischen Feldes für jeden Punkt auf der x - y -Ebene der beiden Punktladungen berechnet werden:^[71, 72]

$$\vec{E}_{(x,y)} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left((y-a) \cdot \frac{1}{(\sqrt{x^2 + (y-a)^2})^3} - (y+a) \cdot \frac{1}{(\sqrt{x^2 + (y+a)^2})^3} \right) \quad (12)$$

Dabei ist $a = \frac{r}{2}$ und x und y die jeweilige Koordinate des Punktes. Aus den Komponenten des elektrischen Feldes in x - und y -Richtung aus Gleichung (12) wird der Betrag der Feldstärke folgendermaßen bestimmt:

$$|\vec{E}_{ges}| = \sqrt{|\vec{E}_x|^2 + |\vec{E}_y|^2} \quad (13)$$

Die Skizze in Abbildung 1 verdeutlicht die Positionen der Punktladungen auf der y -Achse und die Position von Punkt P , zur Herleitung von Gleichung (12).

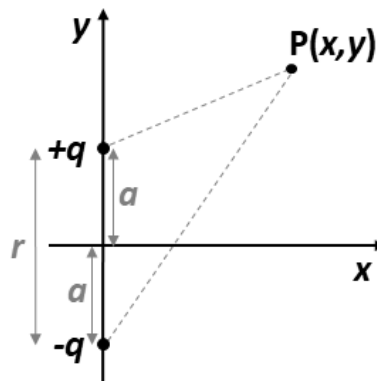


Abbildung 1: Skizze zur Verdeutlichung der Positionen zweier Punktladungen auf der y -Achse und die Position von Punkt P für die daraus resultierende Berechnung der elektrischen Feldstärke am Punkt P . Die zwei Punktladungen $+q$ und $-q$ befinden sich in einen Abstand von $2a$ zueinander auf der y -Achse des Koordinatensystems, Punkt P besitzt beliebige Koordinaten außer $(0|+a)$ oder $(0|-a)$. Abbildung nach [72].

Zur Bestimmung des elektrischen Feldes in komplexeren Geometrien werden häufig Simulationen auf Basis der Finite Elemente Methode verwendet (siehe 2.3.2 Simulation, Seite 75).^[53, 73–76]

1.2.2 Suspensionen

Jede Komponente einer Partikelsuspension für eine EPD hat einen Effekt auf die Effizienz und das Ergebnis der Abscheidung.^[77] Je länger die hergestellte Suspension stabil ist, die Partikel

oder Moleküle also nicht koagulieren, desto tauglicher ist sie für die elektrophoretische Abscheidung. Die Stabilisation erfolgt elektrostatisch, sterisch oder, als Kombination aus beidem, elektrosterisch.^[77] Die Herstellung einer stabilen Suspension hängt von verschiedenen Faktoren ab, auf die im Folgenden eingegangen wird.

Suspensionsmedium

Typischerweise wird Wasser^[11, 12, 78, 79] oder ein wässriges Medium wie Ethanol^[13–15, 80] als Suspensionsmedium für EPD verwendet. Aus industrieller Sicht ist Wasser ein kostengünstiges Medium, das neben seiner Umweltfreundlichkeit Vorteile in Bezug auf elektrophoretische Kinetik und Temperaturkontrolle aufweist.^[68, 81] Vor allem im medizinischen Bereich ist die Biokompatibilität von Wasser ausschlaggebendes Kriterium. Auch die Tatsache, dass metalloidische Partikel bei Kontakt mit Wasser eine Oberflächenladung entwickeln, die sich über den pH-Wert des Mediums justieren lässt, spricht für eine wasserbasierte Suspension (siehe *Ladungsentwicklung in polaren Medien*, Seite 35 ff.). Ein Nachteil ist jedoch die Elektrolyse von Wasser, die bereits bei geringen Spannungen von 5 V einsetzt^[1] und zur Bildung von Gasblasen an den Elektroden führt. Werden diese in der Ablagerung eingeschlossen, entstehen Unregelmäßigkeiten, zum Beispiel Poren. Diese Einschlüsse können durch Separation der Abscheidung von der Elektrode auf eine Membran^[82] oder durch Absorption des gebildeten Wasserstoffs an Palladiumelektroden^[83] verhindert werden. Weitere Möglichkeiten sind die Zugabe von Additiven, wie zum Beispiel Hydrochinon,^[84] zur Unterdrückung der Elektrolyse oder die Herabsenkung der Spannung unter den Schwellwert für Elektrolyse durch Stromdichtemodulation^[85]. All diese Lösungen führen jedoch zu einer Limitierung der Eigenschaften der elektrophoretischen Abscheidung. Alternativ kann durch Anlegen einer gepulsten Spannung^[11, 86] oder eines asymmetrischen AC-Feldes^[86, 87] die Elektrolyse des Wassers weitestgehend reduziert werden. An Metallelektroden tritt ein zweiter Nachteil wasserbasierter Suspensionen in Form einer elektrochemischen Reaktion auf. Durch die Überschreitung des Normalpotenzials kommt es zur Oxidation des Elektrodenmaterials und zu ionischen Verunreinigungen, die sich ebenfalls im elektrischen Feld bewegen und die elektrophoretische Bewegung der Partikel behindern.^[81] Elektroosmose hilft zwar bei der Trocknung der Abscheidung, da das Wasser zwischen den immobilen Partikeln heraustransportiert wird, wirkt bei zu dicken Abscheidungen aber nachteilig, da durch zu schnelle Trocknung Rissen entstehen (siehe *Elektroosmose und Strömungspotenzial*,

Seite 54 f.).^[81] Letztlich kommt es aufgrund der hohen Stromdichte in Wasser zur Jouleschen Erwärmung,^[88] die zu Temperaturgradienten und damit zu nichteinheitlichen Flusseigenschaften der Suspension führt.^[89] Diese Effekte sind besonders beachtungsrelevant bei Anwendungen der Elektrophorese im Bereich der Mikrofluidik,^[90] wie Kapillarelektrophorese^[89] oder Elektrophorese auf Mikrochips^[91].

Organische Lösemittel stellen eine Alternative zu Wasser als Suspensionsmedium dar, da die geschilderten Nachteile einer wässrigen Suspension (Elektrolyse, elektrochemische Reaktionen, Elektroosmose und Joulesche Erwärmung) in ihnen nur vermindert oder gar nicht auftreten. Dickerson et al. beschreiben eine bessere Kontrolle der Filmdicke und -rauigkeit bei der EPD aus unpolaren Suspensionen^[33] als aus wässrigen Suspensionen.^[31] Der Nachteil der niedrigeren Dielektrizitätskonstante unpolarer Medien und die dadurch eingeschränkte Ladungsausbildung auf der Partikeloberfläche in unpolaren Suspensionen, lässt sich durch das Anlegen höherer elektrischer Felder wieder ausgleichen.^[1] Nicht ausgleichbare Nachteile sind neben der Gefahr für die Umwelt auch die Gefahren, die vom Lösemittel selbst ausgehen, wenn es sich um einen Gefahrstoff handelt. Das Entstehen von Ladung an metalloxidischen Partikeloberflächen bei Kontakt mit einem unpolaren Medium ist deutlich vermindert, sodass zur Stabilisation der Suspension Dispergatoren eingesetzt werden müssen (siehe *Dispergatoren*, Seite 50 ff.).

Ladungsentwicklung in polaren Medien

Die Stabilisierung, und damit auch die Entstehung, einer Ladung hängt von der Dielektrizitätskonstanten, ϵ_r , des Lösemittels ab. Die Selbstenergie eines Ions, u_B , mit dem Durchmesser d_{Ion} wird beschrieben als^[25]

$$u_B = \frac{(ze)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d_{Ion}} \quad (14)$$

mit der Wertigkeit, z und der Elementarladung, e . In Wasser sorgt die Hydratationshülle für eine Vergrößerung des Ionenradius und somit zu einer Verringerung der Selbstenergie, sodass sie für Raumtemperatur in der Größenordnung der thermischen Energie, $k_B T$, liegt und somit ständig zur Bildung neuer Ladungen verfügbar ist.^[25]

In unpolaren Lösemitteln gilt dagegen:^[92]

$$\frac{u_B}{k_B T} = \frac{z^2}{d_{Ion}} \lambda_B \gg 1 \quad (15)$$

mit der Bjerrum Länge, λ_B . Die Bjerrum Länge ist der Abstand zweier Elementarladungen in einem Medium, bei dem die thermische Energie gleich der Coulomb-Energie ist, die Elementarladungen also auch bei ungleicher Ladung getrennt bleiben. Je kleiner die Bjerrum Länge, desto stabiler sind die Ladungen im Lösemittel. Für Wasser ($\epsilon_{Wasser} \approx 78,3$ ^[92]) beträgt sie 0,72 nm, für typische unpolare Lösemittel mit $\epsilon \approx 2$ beträgt sie 28,2 nm, also etwa das 40-fache. Da im letzteren Fall die Selbstenergie deutlich größer als die thermische Energie ist, ist das Entstehen von Ladung in unpolaren Lösemitteln meist mit der Gegenwart von Dispergatoren verbunden.^[25]

Partikel, die in Wasser oder einer Flüssigkeit mit hoher Dielektrizitätskonstante suspendiert werden, entwickeln eine Ladung auf ihrer Oberfläche. Dies kann einerseits durch Ionisation oder Dissoziation der Oberfläche geschehen, wobei beispielsweise ein Proton von einer Säuregruppe abgespalten wird und eine negative Ladung zurückbleibt.^[77] Andererseits ist auch die Adsorption oder Bindung von Ionen aus dem Medium möglich. Israelachvili weist darauf hin, dass für eine konstante Oberflächenladungsdichte die Bindungsenergie eines Ions auf eine entgegengesetzt geladene Oberfläche umso höher ist, je größer der Partikel ist, je näher die Oberflächenionen einander sind und je größer die Wertigkeit des bindenden Gegenions ist.^[92] Eine etwas andere Art des Ladungsmechanismus liegt vor, wenn sich zwei ungleiche Partikel sehr stark annähern und es zum Übersprung von Ladungen (meist Protonen oder Elektronen) kommt, wodurch elektrostatische Anziehung zwischen den Oberflächen entstehen.^[92]

Metalloxidpartikel, wie beispielsweise Aluminiumoxidpartikel besitzen an ihrer Oberfläche Hydroxygruppen, welche je nach Acidität der Umgebung als Brønsted Säure oder Base reagieren können. Zur Vervollständigung ihrer Koordinationsphäre lagern die Oberflächen-Sauerstoffatome Protonen, die Oberflächen-Aluminiumkationen ein Hydroxidion oder ein Wassermolekül an.^[93] Abbildung 2 zeigt am Beispiel von Aluminiumoxid, wie sich die Ladung der so entstandenen amphoteren Hydroxygruppen, und damit die Ladung der Partikeloberfläche, in Abhängigkeit vom pH-Wert der Umgebung ändert. Der sogenannte *point of zero charge* (PZC) entspricht dem pH-Wert, an dem die Oberflächenladung null ist. In

Abwesenheit von spezifisch adsorbierenden Metallionen^[94] kann er auch als isoelektrischer Punkt (IEP) verstanden werden. PZC und IEP haben materialspezifische Werte, die in Tabellenwerken nachgeschlagen werden können.^[95–97] Ist der pH-Wert kleiner als der PZC, ist die Partikeloberfläche positiv geladen, ist er größer als der PZC, ist sie negativ geladen.^[77]

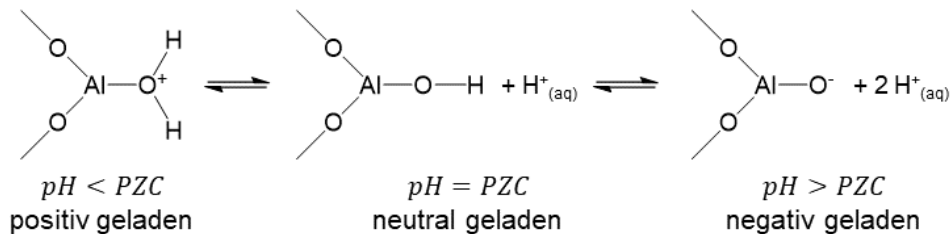


Abbildung 2: Entstehung der Ladung auf Aluminiumoxidpartikeln in Abhängigkeit vom pH-Wert. Im sauren Medium mit einem pH-Wert unterhalb des PZC werden Protonen auf die Oberfläche adsorbiert, wodurch eine positive Ladung am Sauerstoffatom entsteht. Der Partikel trägt folglich eine positive Oberflächenladung. Ist der pH-Wert des Mediums gleich dem PZC werden keine Protonen adsorbiert und der Partikel ist elektrisch neutral. Für einen pH-Wert größer als der PZC wird die Hydroxygruppe deprotoniert was zu einer negativen Ladung am Sauerstoffatom führt. Der Partikel hat damit eine negative Oberflächenladung. Abbildung nach [93].

Wang et al. fanden für suspendierte Aluminiumoxidpartikel in Ethanol eine analoge Ladungsentwicklung in Abhängigkeit vom pH-Wert und damit die Möglichkeit der elektrostatischen Stabilisation.^[98] Weitere Untersuchungen zur Abhängigkeit der Stabilität vom pH-Wert von ionisch stabilisierten Aluminiumoxid-Suspensionen in Ethanol folgten.^[99] Damodaran et al. stellen einen Mechanismus für die Ladungsentwicklung einer ethanolischen Suspension vor, der auf der Eigenschaft des Ethanol-Moleküls als Protonendonator basiert.^[100] Adsorbierte Alkoholmoleküle ionisieren zu einem protonierten Alkohol und einem Alkoxid-Ion. Der protonierte Alkohol dissoziiert gleich darauf, lässt das Proton auf der Partikeloberfläche zurück und desorbiert mit dem Alkoxid-Ion ins Medium.^[100]

Ladungsentwicklung in unpolaren Medien

Trotz intensiver Grundlagenforschung in den letzten Jahrzehnten ist der Mechanismus der Ladungsentwicklung in unpolaren Medien noch nicht endgültig verstanden.^[25] Dies zeigt sich auch in der Vielzahl an Modellen, die diverse Möglichkeiten zur Ladungsentwicklung beschreiben.

Die drei Modelle von Dukhin et al. umfassen das Dissoziationsmodell, das Disproportionierungsmodell und das Fluktuationsmodell.^[101] Sie erklären, wie eine geladene Spezies in unpolaren Lösemitteln entstehen und bestehen kann. Das Dissoziationsmodell

beschreibt zunächst die Entstehung von Ionen beispielsweise durch den Zerfall ionischer Dispergator-Moleküle oder anderer dissoziierbarer Verunreinigungen in Ionen.^[101] Aufgrund ihrer Unlöslichkeit in unpolaren Lösemitteln müssten die entstandenen Ionen sofort wieder assoziieren. Ion-Dipol-Wechselwirkungen führen jedoch zu einer Anlagerung neutraler Dispergator-Moleküle und dadurch zu einer sterischen Stabilisierung der Ionen. Dies reduziert die Wahrscheinlichkeit für eine Assoziation und kann zur Bildung von Ionenpaaren führen.^[102] Hier sollte angemerkt werden, dass große Kationen generell Ladungen in unpolaren Lösemitteln stabilisieren können.^[103] Das Disproportionierungsmodell basiert auf einem Ladungsaustausch zwischen zwei inversen Mizellen aus Dispergator-Molekülen. Aufgrund ihrer thermischen Bewegung kommt es zu Stößen zwischen den Mizellen und bei einem solchen Stoß zum Ladungsaustausch woraus zwei geladene Mizellen resultieren.^[101]

Morrison's drei Modelle beschreiben die Entstehung bzw. die Übertragung einer Ladung auf eine Partikeloberfläche. Das erste Modell erklärt die Ladungsentwicklung durch Adsorption von Kationen, Anionen oder geladenen Mizellen auf die Partikeloberfläche.^[104] Černohorsky et al. verwenden dieses Modell, um Ladungsentwicklung von Platinpartikeln in Isooctan zu erklären.^[105] Ein zweites Modell geht davon aus, dass bei der Dissoziation von Kationen oder Anionen von der Partikeloberfläche die entsprechend entgegengesetzte Ladung zurückbleibt. Die dissoziierten Ionen werden anschließend beispielsweise durch Mizellen stabilisiert. Das dritte Modell beschreibt die Adsorption einer gelösten Substanz aus der Suspension, die anschließend mit einem Oberflächenkation oder -anion einen Komplex bildet. Nach der Desorption des geladenen Komplexes bleibt eine Ladung auf der Oberfläche zurück.^[104]

Gacek et al. schlagen am Beispiel von Natrium bis-2-ethylhexyl sulfosuccinat (AOT) einen Mechanismus vor, bei dem im Fall saurer Partikeloberflächen ein Proton auf das AOT-Molekül übergeht und so eine negative Ladung der Partikeloberfläche resultiert.^[106] Für Partikeloberflächen mit basischen Eigenschaften wird das Natriumion des AOT-Moleküls an eine Oberflächenhydroxygruppe gebunden, was zu einer positiven Ladung der Oberfläche führt.^[106]

Ähnlich dem Protonentransfermechanismus von Gacek et al.^[106] beschreiben Labib et al. einen Elektronentransfer zwischen Partikel und Medium.^[107] Dieser Elektronentransfer kann auch ohne Anwesenheit von Dispergator-Molekülen stattfinden. Jensen listet passend dazu die Donor- und Akzeptoreigenschaften von Lösemitteln sowie die Säure-Base-Parameter von

Ionen und Molekülen auf.^[108] Als Referenz dient die Lewissäure Antimon(V)-chlorid in 1,2-Dichlorethan als Lösemittel.^[108]

Repulsive interpartikuläre Wechselwirkungen

Die Ladung auf der Oberfläche eines Partikels wird durch Gegenionen ausgeglichen, die sich aufgrund elektrostatischer, attraktiver Wechselwirkungen um den Partikel herum anordnen. Um die so entstandene elektrische Doppelschicht zu beschreiben wurden verschiedene Modelle entwickelt und weiterentwickelt.^[109] Einen Überblick über die Modelle und die ihnen zugrundeliegenden Annahmen zeigen Lauth und Kowalczyk.^[109] Im Folgenden wird auf das Drei-Schicht-Modell von Gouy-Chapman-Grahame-Stern^[110, 111] eingegangen, welches durch Bockris, Müller und Devanathan erweitert wurde.^[109, 112]

Die erste Schicht besteht aus spezifisch adsorbierten Ionen, mit unvollständiger Hydrathülle, der sogenannten inneren Helmholtz-Schicht.^[113] Die äußere Helmholtz-Schicht bilden vollständig hydratisierte Gegenionen im kleinstmöglichen Abstand zur Partikeloberfläche. Sie wirken wie ein Plattenkondensator, weshalb das Oberflächenpotenzial dort linear abfällt. Aufgrund der Größe der hydratisierten Ionen, befindet sie sich typischerweise einige Ångström von der Partikel-Flüssigkeit-Grenzfläche entfernt. In diesem Abstand wird die Solvathülle der Ionen nicht zerstört, da die Coulombkräfte nicht mehr ausreichend groß sind.^[109] Für die Doppelschichtwechselwirkungen ist die äußere Helmholtz-Schicht definiert als der Abstand, $D = 0$, ab dem die Poisson-Boltzmann-Gleichung (Gleichung (22)) gültig ist.^[92, 113] Ab hier fällt der Konzentrationsverlauf der Ionen exponentiell ab. Sie bildet außerdem zusammen mit der inneren Helmholtz-Schicht die Stern-Schicht.^[109] Für Oberflächen mit wenigen oder keinen adsorbierten Ionen reduziert sich das Modell auf eine äußere Helmholtz-Schicht.^[113] In jedem Fall folgt auf die äußere Helmholtz-Schicht die diffuse Schicht, ein atmosphärenähnlicher Raum in dem sich Ionen durch schnelle thermische Bewegung nahe der Partikeloberfläche bewegen.^[92] Die Konzentration der Gegenionen in der diffusen Schicht wird durch die Nernst-Gleichung (Gleichung (20)) beschrieben. Die Ausdehnung dieser Doppelschicht wird als Debye-Länge, κ^{-1} , bezeichnet, die von den Eigenschaften des Mediums beeinflusst wird. Sie kann von etwa 0,3 nm ([NaCl]=1 M) bis auf fast 1 μm (Reinstwasser bei pH-Wert 7) ausgedehnt sein.^[92]

Die Debye-Länge ist der reziproke Wert des Debye-Hückel Parameters, κ , der definiert ist als^[92]

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i \rho_{\infty i} z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

mit der Elementarladung, e , der Ionenkonzentration in unendlicher Entfernung, ρ_{∞} , der Wertigkeit eines Ions, z , der Boltzmann-Konstante, k_B , und der Temperatur, T . Es zeigt sich, dass die Ausdehnung der diffusen elektrischen Doppelschicht mit steigender Ionenstärke $I = 0.5 \sum_i \rho_{\infty i} z_i^2$ abnimmt. Bei einer Temperatur von 25 °C gilt als Daumenregel für einen symmetrischen Elektrolyten in Wasser^[114]

$$\kappa^{-1} = \frac{9,6 \text{ nm}}{z \cdot \sqrt{c}} \quad (17)$$

mit der Elektrolytkonzentration, c , in mM für die Debye-Länge in Nanometer. Eine wässrige 1 mM NaCl-Lösung hat bei einer Temperatur von 298 K eine Debye-Länge von 9,6 nm, Reinstwasser bei einem pH-Wert von 7 eine Debye-Länge von 960 nm.^[92] Ist das Oberflächenpotenzial $\psi_0 < 100$ mV, nimmt es in der diffusen elektrischen Doppelschicht in erster Näherung exponentiell mit dem Abstand, x , von der Partikeloberfläche ab:^[115]

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (18)$$

Im Abstand der Debye-Länge ($x = \kappa^{-1}$), ist das Oberflächenpotenzial auf das $\frac{1}{e}$ -fache, also etwa 36,8% gesunken.

1963 kam es zu einer weiteren Erweiterung des Modells durch Bockris, Müller und Devanathan.^[109] Die Wissenschaftler argumentierten, dass die Konzentration der Lösemittelmoleküle in einer Suspension in der Regel größer ist, als die Konzentration der gelösten Ionen und ihnen daher mehr Beachtung zukommen muss. Insbesondere polare Lösemittel wechselwirken mit der Elektroden- oder Partikeloberfläche und bilden eine Solvathülle. Die übrige Schichtreihenfolge bleibt erhalten und schließt direkt an die Solvathülle an. Als weiteren charakteristischen Abstand definiert das Modell die sogenannte Scherzone. Wird die Oberfläche im Elektrolyten bewegt, so streift die Strömung, die durch die Relativbewegung entsteht, einen Teil der diffusen Schicht von der Oberfläche ab. Der übrige Teil verbleibt auf der Oberfläche. Das Potenzial an der Scherebene wird als Zeta-Potenzial oder elektrokinetisches Potenzial bezeichnet.^[115] Die Ionenverteilung des Bockris-Müller-

Davanathan-Modells und der zugehörige Verlauf des Potentials in Abhängigkeit vom Abstand von der Partikeloberfläche ist in Abbildung 3 gezeigt.

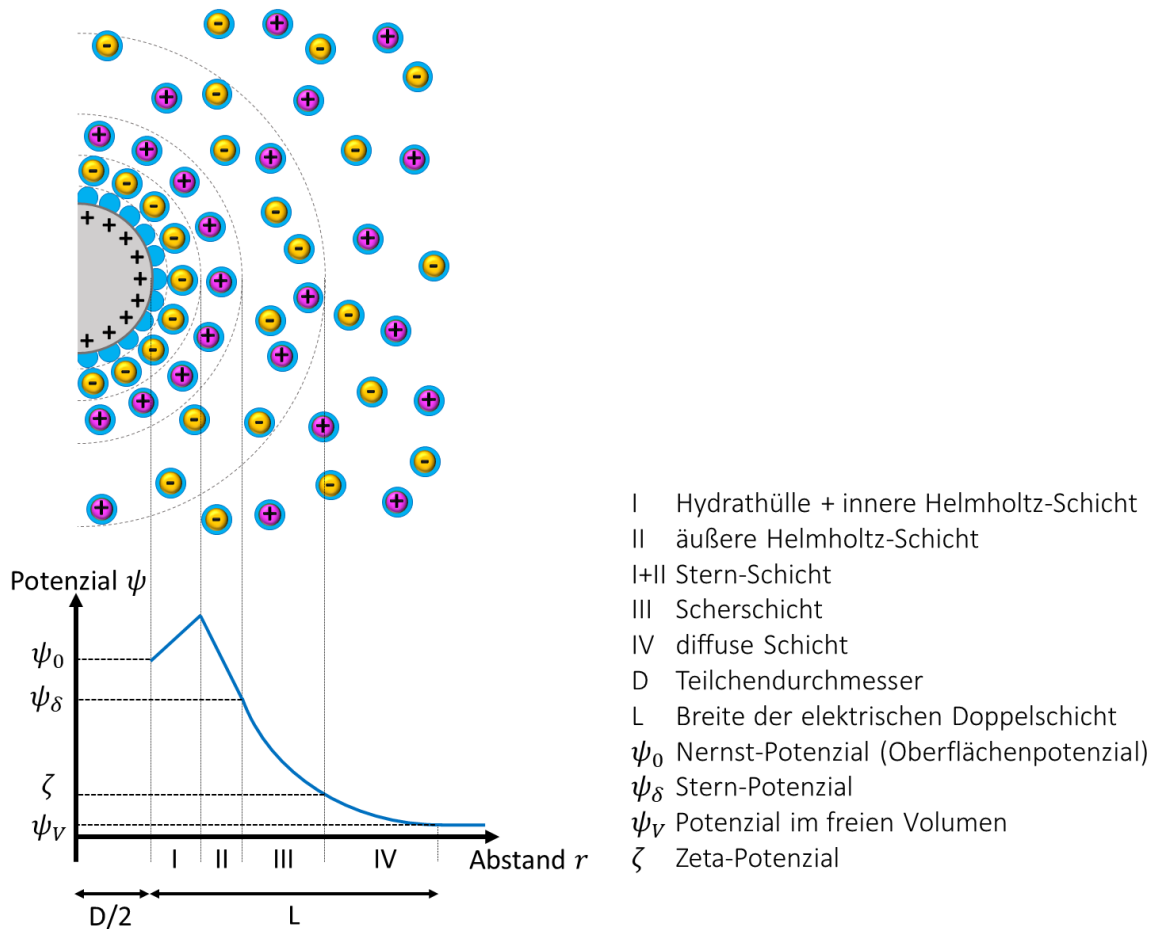


Abbildung 3: Ionenverteilung und daraus resultierender Verlauf des Potentials von einer geladenen Partikeloberfläche bis ins freie Volumen nach dem Bockris-Müller-Devanathan-Modell. Für einen positiv geladenen Partikel besteht die innere Helmholtz-Schicht aus negativ geladenen Ionen, die äußere Helmholtz-Schicht aus positiv geladenen Ionen. Aus Sicht des Potentials verhalten sich die beiden Helmholtz-Schichten, wie ein Plattenkondensator, sodass es linear zu- oder abnimmt. Außerhalb der Stern-Schicht gilt die Poisson-Boltzmann-Gleichung, das Potenzial nimmt folglich exponentiell ab. Das Zeta-Potenzial ist das Potenzial an der Grenzfläche der Scherschicht zur diffusen Schicht. Abbildung nach [109].

Durch die Ausbildung dieser elektrochemischen Schichten kommt es zu einer repulsiven Wechselwirkung zwischen zwei geladenen Partikeln in einem Elektrolyten. Die Stärke der Wechselwirkung kann über das Zeta-Potenzial als Messgröße abgeschätzt werden. Messverfahren und Einflussgrößen für die Zeta-Potenzial-Messung werden von Kirby und Hasselbrink^[114] sowie von Laut und Kowalczyk^[109] ausführlich behandelt und diskutiert. Anhand der Poisson-Boltzmann-Gleichung (Gleichung (22)) wird der Einfluss einer höheren Elektrolytkonzentration auf das Zeta-Potenzial deutlich. Bei höherer Konzentration erfolgt die

exponentielle Abnahme des Potentials innerhalb kürzerer Entfernung zur geladenen Oberfläche, sodass am Übergang von der Scherschicht zur diffusen Schicht ein niedrigeres Potential herrscht. Wird die Elektrolytkonzentration weiter erhöht, können anziehende Kräfte die elektrostatische Abstoßung der Partikel kompensieren (siehe *DLVO-Theorie*, Seite 46 ff.). Größe und Wertigkeit der Gegenionen sind neben dem pH-Wert und der Temperatur einer Suspension weitere Faktoren, die den Betrag des Zeta-Potentials beeinflussen.^[114]

Das chemische Potential, μ , eines gelösten Ions, in dessen Lösung sich ansonsten ausschließlich Gegenionen befinden kann beschrieben werden als:^[92]

$$\mu = ze\psi + k_B T \log \rho \quad (19)$$

mit dem elektrostatischen Potential, ψ , und der numerischen Dichte der Ionen, ρ . Der Gleichgewichtsbedingung folgend, dass das chemische Potential an jedem Punkt gleich ist, ergibt sich die Nerst-Gleichung aus der Boltzmann-Verteilung der Gegenionen für jeden beliebigen Punkt, x :^[92]

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{ze\psi}{k_B T}} \quad (20)$$

Die Poisson-Gleichung für Überschussladungsdichte am Punkt x , lautet:^[92]

$$ze\rho = -\varepsilon_0 \varepsilon \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right) \quad (21)$$

Zusammen mit Boltzmann ergibt sich daraus die Poisson-Boltzmann-Gleichung:^[92]

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{ze\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} = -\left(\frac{ze\rho_0}{\varepsilon_0 \varepsilon} \right) e^{-\frac{ze\psi}{k_B T}} \quad (22)$$

Aufgelöst gibt die Poisson-Boltzmann-Verteilung die numerische Dichte der Ionen, das elektrostatische Potential und das elektrische Feld, E , für jeden Punkt x zwischen den beiden Oberflächen an. Falls die Gegenionen nicht ausschließlich durch Dissoziation von der Oberfläche in das Medium zwischen den Oberflächen gelangen, gibt die Poisson-Boltzmann-Verteilung unter Berücksichtigung der Elektrolytkonzentration an wie viel Ladung die Partikeloberfläche adsorbieren kann. Aus Symmetriegründen ist sie auf eine Dimension reduziert. In Abbildung 4 sind zwei negativ geladene Oberflächen mit der Oberflächenladungsdichte σ im Abstand D gezeigt, an denen die Lösungen der Poisson-Boltzmann-Gleichung (Gleichung (22)) zur Veranschaulichung grafisch dargestellt sind.

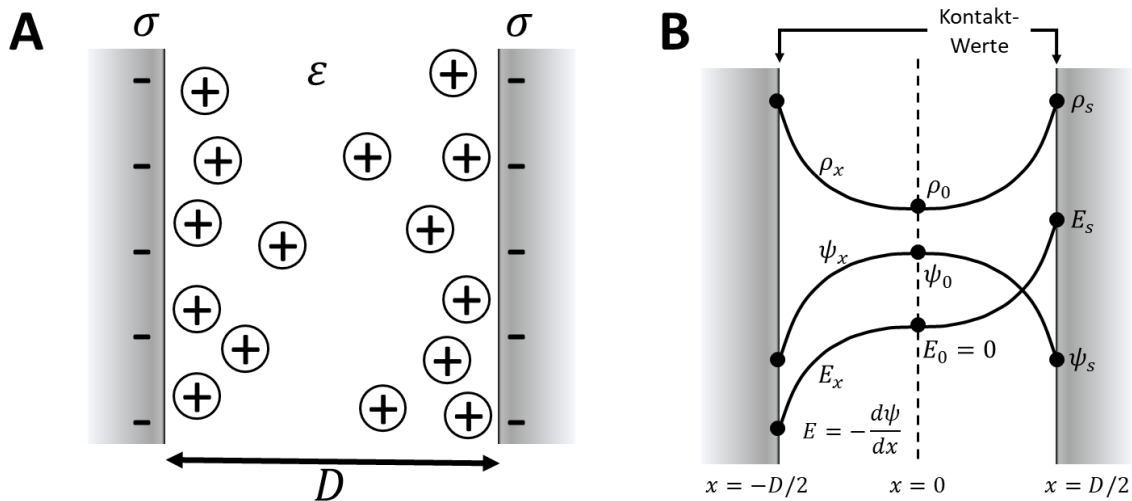


Abbildung 4: **A:** Zwei negativ geladene Oberflächen im Abstand D . Die einzigen Gegenionen zwischen den negativen Oberflächen sind durch Dissoziation von der Oberfläche entstanden. **B:** Verlauf der Gegenionendichte, ρ , und daraus resultierendes elektrostatisches Potenzial, ψ , sowie des elektrischen Feldes anhand der Poisson-Boltzmann-Gleichung. Die Kontaktwerte für die Oberflächen sind mit dem Index „s“ gekennzeichnet. Abbildung nach [92].

Für geladene Oberflächen in Elektrolytlösungen, also bei vorhandenen Co- und Gegenionen stellt sich die Ionenkonzentration der beiden Ionensorten wie in Abbildung 5 gezeigt dar.

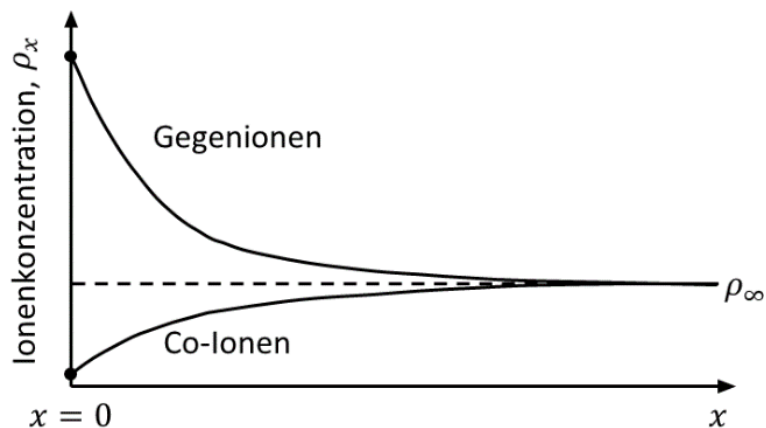


Abbildung 5: Verlauf der Ionenkonzentration, ρ_x , in der Nähe einer geladenen Oberfläche in einem 1:1-Elektrolyt. Nahe der geladenen Oberfläche ist die Konzentration der Gegenionen erhöht und die Konzentration der Co-Ionen verringert im Vergleich zur Ionenkonzentration im Volumen ρ_∞ . Abbildung nach [92].

Attraktive interpartikuläre Wechselwirkungen

1937 untersucht Hamaker die van-der-Waals-Kräfte zwischen sphärischen Partikeln.^[116] Der Wissenschaftler gibt die Wechselwirkungsenergie, W_{vdW} , zwischen zwei Kugeln mit Radius R_1 und R_2 im beliebigen Abstand, D , mit der Hamaker-Kontante, A , folgendermaßen an:^[92]

$$W_{vdW}(D) = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2R_1R_2}{(2R_1 + 2R_2 + D)D} + \frac{2R_1R_2}{(2R_1 + D)(2R_2 + D)} + \ln \frac{(2R_1 + 2R_2 + D)D}{(2R_1 + D)(2R_2 + D)} \right\} \quad (23)$$

Die Gleichung für die van-der-Waals-Kraft, F_{vdW} , zwischen zwei Kugeln im Abstand $D \ll R_1, R_2$ aus der Literatur^[92, 109] ist ein Grenzfall von Gleichung (23) für $D < 0,01R$:

$$-\frac{dW_{vdW}}{dD} = F_{vdW} = \frac{-A}{6D^2} \cdot \left(\frac{R_1R_2}{R_1 + R_2} \right) \quad (24)$$

Für zwei gleichgroße Partikel mit $R_1 = R_2$ vereinfacht sich Gleichung (24) zu:

$$F_{vdW} = \frac{-AR}{12D^2} \quad (25)$$

Ab einem Abstand von $D > 0,01R$ führt diese Näherung zu großen Abweichungen und ist daher nicht mehr zulässig. Es ergibt sich stattdessen aus Gleichung (23)

$$W_{vdW}(D) = \frac{-16A \cdot R_1^3 R_2^3}{9D^6} \quad (26)$$

woraus sich eine van-der-Waals-Kraft von

$$F_{vdW} = \frac{-32A \cdot R_1^3 R_2^3}{3D^7} \quad (27)$$

ergibt.^[92] Es gilt folglich $W_{vdW} \propto 1/D$ für $D < 0,01R$ und $W_{vdW} \propto 1/D^6$ für $D > 0,01R$. Entscheidend für die Art der van-der-Waals-Wechselwirkung ist jedoch in beiden Fällen das Vorzeichen der Hamaker-Konstanten. Da weder der Wert für den Radius der Partikel noch für deren Abstand negativ werden kann, ergibt sich für positive Werte der Hamaker-Konstanten eine anziehende, für negative Werte eine abstoßende Wechselwirkung. Hamaker definiert die Hamaker-Konstante zwischen zwei Materialien als

$$A = \pi^2 \rho_1 \rho_2 \lambda \quad (28)$$

mit der Anzahl der Atome pro cm^3 , ρ , und der London-van-der-Waals-Konstante, λ .^[116] Overbeek et al. definieren λ als Energiekonstante $\lambda = \frac{3}{4}h\nu\alpha^2$ mit dem Plankschen Wirkungsquantum, h , der Polarisierbarkeit, α und der Schwingungsfrequenz im harmonischen Oszillator, ν .^[117] Israelachvili beschreibt die Hamaker-Konstante in Anlehnung an Hamakers ursprüngliche Formel mit^[92]

$$A = \pi^2 \rho_1 \rho_2 C \quad (29)$$

wobei C den Koeffizienten für die London-Dispersions-Kraft darstellt. Per Definition nach Israelachvili ist $C = \frac{3\sigma^3 a}{2\pi N_0^2}$ mit der van-der-Waals-Konstanten, a , dem Gleichgewichtsatomabstand, σ und der Anzahl der Atome in einem Mol, N_0 .^[92] Trotz der unterschiedlichen Bezeichnungen der einzelnen Größen liegen die angegebenen Hamaker-Konstanten in einer Größenordnung von 10^{-19} J.^[92, 116, 117]

Mit zunehmender Anzahl von Atomen wird die Bestimmung der Hamaker-Konstante mithilfe der bisher gegebenen Definitionen zunehmend ungenau. Grund dafür ist die gegenseitige Beeinflussung der Atome untereinander und die damit einhergehende Veränderung ihrer Polarisierbarkeit oder des Gleichgewichtsatomabstandes. Die Lifshitz-Theorie betrachtet Körper nicht als Ansammlung vieler einzelner Atome, sondern als kontinuierliches Medium. Kräfte zwischen den Körpern können daher auf Grundlage von Bulk-Eigenschaften wie der Dielektrizitätskonstanten und dem Brechungsindex berechnet werden. Ausgehend von der Lifshitz-Theorie entwickelt Israelachvili^[92] einen Ausdruck zur Berechnung der Hamaker-Konstante für den symmetrischen Fall, dass zwei identische Phasen über ein Medium hinweg wechselwirken:

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}} \quad (30)$$

mit der Dielektrizitätskonstante der beiden Phasen, ε_1 und des Mediums, ε_3 , sowie den entsprechenden Brechungsindizes, n_1 und n_3 und der Hauptanregungsfrequenz der Elektronen im UV-Bereich, ν_e . Aus dieser Formel folgt unter anderem, dass zwischen zwei identischen Partikeln, die von der selben Flüssigkeit umgeben sind, der Wert der Hamaker-Konstante stets positiv ist, was zu attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkungen führt.^[92] Bei Untersuchung der Wechselwirkung zweier unterschiedlicher Phasen über ein Medium

(ungleich Vakuum oder Luft) hinweg kann die Hamaker-Konstante ein negatives Vorzeichen annehmen.^[118, 119] Die van-der-Waals-Wechselwirkung wäre dann repulsiv.

DLVO-Theorie

Derjaguin,^[120] Landau,^[121] Verwey^[122, 123] und Overbeek^[124] haben die konkurrierenden attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen in der nach ihnen benannten DLVO-Theorie zusammengefasst.^[125] Die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte sind im Gegensatz zu den repulsiven Kräften der elektrischen Doppelschicht nur wenig durch Elektrolytkonzentration und pH-Wert beeinflussbar, weshalb ihr abstandsabhängiger Verlauf in erster Näherung als konstant angesehen werden kann. In Abbildung 6 ist die Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit des Abstands für zwei gleichgeladene Oberflächen in einem 1:1 Elektrolyten schematisch dargestellt.

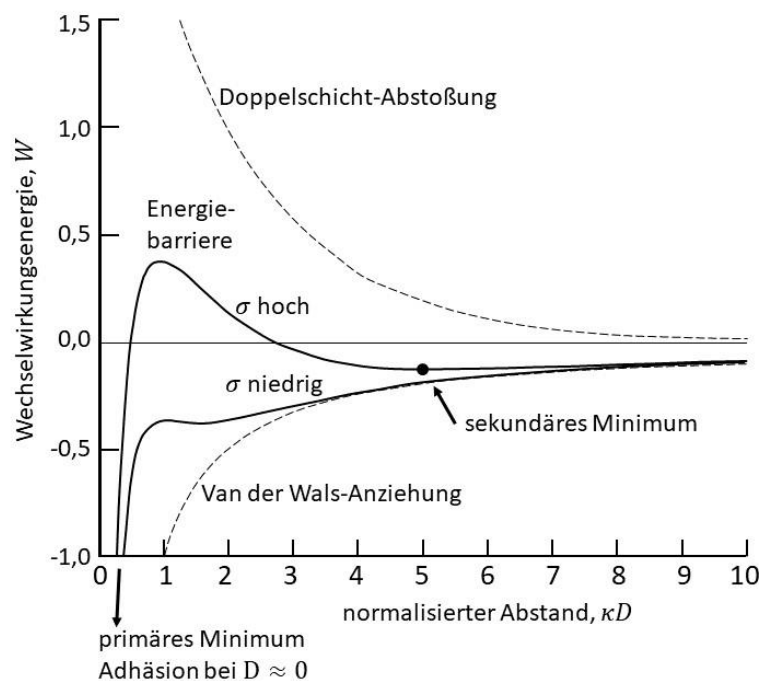


Abbildung 6: Wechselwirkungsenergie als Funktion des Abstands zwischen zwei geladenen Partikeln. Der Betrag der Energie ist proportional zum Radius der Partikel. Die Wechselwirkungsenergie setzt sich aus der Van der Wals-Anziehung und der Doppelschicht- Abstoßung zusammen. Bei niedriger Elektrolyt-Konzentration und hoher Oberflächenladung, σ , ist die Energiebarriere hoch (viele kT). Bei etwas höheren Elektrolyt-Konzentrationen entsteht ein sekundäres Minimum in einem Abstand von meist mehr als 3 nm. Bei Überschreitung einer kritischen Elektrolyt-Konzentration bei geringer Oberflächenladungsdichte fällt die Energiebarriere unter die $W = 0$ Achse, was eine schnelle Koagulation der Partikel zur Folge hat. Die Suspension wird dann als instabil bezeichnet. Abbildung nach [92].

Für Partikel mit hohem Oberflächenpotenzial existiert in verdünnten Elektrolyten eine Energiebarriere, die viele $k_B T$ hoch ist und nicht überwunden werden kann, weshalb sie als thermodynamisch stabil bezeichnet werden. Bei höherer Elektrolytkonzentration entsteht ein sekundäres Minimum im Abstand von >3 nm. Partikel, die thermodynamisch im primären Minimum bei Abstand $D \approx 0$ nm agglomerieren müssten, für die die Energiebarriere jedoch noch zu hoch ist, um in einer ausreichend kurzen Zeit überwunden werden zu können verbleiben in diesem sekundären Minimum oder vollständig dispergiert in einem größeren Abstand zueinander und werden als kinetisch stabil bezeichnet.^[92]

Besitzt ein Partikel nur eine geringe Oberflächenladung verringert sich die Energiebarriere was nach und nach zur Agglomeration der Partikel führt, die auch als Koagulation bezeichnet wird. Unterhalb eines bestimmten Oberflächenpotenzials und oberhalb einer bestimmten Elektrolytkonzentration fällt die Energiebarriere unter den Wert null und die Partikel koagulieren rapide. Ab dieser sogenannten kritischen Koagulationskonzentration ist die Suspension instabil.

Bei einem Partikel ohne Oberflächenpotenzial entspricht die Wechselwirkungsenergie den Van-der-Waals-Wechselwirkungen wodurch es bei allen Partikelabständen zu starken attraktiven Wechselwirkungen kommt.

Doch nicht nur die Oberflächenladung bestimmt über die Höhe der Energiebarriere, sondern auch die Salzkonzentration der Lösung. Je höher die Elektrolytkonzentration und je größer die Ladung der Gegenionen in Lösung, desto kleiner ist die Debye-Länge. Bei kleiner Debye-Länge können sich die Partikel weiter einander nähern, wodurch die attraktiven van-der-Waals-Kräfte stärker werden. Es existiert folglich eine kritische Salzkonzentration, bei der es zur Ausflockung (reversibel) oder Koagulation (irreversibel) der Partikel kommt. Die Schulze-Hardy-Regel besagt, dass diese kritische Konzentration stark von der Ladung der Gegenionen, aber nur unwesentlich von der Art der Suspension abhängt.^[109] Keinen Einfluss haben hingegen die Art der Gegenionen und die Ladung der Co-Ionen in der Lösung.

Die Gesamtenergiefunktion, V_T , der DLVO-Theorie setzt sich aus drei Komponenten zusammen:^[109]

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (31)$$

mit der potenziellen Energie (abhängig vom Lösemittel), V_S , dem attraktiven Potenzial der London-Kräfte, V_A und dem repulsiven Potenzial, V_R , das durch die Überlappung der elektrischen Doppelschicht entsteht. Der Einfluss des Lösemittels ist meist gering und kann insbesondere bei kleinen Teilchenabständen vernachlässigt werden.

V_A ist nach Gleichung (24) für nahe Abstände ($D \ll R_1, R_2$):^[109]

$$V_A = \frac{-A}{6D} \cdot \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) \quad (32)$$

Für V_R gilt:^[109]

$$V_R = 2\pi\epsilon_r R \zeta^2 \cdot e^{-\kappa D} \quad (33)$$

mit dem Zeta-Potenzial, ζ , dem Partikelradius, R , dem Debye-Hückel-Parameter, κ , und dem Abstand, D .

Stabilisierung

Der DLVO-Theorie zufolge führt eine hohe Energiebarriere zwischen den Partikeln zu einer stabilen Suspension. Elektrostatisch stabilisierte Partikel sollten daher ein hohes Zeta-Potenzial, das Medium jedoch gleichzeitig eine möglichst geringe ionische Leitfähigkeit aufweisen. Das Stabilitätsverhältnis, W , dieser kinetisch stabilisierten Suspensionen ergibt sich zu:^[126]

$$W = e^{\frac{V_{max}}{k_B T} - \frac{2\kappa a}{\zeta}} \quad (34)$$

mit der maximalen Höhe der Energiebarriere, V_{max} , und dem Partikelradius, a . Ein hohes Zeta-Potenzial erhöht den Wert V_{max} , eine geringe Leitfähigkeit erniedrigt den Debye-Hückel-Parameter, κ , was beides zu einem hohen Wert für das Stabilitätsverhältnis führt. Vorteilhaft für unpolare Lösemittel als Suspensionsmedium im Vergleich zu polaren Suspensionsmedien ist die typischerweise geringe ionische Leitfähigkeit, nachteilig ist die uneffektive elektrostatische Stabilisierung aufgrund der niedrigen Dielektrizitätskonstante.^[77]

Für den Fall, dass eine elektrostatische Stabilisation durch die Oberflächenladung der Partikel nicht ausreichend ist oder aufgrund des Mediums nicht zustande kommen kann, gibt es die Möglichkeit die Oberfläche der Partikel zu modifizieren, um so für Stabilität der Suspension zu sorgen. Die Adsorption eines Polymers geschieht aufgrund von van-der-Waals-

Wechselwirkungen mit der Oberfläche eines Partikels.^[127] Durch eine Beschichtung der Oberfläche mit Polymeren erfahren Partikel eine repulsive Wechselwirkung sobald die äußeren Segmente der Polymere überlappen, was üblicherweise ab einigen Trägheitsradien der Fall ist.^[92] Der Trägheitsradius ist der mittlere quadratische Abstand der Molekülsegmente eines Polymers zu dessen Schwerpunkt.^[128] Diese sogenannte sterische Stabilisation beruht auf dem osmotischen Druck, der durch die entropisch ungünstige Kompression der Polymerketten zwischen den Partikeln zustande kommt. Bei einem Polymer, dessen Monomere gleichberechtigt und spontan an die Oberfläche adsorbieren, wird ein adsorbiertes Segment als *train*, die Segmente zwischen den *trains* als *loops* bezeichnet (siehe Abbildung 7A).^[127] Die Endsegmente, sogenannte *tails*, ragen in das umgebende Suspensionsmedium. Adsorbiert ein Polymer nicht spontan auf eine Oberfläche wird es über eine Endgruppe chemisch mit der Oberfläche verbunden oder direkt mit sogenannter oberflächeninitiiert Polymerisation von der Oberfläche ausgehend polymerisiert (siehe Abbildung 7B).^[129] Sind die Verbindungspunkte auf der Oberfläche dicht genug, so entsteht ein sogenannter *brush*, bei dem die Polymerketten senkrecht zu Oberfläche angeordnet sind.^[127, 130] Eine Variante dieser Methode existiert für Di-block Copolymere. Während der eine Block im Suspensionsmedium schlecht löslich ist, aber gut an die Partikeloberfläche adsorbiert, ragt der zweite Block ins Medium und bildet eine diffuse Polymerschicht um das Partikel herum aus, die gleichzeitig nicht an andere Oberflächen binden kann (siehe Abbildung 7C).^[127, 130] Die meisten Homopolymere besitzen eine solche Ankergruppe nicht und sind daher nur schwach und reversibel an die Oberfläche gebunden. Außerdem kann es zu Brückenflockung kommen, wenn Teile des Polymers an die Oberfläche weiterer Partikel binden.^[92]

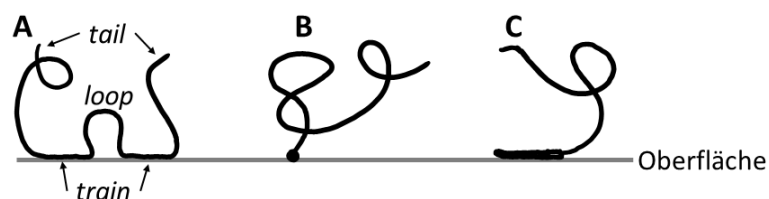


Abbildung 7: Adsorptionsmöglichkeiten von Polymeren auf Oberflächen. **A:** Homopolymere adsorbieren über sogenannte *trains* an der Oberfläche. Es bilden sich *loops* und *tails* aus, die nicht an der Oberfläche adsorbiert sind. **B:** Endfunktionalisierte Polymere sind über ihre Endgruppe an der Oberfläche adsorbiert. **C:** Diblock-Copolymere adsorbieren mit einem ihrer beiden Blöcke an die Oberfläche. Abbildung nach [127].

Bei Polyelektrolyten kann die Adsorption zusätzlich durch elektrostatische Wechselwirkungen auf die Oberfläche erfolgen, falls die Oberfläche ebenfalls geladen ist. Dabei hängt die Stärke der Wechselwirkung sowie die Konformation der Polyelektrolyte von der Ionenstärke der Lösung und der Oberflächenladungsdichte ab.^[127] Die grundsätzlich repulsive elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Monomeren des Polyelektrolyts führen zu einer Versteifung der Kette, wodurch die Adsorption einzelner, ausgestreckter Ketten an die Partikeloberfläche begünstigt wird. Für eine dichte Adsorptionsschicht muss die Ladung der Polyelektrolyte durch Erhöhung der Ionenstärke gegeneinander abgeschirmt werden.^[127] Die mathematischen Beschreibungen für Adsorption von Polymeren und Polyelektrolyten sowie eine ausführliche Betrachtung der dabei ablaufenden Vorgänge liefern Netz und Andelman in ihrem Übersichtsartikel.^[127] Ohshima zeigt ein Beispiel bei dem geladene Polymere nicht flach auf der Oberfläche haften, sondern als *brush*-Struktur auf der Oberfläche aufgebracht sind.^[131] Der Wissenschaftler erweitert das Modell von de Gennes^[132] für neutrale Polymere für Polyelektrolyte auf Partikeloberflächen bei Kontakt miteinander. Die Stabilisation, die aufgrund der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung zusätzlichen zur sterischen Abstoßung erfolgt, wird als elektrosterische Stabilisation bezeichnet. Dissoziationsgrad des Polyelektrolyten, pH-Wert sowie Konzentration des Elektrolyten im Medium bestimmen die Effektivität der elektrosterischen Stabilisation.

Dispergatoren

Wie bereits erwähnt ist die Herstellung einer stabilen Suspension in unpolaren Lösemitteln häufig mit dem Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen, sogenannten Dispergatoren, verbunden. Mikeska et al. untersuchten über 50 kommerzielle Dispergatoren für die Stabilisierung von Bariumtitanat-Partikeln in Mischungen aus Ethanol und Methyl-ethylketon.^[133] Czajka et al. hingegen führten einen Parameter ein, der für die Synthese von Design-Dispergatoren genutzt werden kann.^[134] Nave et al. klären in mehreren Veröffentlichungen, weshalb Natrium bis-2-ethylhexyl sulfosuccinat (Aerosol OT, AOT) ein effektiver Dispergator zur Herstellung von Wasser-Öl-Mikroemulsionen ist.^[135–138] Daher ist es nicht weiter verwunderlich, dass AOT ein gängiger Dispergator für Suspensionen in unpolaren Medien ist.^[105, 139] Gründe für die häufige Verwendung ist die Löslichkeit in verschiedenen Lösemitteln und die Fähigkeit Partikeloberflächen zu laden und Suspensionen zu stabilisieren.^[140] Für AOT-beschichtete Aluminiumoxidpartikel finden sich in der Literatur^[141] sowohl positive^[106, 142, 143]

als auch negative^[143, 144] Werte für das Zeta-Potenzial. Ursache dafür können die angesprochenen Artefakte bei der Zeta-Potenzial-Messung in unpolaren Lösemitteln sein (siehe 1.1 Bedeutung der Arbeit, Seite 25 ff.). In Tabelle 1 sind Beispiele für die Anwendung von AOT als Überblick dargestellt.

Tabelle 1: Überblick über Partikelmaterialien und Anwendungsbeispiele, bei denen AOT als Dispergator verwendet wurde.

Partikelmaterial	Anwendung
Titandioxid und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen	Photokatalytische leitfähige Filme mit Layer-by-Layer für Solarzellen ^[145]
Aluminiumoxid und Carbon Black	Beschichtung eines Glassubstrates mit Layer-by-Layer in Toluol ^[142]
Palladium	Herstellung von Wasserstoffgassensoren mit EPD ^[146]
Platin	Metall-Halbleiter aus Platin-Nanopartikeln mit EPD ^[147]
Zinkoxid	Zinkoxid-Nanopartikel in einer Ethanol-Öl-Mikroemulsion für Varistoren ^[148]
Zirconiumoxid	Bildung von makroporösen Oxid-Metall-Schäumen durch wässriges Gelcasting ^[149]

Wird ein Dispergator im Überschuss in eine Partikelsuspension gegeben, bilden Dispergator-Moleküle, die nicht an der Oberflächenmodifikation beteiligt sind inverse Mizellen aus, wenn ihre Konzentration über der kritischen Mizellbildungskonzentration (kmc) liegt.^[25] Grundlagenforschung am AOT-Molekül und den daraus entstehenden inversen Mizellen wird intensiv betrieben. Kotlarchyk et al. bestimmten den hydrodynamischen Radius einer inversen AOT-Mizelle, bestehend aus 30 AOT-Molekülen, zu $r_h = 1,6$ nm mit Kleinwinkelneutronenstreuung.^[150] Die Stabilität einer AOT-Mizelle bei verschiedenen Wasser-Dispergator-Stoffmengenverhältnissen wurde von Eskici et al. untersucht.^[151] Bei einem Stoffmengenverhältnis von $W_0 = 7,5$ bilden 62 AOT-Moleküle die stabilste Mizelle mit einem Hydrodynamischen Radius von $r_h = 3,0$ nm. Die Werte für den hydrodynamischen Radius variieren je nach Forschungsgruppe und Analysemethode von 2,6 nm^[152] bis 3,1 nm^[153]. Ebenfalls bei einem Stoffmengenverhältnis von $W_0 = 7,5$ konnten Eicke et al. die maximale spezifische Leitfähigkeit einer AOT-Suspension in Wasser zu $\sigma = 1,9 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}m^{-1}$ bestimmen.^[154] Kunugasa et al. fanden heraus, dass sich bei einem Verhältnis von Wasser zu Dispergator von $W_0 < 2$ in Isooctan keine inversen AOT Mizellen ausbilden.^[155] Laut der

Gruppe könnte diese Entdeckung eine Folge davon sein, dass ein AOT-Molekül zwei Wassermoleküle stark an sich bindet^[156, 157] und daher hinzugegebenes Wasser an den Kopfgruppen des Dispergators hydratisiert wird.^[155]

Urano et al. untersuchen die Größenverteilung von trockenen AOT-Mizellen in Isooctan als unpolares Lösungsmittel.^[158] Aus Simulationsdaten und -analysen ermittelten die Wissenschaftler ein globales Minimum des chemischen Potentials der AOT-Mizelle bei 60 AOT-Molekülen. Bei dieser Anzahl an AOT-Molekülen pro Mizelle kann der Einschluss eines Isooctan -Moleküls in die Mizelle erfolgen. Diese Erkenntnis liefert eine Erklärung dafür, wie anionische AOT-Moleküle in wasserfreien Medien reverse Mizellen-Strukturen bilden.^[158]

Liegt die Konzentration der AOT-Moleküle unterhalb der k_{mk} (0,225 mM in Cyclohexan), liegen nur wenige Moleküle dissoziiert vor.^[25] Das Massenwirkungsgesetz fordert die Proportionalität zwischen der Konzentration an dissoziierten AOT-Molekülen und der Wurzel aus undissoziierten AOT-Molekülen.^[159] Trotz der geringen Anzahl an Ionen wird die Leitfähigkeit des Mediums durch die entstehenden freien Ladungsträger beeinflusst. Die Leitfähigkeit ist folglich proportional zur Wurzel der Dispergatorkonzentration.^[159]

Oberhalb der k_{mk} führen die bereits diskutierten Mechanismen zu einer Ladungsstabilisierung in unpolaren Lösemitteln (siehe *Ladungsentwicklung in unpolaren Medien*, Seite 37 ff.). So können Ladungen im Kern von inversen AOT-Mizellen stabilisiert werden.^[159] Die Adsorption von AOT kann eine Partikeloberfläche laden.^[160] Eine aktuelle Studie liefert Ergebnisse zur Dynamik der Ladungsentwicklung von inversen AOT-Mizellen.^[161] Abhängig von der angelegten Spannung wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Ab einer kritischen Spannung blieb der Strom trotz weiterer Erhöhung der Spannung konstant. Die Generierung von Ladungsträgern in Form geladener inverser Mizellen ist daher begrenzt. Die Generierung einer geladenen inversen Mizelle erfolgt mit einer Konstanten von $\beta = 2,3 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3/\text{s}$, die Rekombination mit $\alpha = 9,0 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$.^[161] Der Anteil geladener inverser AOT-Mizellen in Dodekan beträgt beispielsweise $1,5 \cdot 10^{-5}$.^[162]

Neueste Untersuchungen zeigen, dass die Entstehung der Oberflächenladung von Polystyrolpartikeln in wässrigen Suspensionen von der AOT-Konzentration abhängt.^[163] Unterhalb der k_{mk} erfolgt die Ladung der Partikel durch AOT-Ionen, oberhalb der k_{mk} durch

AOT-Ionen als auch durch AOT-Micellen. Des Weiteren konnten Cao et al. eine Abhängigkeit des Zeta-Potenzials von der Partikelgröße und -konzentration feststellen.^[163]

1.2.3 Elektrohydrodynamische Effekte

Nach Melcher und Taylor können elektrohydrodynamische Effekte einerseits dem Teil der Strömungslehre, die sich mit Kräften des elektrischen Feldes beschäftigt, andererseits dem Teil der Elektrodynamik, die Auswirkungen bewegter Flüssigkeiten auf das elektrische Feld untersucht, zugeordnet werden.^[164] Die Wissenschaftler stellen fest, dass die Effekte 1969 bereits industriell angewendet wurden, in Diskussionen zu Experimenten jedoch häufig die fehlende Reproduzierbarkeit und die Unzulänglichkeit theoretischer Modelle angemerkt wird. Sind Partikel in einem Lösemittel dispergiert, bilden sich Grenzflächen aus, an denen eine Inkontinuität elektrischer Parameter auftritt, was zu Oberflächenwechselwirkungen führen kann, die die elektrohydrodynamischen Effekte dominieren.^[164] 28 Jahre später fasst Saville alle Flüssigkeitsbewegungen aufgrund eines elektrischen Feldes als elektrohydrodynamische Effekte zusammen.^[165] Die Anwendungen umfassen beispielsweise Jetprinting,^[166] elektrohydrodynamisches Sprühen^[167] und Pumpen^[168, 169] bis hin zur Nachahmung des Gravitationsfeldes der Erde bei Konvektionsexperimenten in Schwerelosigkeit^[170]. Die Geometrie des Konus beim Elektrospinnen kann auf Basis des elektrohydrodynamischen Effekts vorausgesagt werden.^[171] Zur Berechnung des elektrohydrodynamischen Effekts einer leitenden newtonschen Flüssigkeit ist ein Gleichungssystem aus Navier-Stokes-Gleichung, Elektrostatik und Kraft- und Ladungsgleichgewicht nötig.^[171]

Tsukahara et al. beobachteten den elektrohydrodynamischen Effekt an zwei Elektroden aus Metalldrähten, die senkrecht in Ethanol eintauchten.^[172] Beim Anlegen einer Spannung bis zu 5 kV stieg der Ethanol entlang der Oberfläche der Drähte in die Höhe. Besonders deutlich war dies auf der Anodenseite zu beobachten. Die Gruppe fand heraus, dass die Steighöhe neben naheliegenden Einflussgrößen wie der angelegten Spannung auch vom Material der Drähte und von deren Obeflächenrauigkeit des Materials abhängt. Die Erklärung dafür sind die Spitzenwerte, der elektrischen Feldstärke und der Stromdichte in den kleinen Metallspitzen der rauen Oberfläche.^[172]

Vorgänge bei denen eine tangentielle Bewegung einer Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe zu einer geladenen Oberfläche auftritt, fasst die IUPAC als elektrokinetische Phänomene

zusammen.^[2] Dieser Definition schließt sich Wall an und nennt Elektrophorese, Elektroosmose, Strömungspotenzial und Sedimentationspotenzial als bekannte Beispiele.^[173]

Bazant unterscheidet zwischen elektrokinetischen Phänomenen für Flüssigkeits- oder Partikelbewegungen in Elektrolyten mit einer hohen Konzentration an gelösten Ionen und elektrohydrodynamischen Effekten, die elektrokinetische Phänomene in dielektrischen Flüssigkeiten bei niedriger Leitfähigkeit zusammenfassen.^[174]

Elektroosmose und Strömungspotenzial

Die Bewegung einer Flüssigkeit relativ zu einer unbeweglichen, festen Phase als Folge auf ein angelegtes elektrisches Feld, wird als Elektroosmose (EO) bezeichnet.^[31] Die feste Phase kann aus dicht gepackten Partikeln, einer Kapillare, einer Membran oder einem porösen Stopfen bestehen.^[2] An der Oberfläche der festen Phase bildet sich eine elektrische Doppelschicht, bestehend aus der inneren und äußeren Helmholtz-Schicht und der diffusen Schicht aus (siehe *Repulsive interpartikuläre Wechselwirkungen*, Seite 39 ff.). Die Komponente des elektrischen Felds tangential zur Oberfläche wechselwirkt mit den Ionen der diffusen Schicht, wodurch eine Bewegung der Ionen entlang der Oberfläche einsetzt. Die Flüssigkeit, die die Ionen umgibt wird dabei mitbewegt.^[2] Aufgrund der Viskosität der Flüssigkeit wird diese Bewegung auf benachbarte Flüssigkeitsschichten übertragen sodass sich die Flüssigkeit entlang der tangentialen Komponente der Feldlinien des elektrischen Feldes bewegt (siehe Abbildung 8). EO tritt typischerweise bei Kapillarelektrophorese simultan zum elektrophoretischen Transport geladener Teilchen auf, was sich vorteilhaft auf die gewünschte Separation auswirken kann.^[175] Die Geschwindigkeit des elektroosmotischen Flusses über den Querschnitt einer homogen geladenen Kapillare ohne Druckunterschiede zwischen Ein- und Ausgang, v_{eo} , ist durch die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung definiert:^[176, 177]

$$v_{eo} = -\frac{\varepsilon\zeta}{\eta} E_{\parallel} \quad (35)$$

mit der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, ε , der tangentialen Komponente der elektrischen Feldstärke, E_{\parallel} , dem Zeta-Potenzial an der Phasengrenze zwischen mobiler und fester Phase, ζ und der Viskosität der Flüssigkeit, η . Im Bereich der elektrischen Doppelschicht auf der Oberfläche der festen Phase nimmt die Geschwindigkeit des elektroosmotischen

Flusses ab, bis sie an der Grenzfläche zwischen fester und mobiler Phase den Wert null erreicht.^[178]

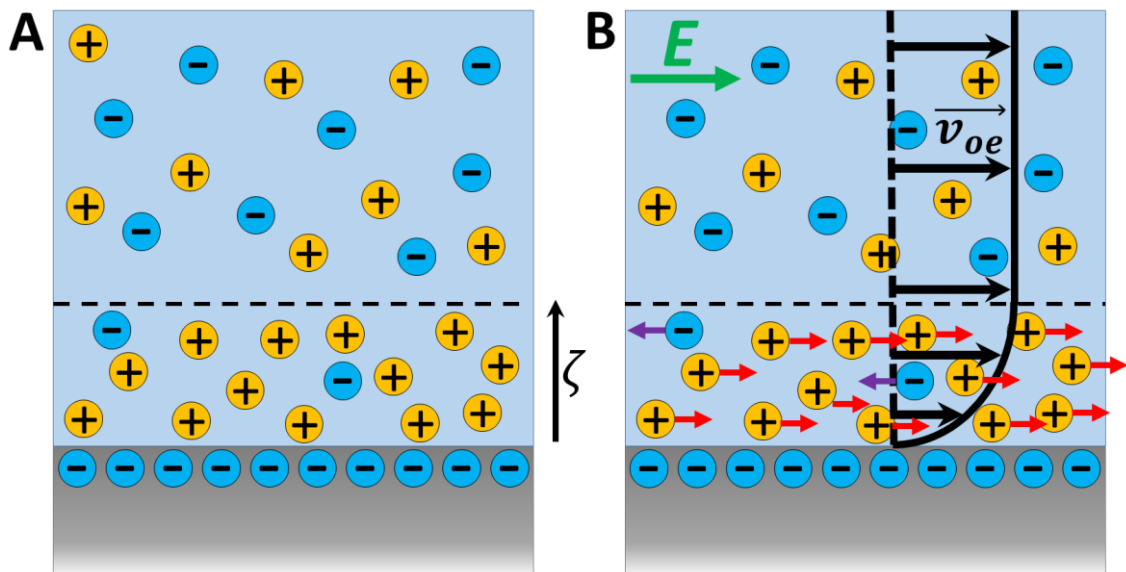


Abbildung 8: **A:** Positiv geladenen Gegen-Ionen lagern sich in der Nähe der negativ geladenen Oberfläche an. Das Potenzial sinkt im Bereich der elektrischen Doppelschicht auf das Zeta-Potenzial ab. **B:** Ein tangential zur Oberfläche verlaufendes elektrisches Feld versetzt die Ionen in Bewegung. Durch den Überschuss an positiven Ionen in der Doppelschicht kommt es zu einer Nettobewegung in Richtung des elektrischen Feldes. Dadurch entsteht eine Gesamtbewegung der Flüssigkeit, der sogenannte elektroosmotische Fluss, mit einer Fließgeschwindigkeit, v_{oe} , außerhalb der Doppelschicht. Abbildung nach [176].

Anwendung findet die EO bei der Entfernung von Verunreinigungen und Schadstoffen, wie beispielsweise Schwermetalle, aus Erden^[179–181] sowie der Entwässerung von Böden,^[182] kolloidalen Suspensionen,^[183] Schlämmen,^[184] darunter auch Klärschlamm,^[185, 186] und Beton^[187]. Aufgrund der Möglichkeit eine Flüssigkeit zu transportieren, basieren Pumpen für Mikrofluidik^[188–191] und Lab-on-a-chip-Systeme^[192–194] auf EO. In der Analytik kommt EO bei der hochauflösenden Trennung von Analyten,^[195, 196] insbesondere bei der Kapillarelektrophorese^[197–200] und Flüssigchromatographie,^[201] zur Anwendung.

Der entgegengesetzte Vorgang, bei dem eine Flüssigkeit durch enge Kapillaren gepresst wird, lässt ein sogenanntes Strömungspotenzial entstehen.^[202] Aufgrund der Doppelschicht an den Wänden der Kapillare wird ein Überschuss an gleichgeladenen Ionen von der Flüssigkeit transportiert, wodurch eine Potentialdifferenz zwischen Anfang und Ende der Kapillare entsteht.

Ladungsinduzierte Elektrosmose

Um ein metallisches Partikel in einem äußeren elektrischen Feld lagern sich, nach der Polarisierung des Partikels im Feld, entgegengesetzt geladene Ionen an. Auf sie wirkt das elektrische Feld ebenfalls, sodass ein Sog von den Polen des Partikels in Richtung Partikel-Äquator entsteht. Am Äquator treffen die Flüssigkeitsströme der beiden Pole aufeinander und strömen seitlich vom Partikel in alle Richtungen weg (siehe Abbildung 9). Diese spezielle Form der Elektrosmose bezeichnet Bazant als ladungsinduzierte Elektrosmose.^[174]

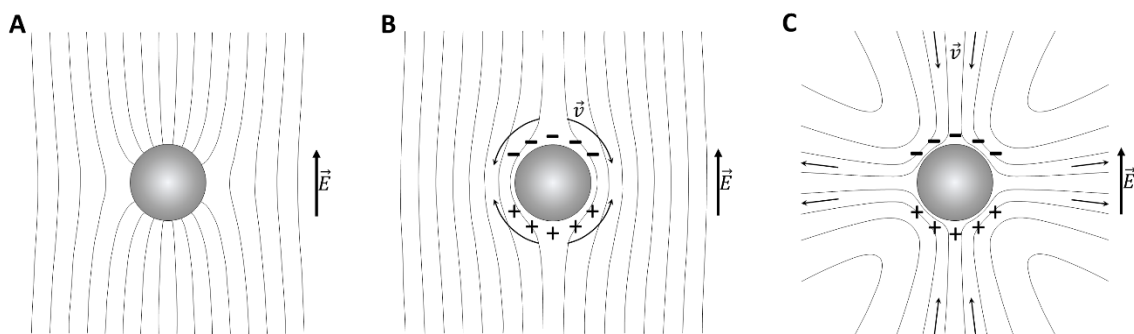


Abbildung 9: Entstehung der ladungsinduzierten Elektrosmose um einen gleichmäßig polarisierbaren metallischen Partikel. **A:** Das äußere elektrische Feld polarisiert den Partikel entsprechend des elektrischen Feldes. **B:** Die Gegen-Ionen des im umgebenden Medium lagern sich um die Oberfläche des Partikels herum an und werden entsprechend des elektrischen Feldes bewegt. **C:** Die beiden Strömungen der Ionen treffen aufeinander und werden äquatorial zu den beiden Seiten des Partikels abgelenkt. Abbildung nach [203].

Bei einem Januspartikel, dessen eine Hälfte polarisierbar ist, die andere jedoch nicht, tritt der beschriebene äquatoriale Flüssigkeitsstrom nur auf einer Seite des Partikels auf. Dadurch bewegt sich der Partikel zur anderen Richtung, was als ladungsinduzierte Elektrophorese bezeichnet wird.^[204–206]

1.2.4 Bewegung suspendierter Partikeln im elektrischen Feld

Bewegungen sind immer relativ zueinander zu betrachten. Besitzt ein suspendierter Partikel eine Oberflächenladung oder ist polarisierbar, können in einem elektrischen Feld unter bestimmten Bedingungen Kräfte auftreten, die direkt auf den Partikel wirken. Die daraus resultierenden Bewegungen werden im Folgenden erläutert.

Dielektrophorese

Für die Dielektrophorese benötigt ein Partikel – im Gegensatz zur Elektrophorese – keine permanente Ladung, sondern muss lediglich einen (induzierbaren) Dipol besitzen. Befindet

sich ein polarisierbarer Partikel in einem inhomogenen elektrischen Feld ($\nabla E \neq 0$) so wird er abhängig vom Clausius-Mossotti-Faktor, f_{CM} , (siehe Gleichung (36)) in Richtung höherer Feldstärke (positive Dielektrophorese für $f_{CM} > 0$) oder niedrigerer Feldstärke (negative Dielektrophorese für $f_{CM} < 0$) bewegt.^[207] Der Clausius-Mossotti-Faktor ist definiert als:

$$f_{CM} = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*} \quad (36)$$

mit der komplexen Dielektrizitätskonstante des Mediums, ϵ_m^* und der komplexen Dielektrizitätskonstanten des Partikels, ϵ_p^* . Ist die Polarisierbarkeit, also die Dielektrizitätskonstante, des Partikels höher als die des Mediums, so ist $f_{CM} > 0$, ist sie kleiner gilt $f_{CM} < 0$. Der Realteil von f_{CM} kann Werte zwischen -0,5 und +1 annehmen.^[88] Was dies für die Bewegungsrichtung des Partikels bedeutet, veranschaulicht Abbildung 10:

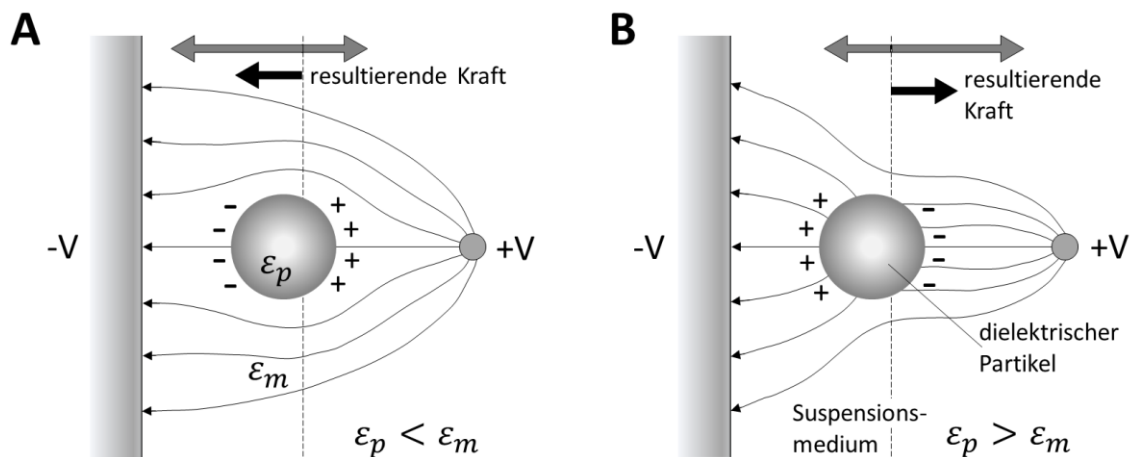


Abbildung 10: Negative und positive Dielektrophorese eines dielektrischen Partikels in einem Suspensionsmedium. **A:** Ist die Dielektrizitätskonstante des Partikels, ϵ_p , kleiner als die Dielektrizitätskonstante des Mediums, ϵ_m , wird er in Bereiche mit geringerer Feldliniendichte bewegt (negative Dielektrophorese). **B:** Ist die Dielektrizitätskonstante des Partikels größer als die Dielektrizitätskonstante des Mediums, wird er in Bereiche mit größerer Feldliniendichte bewegt (positive Dielektrophorese). Abbildung nach [208].

Ein weiterer Unterschied zur elektrophoretischen Bewegung ist die Richtungsunabhängigkeit der dielektrischen Bewegung von der Richtung des elektrischen Feldes. So bewegen sich die Partikel in AC-Feldern kontinuierlich in eine Richtung, da für die (zeitgemittelte) dielektrophoretische Kraft, F_{DEP} , nur der Betrag des Feldes entscheidend ist, wie Gleichung (37) zeigt:^[208]

$$F_{DEP} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \text{Re}(f_{CM}) \cdot \nabla |E|^2 \quad (37)$$

mit dem Realteil des Clausius-Mossotti-Faktors, $\text{Re}(f_{CM})$ und dem Partikelradius, a . Die beiden Richtungen, in die ein Partikel bei der Dielektrophorese in einem inhomogenen elektrischen Feld bewegt werden kann, sind in Abbildung 10 dargestellt.

Zwischen zwei Partikeln, die einem Feld ausgesetzt sind, können durch Polarisation der Partikel induzierte Dipolwechselwirkungen auftreten. Ist die gedachte Verbindungslinie zwischen den Partikeln parallel bzw. senkrecht zum elektrischen Feld, sind die Wechselwirkungen attraktiv bzw. repulsiv.^[31]

Wie wichtig die Dielektrophorese für Anwendung und Forschung ist, zeigt Pethig in seinem Review-Artikel anhand der Entwicklung der Anzahl der Publikationen zu diesem Thema deren Zahl von 50 im Jahr 2000 auf 400 im Jahr 2016 gestiegen war.^[209] Anwendung findet die DEP im Bereich der Biotechnologie beispielsweise bei der Detektion von Bakterien^[210, 211] oder Viren^[212] sowie DNA-*trapping*^[213]. Anwendung außerhalb der Biologie ist das Abscheiden und Separation von CNTs anhand ihrer elektrischen Eigenschaften,^[214] das Manipulieren und Trappen von Silica-Mikropartikeln^[215] und die Verbesserung der Membranhaltbarkeit bei Öl-Wasser-Mikrofiltration^[216].

Elektrophorese

Im Vergleich zu anderen nasschemischen Nanostrukturierungsverfahren ist die Dauer des Beschichtungszyklus bei der elektrophoretischen Abscheidung deutlich kürzer. Dadurch können Filme aus Nanopartikeln schneller und – aufgrund des elektrischen Feldes – kontrollierter abgeschieden werden. Die Größe der zu beschichtenden Oberfläche ist beliebig und reicht von nanoskaligen Elektroden bis hin zu Automobilkarosserien. Die Eigenschaften der Abscheidung können durch Variation der Prozessparameter gezielt eingestellt werden.^[31]

Die Wanderungsgeschwindigkeit, v_{EP} , geladener Teilchen in einem Medium im elektrischen Feld, E , kann allgemein über folgenden Zusammenhang ausgedrückt werden:^[77]

$$v_{EP} = \mu E \quad (38)$$

Nach IUPAC-Definition ist die elektrophoretische Mobilität, μ , für die Bewegung in Richtung der negativen Elektrode als positiv definiert.^[2] Wird ein geladenes Teilchen in einem Medium suspendiert, bildet sich eine Ionenwolke mit entgegengesetzter Ladung um das Teilchen herum aus. Die Ausdehnung der Ionenwolke wird als Debye-Länge, κ^{-1} , bezeichnet und durch die Ionenstärke, also die Konzentration und Wertigkeit von Ionen, im Medium bestimmt. Daher ist die Debye-Länge ausschließlich durch Suspensionseigenschaften und weder durch Oberflächenladung noch –potenzial bedingt. Bei hoher Ionenstärke ist die Debye-Länge klein, das heißt, dass die Ladung des Partikels lokal abgeschirmt ist. Dieser Fall wird von Smoluchowski mit einer elektrophoretischen Mobilität von

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (39)$$

mit dem Zeta-Potenzial, ζ , und der Viskosität des Mediums, η , beschrieben.^[217] Bei niedriger Ionenstärke ist die Debye-Länge groß und der Abfall des Potenzials eines geladenen Partikels reicht weit ins Medium hinein. Ionen werden auch in einiger Entfernung zur Partikeloberfläche bei der Partikelbewegung mitgezogen, sodass der Partikel und seine Ionenhülle insgesamt größer erscheinen. Aufgrund der dadurch erhöhten Stokes-Reibung wird die elektrophoretische Mobilität von Hückel um den Faktor $\frac{2}{3}$ kleiner angegeben:^[218]

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (40)$$

Um die beiden Theorien zu vereinen, führt Henry die sogenannte Henry-Funktion, $f(\kappa a)$, ein:^[219]

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} f(\kappa a) \quad (41)$$

Abhängig vom Produkt des Teilchenradius und dem reziproken Wert der Debye-Länge ergibt sich ein Wert für $f(\kappa a)$ zwischen 1 (für $\kappa a \ll 1$) und $\frac{3}{2}$ (für $\kappa a \gg 1$).

Der Wert der Henry-Funktion für kann für verschiedene Produkte κa mit Hilfe der Näherung nach Swan ermittelt werden:^[220]

$$f(\kappa a) = \frac{16 + 18(\kappa a) + 3(\kappa a)^2}{16 + 18(\kappa a) + 2(\kappa a)^2} \quad (42)$$

Die auf diese Weise ermittelten Werte für die Henry-Funktion sind in Abbildung 11 grafisch dargestellt. Die Ionenstärke geht als Parameter in den Wert von κ ein. Es werden die Werte der Henry-Funktion für Ionenstärken von 1-1000 mM in Kombination mit Partikelradien von 1-1000 nm dargestellt.

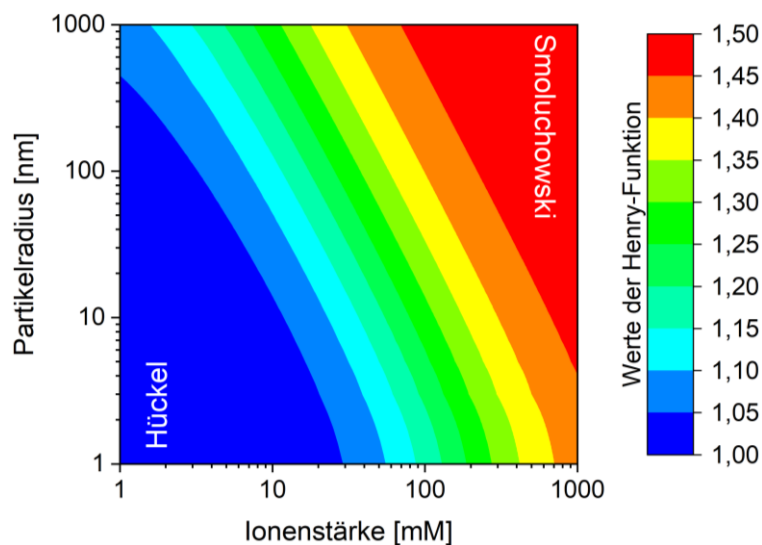


Abbildung 11: Contour-Plot der Henry-Funktion auf Basis der Näherung von Swan (Gleichung (42)) für einen Partikelradius von 1 – 1000 nm (logarithmisch aufgetragen) und einer Ionenstärke der Suspension von 1 – 1000 mM (logarithmisch aufgetragen). Für kleine Partikel gilt bei geringer Ionenstärke das Hückel-Regime (dunkelblauer Bereich). Für große Partikel gilt bei hoher Ionenstärke das Smoluchowski-Regime (roter Bereich). Die Farbskala am rechten Rand zeigt die entsprechenden Werte für die Henry-Funktion an.

Trotz der Unterscheidung sind Elektrophorese und Elektroosmose (EO) verwandte elektrokinetische Effekte.^[195] Ist ein geladenes Partikel in einem Elektrolyt dispergiert, so schirmen die Gegenionen, die sich um das Partikel herum anlagern (siehe *Repulsive interpartikuläre Wechselwirkungen*, Seite 39 ff.), dessen Ladung ab, sodass keine elektrostatische Kraft auf das nach außen hin elektrisch neutrale Partikel wirkt.^[174] Bazant beschreibt einen elektroosmotischen Fluss der Flüssigkeitsschicht mit hoher Gegenionenkonzentration entlang der Partikeloberfläche. Dadurch erhöht sich lokal der Druck der Flüssigkeit in Richtung des elektroosmotischen Flusses und verringert sich entgegengesetzt zu ihr. Um diesen Druckunterschied auszugleichen, bewegt sich das geladene

Partikel nun in Richtung des niedrigeren Drucks, also entgegen des elektroosmotischen Flusses.^[174] Das Partikel wird vom Medium sozusagen durch EO angeschoben und nicht, wie es scheint, aufgrund seiner Ladung und der daraus resultierenden elektrostatischen Kräfte.

1.2.5 Abscheidung suspendierter Partikel auf Oberflächen

Der zweite wichtige Prozess der EPD ist die Abscheidung, also die Koagulation der Partikel zu einer dichten Masse. Nach Tassel ist die EPD ein Formgebungsprozess, bei dem aus einem, in Lösung dispergierten Pulver, Partikel mit Hilfe eines elektrischen Feldes zu einer gewünschten Anordnung an einer Elektrodenoberfläche bewegt werden.^[221] In dieser Form wurde EPD erstmals 1927 von Harsanyi zur Abscheidung von Thorium(IV)-oxid und Wolfram auf einer Platinelektrode angewandt.^[222]

Bei Annäherung zweier gleichgeladener Partikel mit elektrischer Doppelschicht, kommt es jedoch zu einer Überlappung der beiden Doppelschichten und zu einer repulsiven Wechselwirkung, die eine weitere Annäherung der Partikel verhindern müsste.^[113] Für den Mechanismus der Anlagerung der Partikel an einem bestimmten Ort gibt es mehrere Vorschläge von verschiedenen Arbeitsgruppen: Der erste Ansatz von Hamaker und Verwey, beschreibt eine Flockung der Partikel, die aufgrund der Ansammlung und Verdichtung der Partikel zustande kommt. Durch das elektrische Feld werden die Partikel zum Abscheideort bewegt, wo eine immer größere Partikeldichte entsteht. Dabei pressen die neuankommenden Partikel die bereits vorhandenen Partikel so fest aneinander, dass die Energiebarriere zwischen ihnen überwunden wird und es zu einer Agglomeration kommt.^[123, 223] Dieser Vorschlag basiert auf der Beobachtung, dass auch elektrosterisch stabilisierte Suspensionen, die über lange Zeit in Ruhe stehen gelassen werden, aufgrund des Gravitationsfeldes der Erde ein Sediment ausbilden. Dieser Mechanismus erklärt auch, weshalb die Abscheidungen nicht zwangsläufig direkt auf die Elektrode stattfinden muss, sondern beispielsweise auch auf einer semipermeablen Membran, die sich vor der Elektrode befindet.

Die Entladung der Partikel bei Kontakt mit der Elektrodenoberfläche oder einer bereits vorhandenen Abscheidung ist eine naheliegende Theorie von Grillon.^[224] Sie beschreibt die initiale Anlagerung der ersten Schicht und gilt für stark verdünnte Suspensionen, bei denen die Ladung der Partikel durch Salzzugabe eingestellt werden kann. Bei langen Abscheidezeiten

mit dicken Depositionen oder bei Abscheidungen auf semipermeablen Membranen ist dieser Mechanismus als Erklärung fraglich.

Da sich neben den Partikeln auch andere geladene Teilchen und Ionen in der Suspension befinden, die ebenfalls den elektrostatischen Kräften des Feldes unterliegen, kommt es mit der Zeit zu einer lokalen Erhöhung der Ionenkonzentration im Bereich der Elektroden. Dies führt nach Koelmans^[225] dazu, dass die Debye-Länge und damit das Zeta-Potenzial der Partikel abnimmt, wodurch die Energiebarriere zwischen ihnen überwunden werden kann und es zur Agglomeration kommt (siehe *DLVO-Theorie*, Seite 46 ff.). Die lokale Erhöhung der Ionenkonzentration ist besonders in wässrigem Medium plausibel.

Der vierte Mechanismus beschreibt eine Verzerrung und Ausdünnung der elektrochemischen Doppelschicht des Partikels, der Lyosphere, und eine damit einhergehende Agglomeration (siehe Abbildung 12). Sarkar und Nicholson betrachten einen positiv geladenen Partikel, der sich im elektrischen Feld entlang der Feldlinien zur Kathode bewegt.^[222] Dabei verzerrt sich die umgebende Hülle aus negativ geladenen Ionen aufgrund des elektrischen Feldes und aufgrund von Flüssigkeitsströmungen, sodass sie sich in Bewegungsrichtung vor dem Partikel ausdünnert und dahinter verdickt. Die Kationen in der Suspension bewegen sich ebenfalls Richtung Kathode und bilden Kationen-Anionen-Paare mit den angereicherten Anionen hinter dem Partikel und dünnen so den hinteren Teil der Lyosphere aus. Ein angelagerter Partikel besitzt dadurch bereits eine dünnere hintere Lyosphere. Trifft ein weiterer Partikel aus der Suspension auf den angelagerten Partikel, so treffen zwei dünne Lyospheren aufeinander und erlauben den beiden Partikeln sich so weit zu nähern, dass die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte die repulsiven elektrostatischen Kräfte überwiegen und es zur Agglomeration kommt.

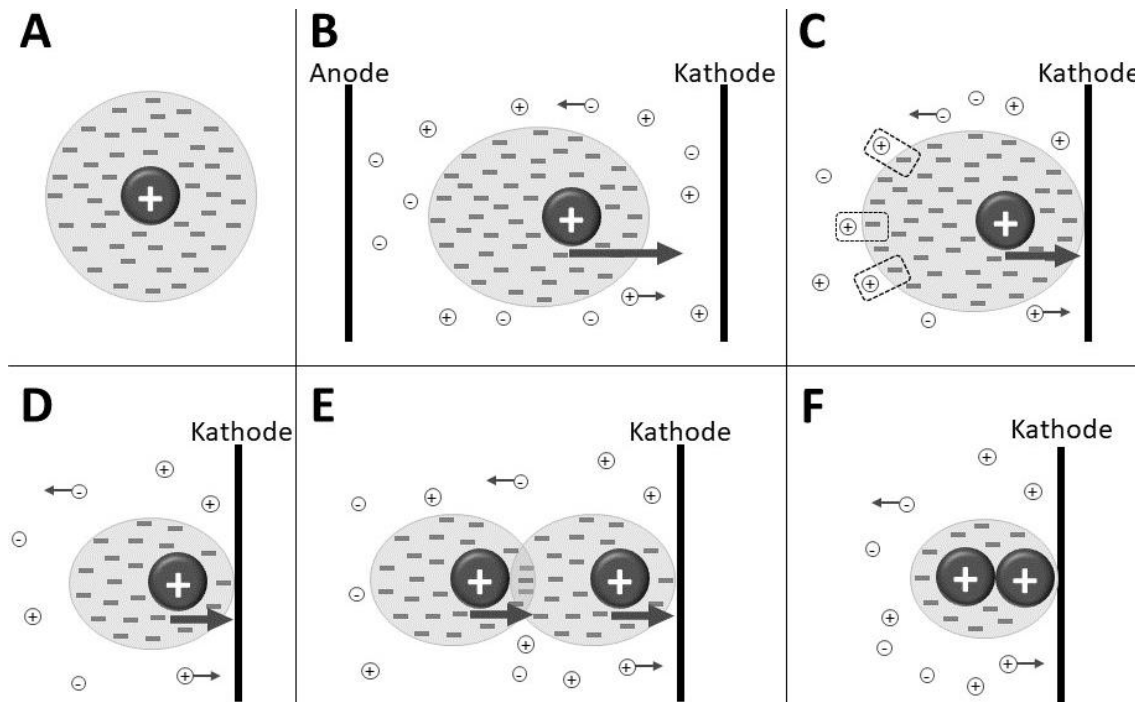


Abbildung 12: Abscheidung eines Partikels nach Sarkar und Nicholson **A:** Der Partikel mit der umgebenden Hülle aus Gegenionen. **B:** Deformation und Ausdünnung der Lyosphere während der Partikelbewegung in Richtung Kathode in einem elektrischen Feld. **C:** Paarbildung der Kationen der Suspension mit den Anionen im hinteren Teil der Lyosphere und dadurch Ausdünnung der Lyosphere. **D:** Abgeschiedener Partikel mit ausgedünnter Lyosphere **E:** Ein zweiter Partikel trifft mit seiner dünnen Lyosphere im vorderen Bereich auf den bereits an der Kathode abgeschiedenen Partikel. **F:** Aufgrund der dünnen Lyospheren beider Partikel kommt es zur Agglomeration und zur Abscheidung des zweiten Partikels. Abbildung nach [222].

Welcher der vorgeschlagenen Mechanismen letztendlich Gültigkeit besitzt ist nicht abschließend geklärt.

2 EXPERIMENTALTEIL

2.1 Ausgangsmaterialien

2.1.1 Partikel

Die für die Untersuchungen verwendeten Partikel aus unterschiedlichen Materialien von verschiedenen Herstellern sind in Tabelle 2 aufgelistet. Der d_{50} -Wert gibt Hinweise auf die Partikelgrößenverteilung. 50% der Partikel weisen einen kleineren Durchmesser als der angegebene d_{50} -Wert auf, die anderen 50% einen größeren Durchmesser. Die Reinheit der Aluminiumoxidpartikel wird von Almatis mit 99,8% und von Taimicron mit 99,99% angegeben. Die Zirconiumoxidpartikel sind mit 5,4 Gew.-% Yttriumoxid stabilisiert (entspricht 3 mol-%) und enthalten 0,25 Gew.-% Aluminiumoxid. Damit bestehen sie zu 94,3% aus Zirconiumoxid.

Tabelle 2: Verwendete Partikel mit zugehöriger Herstellerbezeichnung, Partikelmaterial, Herstellerangabe bezüglich Reinheit und d_{50} -Wert und Bezeichnung der Partikel im Folgenden. Die Zirconium(IV)-oxid-Partikel sind mit 5,4 Gew.-% Yttrium(III)-oxid stabilisiert und enthalten 0,25 Gew.-% Aluminium(III)-oxid.

Bezeichnung (Hersteller)	Partikelmaterial	Reinheit	d_{50} [nm]	Bezeichnung
TM-DAR (Taimicron)	Aluminium(III)-oxid	99,99%	100	Alox ₁₀₀
A 16 SG (Almatis)		99,8%	500	Alox ₅₀₀
CT 1200 SG (Almatis)		99,8%	1300	Alox ₁₃₀₀
CY3Z-MA (Saint Gobain)	Zirconium(IV)-oxid	94,3%	200	ZiROX ₂₀₀

Die Partikel wurden ohne weitere Aufreinigung in einem Exsikkator über einer gesättigten wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 43% gelagert.^[226]

2.1.2 Oberflächenmodulatoren

Die verwendeten Dispergatoren sowie der Fluoreszenzfarbstoff zur Beschichtung der Partikel wurden alle von Sigma Aldrich bezogen. Angaben über Herstellerbezeichnung, CAS-Nr. Reinheit, Molmasse und die Bezeichnung im Folgenden sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Übersicht über die verwendeten Dispergatoren von Sigma Aldrich mit Angaben zum Hersteller, der CAS-Nr., ihrer Reinheit, ihrer gewichtsmittleren Molmasse und ihrer Bezeichnung im Folgenden. Die Bezeichnungen FITC, AOT und PEI sind geläufige Bezeichnungen, die ebenso in der Literatur verwendet werden.

Hersteller-bezeichnung	CAS-Nr.	Reinheit	(gewichtsmittlere) Molmasse [g/mol]	Bezeichnung
1,3-dimethyl-butoxycarbonyl sulfosuccinat Natriumsalzlösung	3006-15-3	80% in H ₂ O	388,45	AMT
Dicyclohexyl sulfosuccinat Natriumsalz	23386-52-9	≥98,0% (TLC)	384,42	ACT
Fluoresceinisothiocyanat Isomer I	3326-32-7	≥90 % (HPLC)	389,38	FITC
Natrium bis-2-ethylhexyl sulfosuccinat	577-11-7	≥97%	444,56	AOT
Polyethylenimin, verzweigt	9002-98-6	≥99% (≤1% H ₂ O)	25000 (LS) 10000 (GPC)	PEI

1,3-dimethyl-butoxycarbonyl sulfosuccinat Natriumsalzlösung wurde vor Verwendung durch Lyophilisation getrocknet, alle anderen Dispergatoren wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

2.1.3 Lösemittel und Suspensionsmedien

Das verwendete Millipore-Wasser (CAS-Nr.: 7732-18-5), welches im Folgenden als Reinstwasser bezeichnet wird, wurde aus einer Millipore-Anlage vom Typ MicroPure UV/UF (Thermo Fischer Scientific, USA) entnommen und wies bei Entnahme eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma = 0,056 \mu\text{S}/\text{cm}$ auf.

Der verwendete Absolut-Ethanol (CAS-Nr.: 64-17-5) mit einer Reinheit von ≥99,8% (GC) wurde von Sigma Aldrich bezogen.

Das verwendete Cyclohexan wurde von Alfa Aesar (CAS-Nr.: 110-82-7) mit einer Reinheit von 99% (HPLC grade) bezogen.

2.2 Partikelbeschichtung

Die Beschichtung der Partikel dient der Stabilisierung der Partikel in der Suspension. Suspensionsmedium und Dispergator werden aufeinander abgestimmt. Durch die Beschichtung der Oberfläche mit Polyelektrolyten wird neben der Stabilisierung auch eine Ladung der Partikeloberfläche erreicht, die für die Bewegung im elektrischen Feld notwendig ist.

Es stellte sich heraus, dass die Alox₁₀₀-Partikel für eine Untersuchung im optischen Mikroskop aufgrund ihrer Größe ungeeignet sind, da ihr Durchmesser von 200 nm im Bereich der Auflösungsgrenze für optische Mikroskope liegt (Abbe-Limit^[227]). Es mussten daher Wege gefunden werden, um dieses Problem zu umgehen. Eine Lösung sah vor, die kleinen Partikel mit einem Fluoreszenz-Farbstoff zu beschichten und unter einem Fluoreszenz-Mikroskop zu betrachten. Für selbstleuchtende Körper gilt das Rayleigh-Kriterium^[71], wonach sich die Auflösungsgrenze im Vergleich zur optischen Mikroskopie nach unten verschiebt, sodass die Partikel als kleine leuchtende Punkte sichtbar werden. Ein anderer Lösungsweg war die Verwendung größerer Aluminiumoxidpartikel.

2.2.1 Beschichtung von Alox₁₀₀ mit PEI in Ethanol

Für die Beschichtung von Alox₁₀₀-Partikeln mit PEI wurden zunächst 0,0747 g PEI in 29,8128 g Ethanol gelöst, wodurch eine Stammlösung mit einer Konzentration von $c_{SL} = 0,25$ Gew.-% entstand. Anschließend wurden definierte Massen der Stammlösung auf einer Präzisionswaage PLJ 1200-3A (Kern, Deutschland) in 50 mL Zentrifugenröhrchen gefüllt und mit Ethanol auf eine Gesamtmasse von 10 g verdünnt. Die exakten Einwaagen und die, aus der Verdünnung resultierenden Beschichtungskonzentrationen, sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Übersicht über die Einwaagen der Proben und die daraus resultierenden Beschichtungskonzentrationen zur Beschichtung von Alox₁₀₀-Partikeln mit PEI.

Masse Stammlösung [g]	Masse Alox ₁₀₀ [g]	Beschichtungskonzentration bezogen auf Alox ₁₀₀ [Gew.-%]
10,003	0,527	4,74
4,999	0,526	2,38
3,330	0,526	1,58
1,670	0,526	0,79
1,252	0,530	0,59
0,910	0,527	0,43
0,628	0,526	0,30
0,388	0,526	0,18
0,200	0,526	0,10
0,102	0,525	0,05
0,000	0,528	0,00

Die Suspensionen wurden für 40 Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurden die Zentrifugenröhrchen mit Aluminiumfolie lichtdicht umwickelt und die Suspension für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Zentrifugenröhrchen bei 5000 Umdrehungen pro Minute 30 Minuten lang in einer Universal 320-Zentrifuge (Hettich, Schweiz) zentrifugiert. Danach wurde die überstehende Beschichtungslösung dekantiert, wobei die beschichteten Partikel als Pellet am Boden des Zentrifugenröhrchens zurück blieben. Die Notwendigkeit des Waschens der Partikel wurde von Hatton et al. betont.^[228] Das Pellet wurde in 15 mL Ethanol bei 5 Minuten im Ultraschallbad dispergiert und anschließend erneut zentrifugiert. Dieser Waschschrift wurde dreimal wiederholt, um nichtadsorbierte Dispergator-Moleküle zu entfernen. Die PEI-beschichteten Alox₁₀₀-Partikel wurden bei 40 °C im Ofen für 40 Stunden getrocknet. Das getrocknete Pellet wurde mit dem Mörser zerkleinert und die Partikel wurden lichtgeschützt gelagert.

2.2.2 Beschichtung von Alox₁₀₀ mit FITC in Ethanol

Herr Jonas Schmitt beschäftigte sich unter meiner Aufsicht im Rahmen seiner Bachelorarbeit vom 22.06.2015 bis zum 17.08.2015 mit der Beschichtung von PEI-beschichteten Alox₁₀₀-

Partikel mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC) bei verschiedenen Beschichtungskonzentrationen. Für die Herstellung der verschiedenen Beschichtungskonzentrationen wurden 10 mg FITC in 10 mL Ethanol gelöst, sodass eine Stammlösung mit einer Konzentration von 1 mg/mL erhalten wurde. Alle Volumina der Stammlösung wurden mit Eppendorf-Pipetten in 50 mL Zentrifugenröhrchen gefüllt und auf 10 mL Beschichtungsvolumen aufgefüllt. Die Zusammensetzung der Beschichtungssuspensionen ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Übersicht über die Volumina und Einwaagen für die Beschichtung der PEI-beschichteten Alox₁₀₀-Partikel mit FITC. Es sind die angestrebten Beschichtungskonzentrationen angegeben.

Volumen Stammlösung [mL] (\cong Masse an FITC [mg])	Einwaage PEI-Alox ₁₀₀ [mg]	Beschichtungskonzentration bezogen auf PEI-Alox ₁₀₀ [Gew.-%]
5,00	99,7	5,02
1,00	99,5	1,01
0,20	99,9	0,20
0,15	99,7	0,15
0,10	100,7	0,10
0,05	100,5	0,05

Die Suspensionen wurden für 40 Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurden die Zentrifugenröhrchen mit Aluminiumfolie umwickelt und die Suspension für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufreinigung der Partikel wurde analog zur PEI-Beschichtung mit Ethanol durchgeführt. Am Ende des letzten Waschschrattes der Aufreinigung wurden die Partikel nicht getrocknet, sondern als Suspension im Kühlschrank gelagert.

Mithilfe eines optischen Fluoreszenz-Mikroskops führte Herr Schmitt mit FITC-PEI-Alox₁₀₀-Partikeln Untersuchungen zur Partikelbewegung im elektrischen Feld durch. Es deutete sich eine Abhängigkeit der Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel von der elektrischen Feldstärke an. Da diese Untersuchungen den Grundstein für die vorliegende Arbeit bilden, sollen sie nicht unerwähnt bleiben. Für die Untersuchungsergebnisse wird auf Herrn Schmitts Bachelor-Arbeit mit dem Titel „Analyse des elektrophoretischen Verhaltens von Aluminiumoxidpartikeln am Fluoreszenzmikroskop“ verwiesen.

2.2.3 Beschichtung von Alo_{x500} mit PEI in Ethanol

Herr Andreas Hock beschäftigte sich unter meiner Aufsicht im Rahmen seiner Projektarbeit vom 09.11.2015 bis zum 04.12.2015 mit der Beschichtung von Alo_{x500} Partikel mit PEI. Für die erste Verdünnungsreihe wurden 0,20 g PEI in 100 mL Ethanol gelöst, sodass eine Stammlösung mit einer Konzentration von 2 mg/mL resultierte. 50 mL dieser Stammlösung wurden per Vollpipette ($\pm 0,05$ mL) in einen 100 mL-Maßkolben ($\pm 0,1$ mL) pipettiert und auf 100 mL mit Ethanol aufgefüllt. Durch zwei weitere Verdünnungsschritte entstanden so Stammlösungen mit Konzentrationen von 1 mg/mL, 0,5 mg/mL und 0,25 mg/mL. Des Weiteren wurden 0,15 g PEI in 100 mL Ethanol gelöst, sodass eine Stammlösung mit einer Konzentration von 1,5 mg/mL erhalten wurde. Für die zweite Verdünnungsreihe wurden 0,02 g PEI in 100 mL Ethanol gelöst, sodass eine Stammlösung mit einer Konzentration von 0,2 mg/mL erhalten wurde. Diese Stammlösung wurde nach dem beschriebenen Verfahren zweimal im Verhältnis 1:1 verdünnt. Des Weiteren wurden 0,015 g PEI in 100 mL Ethanol gelöst, sodass eine Stammlösung mit einer Konzentration von 0,15 mg/mL erhalten wurde. Für die dritte Verdünnungsreihe wurden 0,005 g PEI in 100 mL Ethanol gelöst, sodass eine Stammlösung mit einer Konzentration von 0,05 mg/mL erhalten wurde. Diese Stammlösung wurde nach dem beschriebenen Verfahren zunächst im Verhältnis 1:1 verdünnt. Die resultierende Lösung wurde 1:4 und das Resultat daraus nochmals 1:1 verdünnt. Durch dieses Verfahren konnten selbst geringe PEI-Konzentrationen in den Beschichtungslösungen erzielt werden, die durch Abwiegen des PEIs nur mit großem Fehler oder gar nicht möglich gewesen wären. Alle Stammlösungen, die Verdünnungen sowie die sich daraus ergebenden Beschichtungskonzentrationen bezogen auf Alo_{x500}-Partikel sind in Tabelle 6 dargestellt. Von den jeweiligen Stammlösungen wurden jeweils 10 mL mit einer Vollpipette ($\pm 0,02$ mL) zur Beschichtung zu den Partikeln in die Zentrifugenröhrchen pipettiert. Die nominellen PEI-Beschichtungskonzentrationen für je 0,5 g Alo_{x500}-Partikel pro Zentrifugenröhrchen sind ebenfalls in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Konzentrationen der Stammlösungen und Angabe der jeweiligen Verdünnungsschritte sowie die daraus resultierenden Konzentrationen der Beschichtungslösungen von der jeweils 10 mL zur Beschichtung der AloX₅₀₀-Partikel verwendet wurden. Aus der Masse von 0,5 g AloX₅₀₀-Partikel pro Zentrifugenröhrchen ergibt sich die nominelle Beschichtungskonzentration an PEI bezogen auf AloX₅₀₀-Partikel in Gew.-%. Die Anzahl der angegebenen Nachkommastellen entspricht nicht der vermuteten Genauigkeit der Methode, sondern spiegelt die Probenbezeichnungen wider.

Konzentration Stammlösung [mg/mL]	Verdünnung	Konzentration PEI Beschichtungslösung [mg/mL]	Beschichtungskonzentration bezogen auf 0,5 g AloX ₅₀₀ [Gew.-%]
2,0	/	2,0	4,0
	1:1	1,0	2,0
	1:1	0,5	1,0
	1:1	0,25	0,5
1,5	/	1,5	3,0
0,2	/	0,20	0,4
	1:1	0,10	0,2
	1:1	0,05	0,1
0,15	/	0,15	0,3
0,05	1:1	0,025	0,05
	1:4	0,005	0,01
	1:1	0,0025	0,005

Der Vorgang der Beschichtung, der Aufreinigung, des Waschens, des Trocknens und des Aufbewahrens der AloX₅₀₀-Partikel verläuft wie für die AloX₁₀₀-Partikel beschrieben.

In einer eigenen Untersuchung wurde die Trocknung der Partikel durch Lyophilisation untersucht. Anstelle von Ethanol wurde dazu Reinstwasser sowohl bei der Beschichtung der Partikel als auch beim Waschen verwendet. Die übrigen Parameter für den Beschichtungs- und Waschprozess blieben identisch. Basierend auf den Ergebnissen von Herrn Hock wurden 2 g AloX₅₀₀-Partikel mit einer Beschichtungslösung aus 0,1 g PEI in 15 mL Reinstwasser beschichtet, was einer Beschichtungskonzentration von 5 Gew.-% PEI entspricht. Die Trocknung erfolgte durch Lyophilisation in einer Lyophylle VaCo 2 (Zirbus, Deutschland), wodurch die getrockneten Partikel als feines Pulver vorlagen, welche abschließend lichtgeschützt gelagert wurden.

2.2.4 Beschichtung von Alox₅₀₀ und Zirox₂₀₀ mit AOT, AMT und ACT in Wasser

Für die Beschichtung von 2 g Alox₅₀₀-Partikeln wurden 0,4 g AOT in 15 mL Reinstwasser gelöst, was einer Beschichtungskonzentration von 20 Gew.-% bezogen auf die Masse an Alox₅₀₀-Partikeln entspricht. Nach 20 Minuten im Ultraschallbad wurde die Suspension für 20 Stunden gerührt. Anschließend wurden durch Zentrifugation mit Universal 320-Zentrifuge (Hettich, Schweiz) bei einer Drehzahl von 5000 min⁻¹ für 30 Minuten die Partikel von der Suspensionslösung getrennt und anschließend in drei Waschschrritten mit je 15 mL Reinstwasser gewaschen. Die Partikel wurden in einer Lyophylle VaCo 2 (Zirbus, Deutschland) gefriergetrocknet und mit Zeta-Potenzial-Messungen, thermogravimetrischer Analyse und Infrarotspektroskopie charakterisiert.

Nach dem gleichen Verfahren wurden Alox₅₀₀-Partikel mit AMT und ACT sowie Zirox₂₀₀-Partikel mit AOT beschichtet. Die Charakterisierung der Alox₅₀₀-Partikel erfolgte durch Infrarotspektroskopie, die Charakterisierung der Zirox₂₀₀-Partikel durch Zeta-Potenzial-Messungen.

2.2.5 Charakterisierung der Partikelbeschichtung

Zum qualitativen und quantitativen Nachweis der Partikelbeschichtung mit verschiedenen Dispergatoren wurden die Partikeloberfläche mit verschiedenen analytischen Oberflächencharakterisierungsmethoden untersucht.

Zeta-Potenzial

Die Messung des Zeta-Potenzials zur quantitativen Untersuchung der Beschichtung erfolgte mit einem Zetasizer Nano Zs (Malvern Panalytical (vor 2017: Malvern), Niederlande und Vereinigtes Königreich). Die Partikel wurden unmittelbar vor der Messung im jeweiligen Lösemittel in einem Ultraschallbad dispergiert. Messungen in Wasser fanden in einer sogenannten *folded capillary cell* (DTS1060, Malvern Panalytical) statt. Für Messungen in Ethanol wurde eine Küvette aus Polystyrol verwendet, in die die sogenannte *dip cell* (ZEN1002, Malvern Panalytical) eingebaut wurde. Für Messungen in Cyclohexan wurde eine Küvette aus Glas und die *dip cell* verwendet. Als Steuerungssoftware wurde die Zetasizer-Software (v7.02-PSS0012-33-EN-JP, Malvern Panalytical) verwendet.

Thermogravimetrische Analyse

Für thermogravimetrische Analysen wurden 15 mg beschichtete Partikel in einen Tiegel aus Aluminiumoxid gefüllt und dieser zusammen mit den Partikeln in einem TG 209 F1 Iris (Netzsch, Deutschland) auf einer Waage mit einer nominellen Auflösung von 0,001 mg platziert. Die Temperatur wurde mit einer konstanten Rate von 10 °C/min von 30 °C auf 900 °C erhöht und die Masse der Probe alle 0,2 °C (also alle 1,2 Sekunden) gemessen. Der Tiegel war nicht verschlossen, sodass sich die Probe während des gesamten Vorgangs in synthetischer Luft, einem Gemisch aus 80% Stickstoff und 20% Sauerstoff, befand. Durch die Auftragung der Masse über die Zeit bzw. die Temperatur wird ein Masseverlust sichtbar. Eine Korrekturmessung wurde mit 15 mg unbeschichteten Partikeln in einem Tiegel aus Aluminiumoxid unter den gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass die keramischen Partikel während der Analyse keine Massenveränderung erfahren. Für die Untersuchung des Bereichs der Massenabnahme der reinen Dispergatoren (ohne Partikel) wurde eine Masse von etwa 3 mg des Dispergators eingewogen. Alle anderen experimentellen Parameter blieben gleich.

IR-Messungen

Für den Nachweis und die Quantifizierung der Beschichtung mit verschiedenen Dispergatoren wurden Messungen am FT/IR-4100 Spektrometer (JASCO, Deutschland) durchgeführt. Die Messung der Absorption von 600 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} erfolgte mit 3528 äquidistanten Messpunkten was einer Auflösung von $0,96\text{ cm}^{-1}$ entspricht.

Für die quantitative Bestimmung der Masse des Dispergators auf der Partikeloberfläche, muss zunächst eine Kalibrierungsgerade erstellt werden. Um eine verlässliche Kalibrierung zu erreichen, müssen die verwendeten Massen an Dispergator im Kaliumbromid-Pellet (KBr-Pellet) in der gleichen Größenordnung liegen, wie die zu bestimmenden, unbekanntenen Massen an Dispergator auf dem einzelnen Partikel. Die geringen Massen des Dispergators von bis zu $12\text{ }\mu\text{g}$ wurden mittels Verdünnung eingestellt. Des Weiteren wurde die Einwaage für das Pellet auf 220 mg Gesamtmasse festgelegt, um für eine vergleichbare Dicke aller untersuchten Pellets zu sorgen. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz^[229] hat die Dicke ebenfalls Einfluss auf die Absorption. Das Pressen eines Pellets erfolgte unter einem unidirektionalen Druck von

acht Tonnen. Die Einwaagen wurden mithilfe einer PLJ 1200-3A Präzisionswaage (Kern, Deutschland) durchgeführt.

Für die Verdünnung wurde 1,0 mg des Dispergators mit 229 mg KBr in einem Mörser durchmischt. Anschließend wurden 220 mg des homogenen Gemisches aus der Gesamtmasse von 330 mg entnommen und zu einem Pellet gepresst. Die restlichen 110 mg wurden erneut mit KBr auf 330 mg aufgefüllt, sodass die neue Konzentration jeweils um einen Faktor von $\frac{2}{3}$ kleiner wurde. Für den letzten Schritt der Verdünnungsreihe wurden die 110 mg nur noch auf 220 mg aufgefüllt, sodass sich die Konzentration halbierte. So wurde eine Konzentrationsreihe von 0,67 mg, 0,45 mg, 0,3 mg, 0,2 mg und 0,1 mg erstellt. Bei der Erstellung der Eichgeraden für AOT wurden zwei verschiedene Verdünnungsreihen erstellt. Dabei wurde die Gesamtmasse für jede weitere Verdünnung mit KBr auf je 440 mg aufgefüllt. Die entnommene Masse betrug jedoch weiterhin 220 mg, sodass sich die Gesamtkonzentration bei jedem Verdünnungsschritt halbierte. Die Berechnung der exakten Massen der Dispergatoren im Pellet wird im Anhang *5.4 Erstellung der Eichgerade für IR-Messung* (Seite 132 ff.) anhand der exakten Einwaagen erläutert.

Für die Bestimmung der Masse an Dispergator auf der Partikeloberfläche wurden je 5 mg der zu untersuchenden Partikel mit 215 mg trockenem Kaliumbromid im Mörser zu einem homogenen Feststoffgemisch vermengt und unter 8 Tonnen Druck unidirektional zu einem Pellet verpresst.

2.3 Das elektrische Feld

Zur Nachvollziehbarkeit der zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten und zum besseren Verständnis der Simulation wurde für ein einfaches Problem die Stärke des elektrischen Feldes für einzelne Punkte im Umfeld zweier Punktladungen berechnet. Aufbauend darauf wurde für die komplexe Ladungsverteilung im experimentellen Aufbau eine Simulation mit Comsol Multiphysics durchgeführt.

2.3.1 Berechnung

Die zweidimensionale Simulation des elektrischen Feldes zweier ungleichgeladener Punktladungen wurde durchgeführt, um die Ergebnisse der Comsol-Simulation nachvollziehen zu können. Dazu wurde eine 25x25-Punktematrix erzeugt. Die Ladungen mit gleichem

Ladungsbetrag ($|+q| = |-q| = 1$) wurden im Abstand von 18 Koordinateneinheiten an die Punkte (0|9) (positive Ladung) und (0|-9) (negative Ladung) platziert. Die x - und y -Komponenten des elektrischen Feldes wurden mit Gleichung (12) in Microsoft Excel (Microsoft Office 365) berechnet und als Vektoren dargestellt. Der Betrag der Feldvektoren wurde nach Gleichung (13) berechnet und die Werte für jeden der 625 Punkte als Contourplot grafisch mithilfe der Software OriginPro 2018b (OriginLab Corporation) aufgetragen.

2.3.2 Simulation

Mithilfe der Finite Elemente Software von Comsol Multiphysics wurde das elektrische Feld zwischen den beiden Elektrodenspitzen simuliert. Der experimentelle Aufbau wurde dazu maßstabsgetreu für verschiedene Elektrodenabstände in die Simulation übertragen. Als Medium wurde in der Simulation Cyclohexan mit einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_{\text{cyclohexan}} = 2.02^{[230]}$ verwendet. Das Elektrodenmaterial ist nicht relevant, da lediglich ein Oberflächenpotenzial für die Elektroden definiert wurde, auf welches das Material der Elektrode keinen Einfluss hat. Für die Vereinfachung der Simulation wird der Aufbau für die zweidimensionale Betrachtung als radialsymmetrisch (dreidimensional) bzw. spiegelsymmetrisch (zweidimensional) bezogen auf die Verbindungsachse der beiden Elektroden angenommen, sodass nur eine der beiden Seiten simuliert werden muss. Aufgrund der Rotationssymmetrie wurde das elektrische Feld mit einem *cross-sectional*-Modell simuliert. Des Weiteren werden keine Partikel oder zeitlich Veränderungen der Ausgangsbedingungen berücksichtigt.

2.4 Mikroskopie

Die Untersuchung der Trajektorien der Partikel im elektrischen Feld dient der Analyse der elektrokinetischen Phänomene und kann somit zu ihrer Aufklärung beitragen. Um die Partikel für die Analyse sichtbar zu machen wurde das Inversmikroskop *Nikon Eclipse Ti* (Nikon, Deutschland) mit Objektiven (Nikon, Deutschland) für 10-fache und 20-fache Vergrößerung verwendet. Das Besondere an einem Inversmikroskop ist, dass die Beleuchtung durch die 100 Watt Halogenlampe von oben durch das Untersuchungsobjekt hindurch strahlt und die Objektivseite sich unterhalb der Probe befinden. Die so entstehenden Hellfeldaufnahmen werden mit einer EM-CCD-Kamera (Hamamatsu, Japan) aufgenommen. Das Mikroskop und die

Kamera wurden mithilfe der Software NIS-Elements (Nikon, Deutschland) bedient. Für alle Messungen wurden 0,01 Gew.-% Suspensionen der Partikel in Reinstwasser, Cyclohexan oder Mischungen aus Cyclohexan und Ethanol 5 Minuten vor der Messung durch Ultraschall dispergiert und anschließend mit einer Pasteur-Glaspipette in den Versuchsaufbau eingebracht. Nachdem der anfängliche Drift der Partikel, der durch die Strömungen beim Einfüllvorgang entstanden war, zum Stillstand gekommen war, wurde mit der Messung begonnen. Während der Messung wurde die Stromstärke mit einer Empfindlichkeit von 20 nA mit einem *485 Autoranging Picoammeter* (Keithley, USA) gemessen. Die Elektroden waren an eine *VLP-1303 PRO* (Votcraft, Conrad Electronic, Deutschland) Spannungsquelle angeschlossen, deren Spannung mit einem digitalen Voltmeter kontrolliert wurde.

Der Kontrast, der aufgenommenen Bildsequenzen, wurde anschließend mit *ImageJ* (Version 1.51i von Wayne Rasband, National Institutes of Health, USA)^[231] verstärkt und jedes Bild der Sequenz als einzelne Bild-Datei im TIFF-Format abgespeichert. Aus den kontrastverstärkten Einzelbildern wurden die x - und y -Koordinaten der Partikel mit einer zeitlichen Auflösung von 0,03 Sekunden mittels *Trackpy* (Version 0.4)^[232] extrahiert. Somit konnte für jeden Partikel die zurückgelegte Wegstrecke, s , als Funktion der Zeit ermittelt werden. Durch Bildung der Ableitung des Weges nach der Zeit, konnte die Geschwindigkeit, v_{Schritt} , der Partikel für jeden Schritt zwischen zwei Einzelbildern berechnet werden ($v_{\text{Schritt}} = \dot{s}$). Aus diesen Einzelgeschwindigkeiten wurde schließlich die Durchschnittsgeschwindigkeit für jeden einzelnen Partikel berechnet. Diese Analysen der Trajektorien wurden mit Excel (Microsoft Office 365) und OriginPro 2018b (OriginLab Corporation) durchgeführt. Eine Beispielrechnung ist im Anhang 5.3 *Ermittlung der Durchschnittsgeschwindigkeit eines Partikels* (Seite 130 ff.) gezeigt.

2.4.1 Aufbau

Der endgültige Aufbau für die Untersuchungen der Partikel und ihrer Trajektorien unter dem Mikroskop wurde über mehrere Entwicklungsstufen hinweg entwickelt und so den Anforderungen an das Experiment angepasst. Die einzelnen Entwicklungsstufen werden in *3.3.1 Entwicklung des Aufbaus für die Mikroskopie-Untersuchungen* (Seite 102 ff.) dargestellt und erläutert. Der endgültige Aufbau wird im Folgenden beschrieben.

Für die Herstellung der Goldelektroden wurden beide Enden eines 200 µm dicken Golddrahts in Stielklemmen (Phywe, Deutschland) eingespannt und in einen Kurzschluss-Stromkreis mit einer Gleichspannungsquelle integriert. Bei einer Spannung von 1,5 V und einer Stromstärke von 8 A wurde der Draht annähernd auf die Schmelztemperatur von Gold erhitzt. Durch eine anliegende Zugkraft an beiden Stielklemmen in Längsrichtung des Golddrahtes kam es zum Abriss des Drahts und zur Ausbildung gerader, stabförmiger Teilstücke mit definierter Spitzengeometrie (siehe Abbildung 13C2 und C3). Durch die Dehnung des Drahtes vor dem Abriss wird der nominelle Durchmesser leicht reduziert.

Die Goldelektroden wurden mit Aceton, Ethanol und Isopropanol gereinigt und anschließend mit einem Zweikomponenten-Epoxidkleber, der nachweislich stabil gegenüber Cyclohexan ist, auf die Bodenglasplatte der Flusskammer geklebt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Spitzen der beiden Elektroden exakt aufeinander zeigen und sich auf gleicher, etwa mittlerer Höhe der Kammer befinden. Der Abstand der beiden Spitzen wurde auf etwa 600 µm eingestellt, was dem dreifachen Durchmesser eines Drahtes entspricht. Die beiden Drahtenden, die an den Seiten der Kammer herausragten wurden mit Kupferkabeln verlötet, die ebenfalls mit Zweikomponenten-Epoxidkleber an der Kammer festgeklebt wurden und die Verbindung zur Spannungsquelle bilden.

Abbildung 13B1 und B2 zeigen einen Querschnitt bzw. eine Draufsicht der Kammer. Die Flusskammer hat durch den Rahmen aus glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK) eine Höhe von 1 mm und eine Länge von 40 mm. Der Boden wird mit einem etwa 0,2 mm dicken Deckglasplättchen dicht verklebt. Der Deckel, ein etwa 1 mm dicker Glasobjektträger wurde so geschnitten, dass er etwa 1 cm kürzer als die Flusskammer ist, sodass beim Fixieren mit Zweikomponenten-Epoxidkleber auf der Kammer an beiden Seiten Zugänge zum Füllen und Spülen der Kammer entstehen. Die fertige Kammer ist in Abbildung 13C1 gezeigt.

Abbildung 13A zeigt schematisch die Integration der Kammer in den Stromkreis und die Positionierung im Strahlengang des Mikroskops. Die nicht verlöteten Enden der Kupferkabel werden in Bananenstecker eingespannt und diese mit der Spannungsquelle verbunden. Amperemeter und Voltmeter ermitteln zu jedem Zeitpunkt Stromstärke und Spannung im Stromkreis zur Prozessüberwachung.

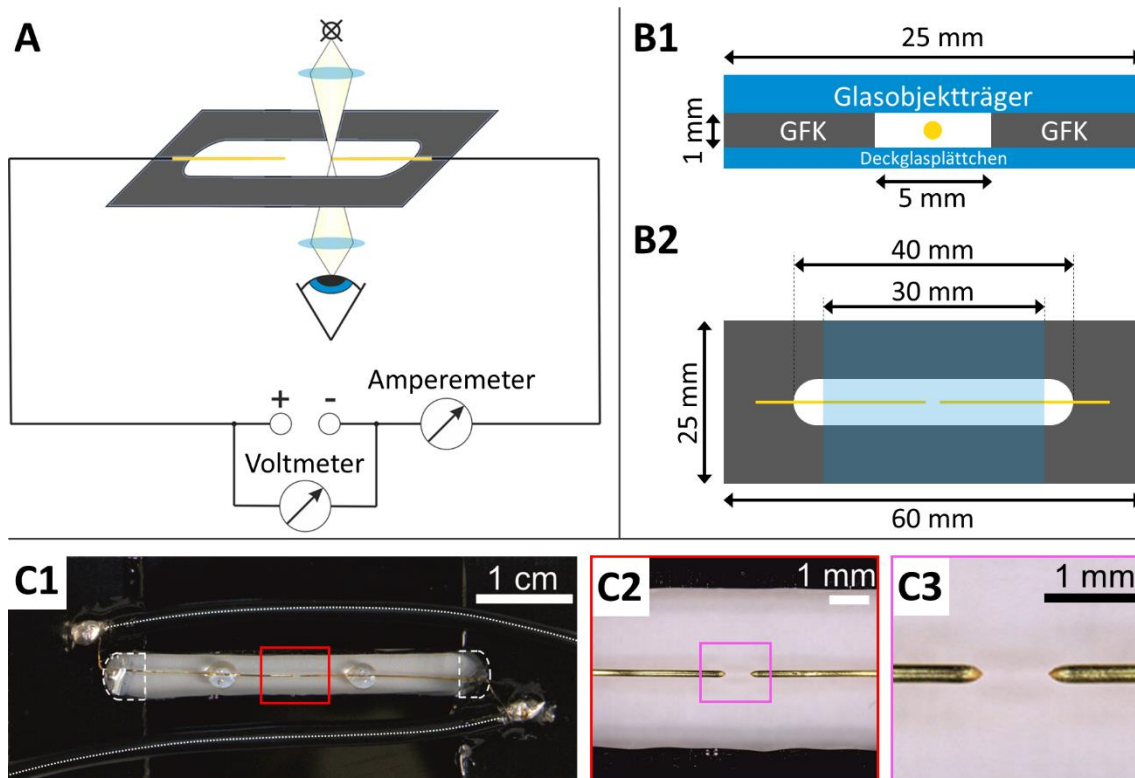


Abbildung 13 **A**: Schematische Darstellung des Schaltplans für die Goldelektroden der Kammer (gold), die über Kupferdrähte (schwarz) mit einer Gleichspannungsquelle verbunden sind. Ein Amperemeter misst die Stromstärke, ein Voltmeter die angelegte Spannung. Die Positionierung der Kammer im optischen Lichtweg des Mikroskops ist dargestellt. **B1**: Querschnitt durch die Kammer mit dem Rahmen aus glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK) und den Abdeckungen aus Glas. Die untere Abdeckung ist ein Deckglas mit 0,2 mm Dicke, die obere Abdeckung ein Glasobjektträger mit 1 mm Dicke. Der goldene Punkt in der Mitte der Kammer deutet die Position der Goldelektrode an. **B2**: Draufsicht der Kammer mit Abmessungen des Rahmens und der Kammer, sowie die Position der Goldelektroden (gold). **C1**: Draufsicht auf den schwarzen Rahmen aus glasfaserverstärktem Kunststoff mit dem Boden aus einem Deckglasplättchen und der Abdeckung aus einem zugeschnittenen Glasobjektträger. Der Objektträger ist kürzer als die Flusskammer, sodass zwei Öffnungen zum Befüllen und Spülen der Kammer vorhanden sind, die durch gestrichelte Umrandungen gekennzeichnet sind. Die Golddrahtelektroden mit 200 μm Durchmesser sind mit Zweikomponenten-Epoxidharzkleber am Boden der Flusskammer fixiert sodass ihre spitzen Enden aufeinander zu zeigen. Das jeweils andere Ende des Golddrahtes ist mit einem Kupferkabel verlötet und die Lötstelle ebenfalls mit Epoxidharzkleber auf dem Rahmen fixiert. Der Verlauf der isolierten Kupferkabel ist durch die gepunkteten Linien hervorgehoben. **C2**: Eine Vergrößerung des rot markierten Rechtecks aus C1 zeigt die Ausrichtung der geraden Golddrähte und die Lücke zwischen ihnen. **C3**: Eine Vergrößerung des pink markierten Rechtecks aus C2 zeigt eine Nahaufnahme der Lücke zwischen den Goldelektroden. Die Drähte sind etwa 0,6 mm voneinander entfernt. Die definierte Spitzenform, die durch die besondere Herstellung der Elektroden zustande kommt, ist zu erkennen. Durch die Herstellungsmethode der Elektroden hat sich der ursprüngliche, nominelle Durchmesser des Golddrahts auf weniger als 200 μm reduziert. Der Maßstab in C1 wurde mithilfe der bekannten exakten Länge der Flusskammer nachträglich eingetragen. Die Aufnahmen C2 und C3 stammen von einem USB-Mikroskop und wurden mithilfe eines Kalibrierungslineals ermittelt.

2.4.2 Untersuchungen in Wasser

Zur Untersuchung der Partikelbewegung in Reinstwasser wurden mehrere Videosequenzen aufgezeichnet. Eine wässrige Suspension aus PEI-beschichteten Alox₁₀₀-Partikeln wurde in die Mikrokammer eingefüllt. Die Spannung zwischen den Elektrodenspitzen wurde über die zeitliche Dauer der Videos schrittweise von 0 V auf 20 V erhöht. Der Durchlauf durch den Spannungsbereich von 0 V bis 20 V erfolgt stufenweise, wobei alle zehn Sekunden die Spannung manuell auf den nächsten Wert eingestellt wird. Die Zunahme der Spannung pro Stufe hängt vom Wert der anliegenden Spannung ab. Im Bereich von 0 V bis 4 V wird stufenweise um 0,1 V erhöht, im Bereich von 4 V bis 10 V stufenweise um 0,5 V und im Bereich von 10 V bis 20 V stufenweise um 1 V. Für jeden Spannungsbereich wurde ein neues Video aufgenommen. Um eine Übersicht über den gesamten Bereich zwischen den beiden Elektrodenspitzen zu erhalten, wurde eine 10-fache Vergrößerung gewählt.

2.4.3 Untersuchungen in Cyclohexan

Zur Untersuchung der Partikeltrajektorien in Cyclohexan wurden Bildsequenzen von 1000 Bildern über eine Zeit von 30 Sekunden bei gleichbleibenden Spannungen aufgenommen. Der Bereich vor der Kathode wurde bei Spannungen von 0 V, 3 V, 5 V, 10 V und 15 V mit 20-facher Vergrößerung observiert, um eine Partikelerkennung durch *Trackpy* zu gewährleisten. Bei höheren Spannungen als 15 V war die Partikelgeschwindigkeit zu groß, um die Partikel noch verlässlich detektieren zu können. Es wurden Suspensionen in Cyclohexan aus AOT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikeln und Zirox₂₀₀-Partikeln, sowie ACT- und AMT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikeln verwendet. Nach der ersten Befüllung einer Flusskammer mit der zu untersuchenden Suspension, wurde die Kammer in regelmäßigen Abständen zwischen den Messungen neu befüllt, um eine ausreichende und gleichbleibende Anzahl detektierbarer Partikel zu gewährleisten. Nach jeder Befüllung der Kammer wurde abgewartet, bis der Drift der Partikel, der durch die Flüssigkeitsströmungen beim Einfüllen der Suspension entstand, zum Erliegen gekommen war. Anders als bei den Untersuchungen in Wasser wurde die Spannung nicht stufenweise und zeitlich gleichmäßig erhöht, sondern auf diskrete Spannungswerte eingestellt und über die gesamten Messdauer von 30 Sekunden konstant gehalten. Nach der Erhöhung der Spannung bis 15 V wurde die Spannung in einer zweiten Messreihe anschließend über die gleichen diskreten Spannungsstufen wieder auf 0 V

zurückgefahren. Die Bildsequenzen für die jeweiligen Spannungswerte wurden mit *ImageJ* prozessiert und mit *Trackpy* analysiert. Basierend auf den Koordinaten der Partikel zu den jeweiligen Zeitpunkten wurden die Momentangeschwindigkeiten zwischen zwei Einzelbildern berechnet und daraus die Durchschnittsgeschwindigkeit des Partikels für die gesamte Länge der Trajektorie ermittelt. Dabei wurden nur Partikel analysiert, deren Trajektorie in der Fokusebene des Mikroskops liegt und mindestens für 80 Einzelbilder rekonstruiert werden konnte. Die Durchschnittsgeschwindigkeit eines Partikels ist folglich der Mittelwert von mindestens 79 Momentangeschwindigkeiten. Typischerweise können Trajektorien über eine zeitliche Dauer von 4,5 Sekunden bis zu 7,5 Sekunden beobachtet werden, was etwa 150 bis 250 Einzelbildern entspricht.

2.4.4 Untersuchungen in Cyclohexan-Ethanol-Mischungen

Zur Untersuchung der Partikeltrajektorien in Mischungen aus polaren und unpolaren Suspensionsmedien wurden Ethanol und Cyclohexan als Suspensionsmedien ausgewählt, da sie in jedem Mischungsverhältnis miteinander mischbar sind.^[233] Es wurden suspendierte Alo_{x500}-Partikel untersucht, die zuvor mit AOT beschichtet wurden. Nach der ersten Befüllung einer Flusskammer mit der zu untersuchenden Suspension, wurde die Kammer in regelmäßigen Abständen zwischen den Messungen neu befüllt, um eine ausreichende und gleichbleibende Anzahl detektierbarer Partikel zu gewährleisten. Nach jeder Befüllung der Kammer wurde abgewartet, bis der Drift der Partikel, der durch die Flüssigkeitsströmungen beim Einfüllen der Suspension entstand, zum Erliegen gekommen war. Anders als bei den Untersuchungen in Wasser oder in Cyclohexan wurde die angelegte Spannung nicht verändert, sondern für alle Untersuchungen in Mischungen konstant auf 5 V eingestellt. Es wurde lediglich die Zusammensetzung des Suspensionsmediums variiert. Bei konstanten Gleichspannungen wurden Bildsequenzen von 1000 Bildern über eine Zeit von 30 Sekunden aufgenommen. Um die Partikelerkennung durch *Trackpy* zu gewährleisten, wurden die Untersuchungen mit 20-facher Vergrößerung durchgeführt. Daher war eine Aufnahme der gesamten Fläche zwischen den Elektroden nicht möglich. Zusätzlich zum Bereich vor der Kathode wurde der Bereich vor der Anode untersucht. Die in Abbildung 27 dargestellten Trajektorien im Bereich vor Anode und Kathode wurden in direkter Folge aufgenommen und fügen sich somit zu einem Gesamteindruck der Partikelbewegungen in der Flusskammer zusammen.

Die Durchschnittsgeschwindigkeiten der Partikel wurden in zwei Messreihen für verschiedene Volumenanteile Ethanol untersucht. In der ersten Messreihe wurden die Durchschnittsgeschwindigkeiten bei 0,0, 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 7,5, 10,0, 15,0, 50,0 und 100,0 Vol.-% Ethanol auf Kathoden und Anodenseite untersucht. Die Durchschnittsgeschwindigkeiten auf der Kathodenseite wurde in einer zweiten Messreihe in 5 Vol.-% Schritten von 0,0 Vol.-% bis zu 40 Vol.-% Ethanol, sowie für 50 Vol.-%, 75 Vol.-% und 100 Vol.-% Ethanol untersucht. Die Messergebnisse dieser zweiten Messreihe decken sich bezüglich der Bewegungsrichtung der Partikel, soweit vorhanden, mit denen der ersten Messreihe, unterscheiden sich jedoch in den absoluten Werten. Die zweite Messreihe fand in einer anderen Flusskammer statt, da die Flusskammer der ersten Messreihe beim Reinigen beschädigt wurde. Zur Vergleichbarkeit der beiden Messreihen wurden die Werte der Durchschnittsgeschwindigkeiten für 0,0 Vol.-% Ethanol gleichgesetzt. Die Durchschnittsgeschwindigkeit in der Flusskammer der ersten Messreihe beträgt in reinem Cyclohexan $15,9 \pm 2,5 \mu\text{m/s}$ und in der Flusskammer der zweiten Messreihe $21,8 \pm 2,7 \mu\text{m/s}$. Alle Werte der zweiten Messreihe wurden daher mit einem Faktor von 0,73 multipliziert, um die Werte trotz der ungleichen Geometrie beider Flusskammern vergleichen zu können. Die multiplizierten Werte der zweiten Messreihe stimmten innerhalb der Standardabweichung mit den Ergebnissen der ersten Messreihe überein, sodass die Bildung eines Mittelwerts der beiden Messreihen zulässig ist.

3 AUSWERTUNG und DISKUSSION

Auszüge der Ergebnisse der Untersuchungen, die im Folgenden dargelegt werden, wurden als Erstautor und Zweitautor in Fachzeitschriften veröffentlicht.^[234, 235]

3.1 Charakterisierung der Partikelbeschichtung

Die Charakterisierung der Partikelbeschichtungen erfolgte durch verschiedene, sich ergänzende Messmethoden. Mit der Messung des Zeta-Potenzials konnte die Oberflächenladung der von Partikeln verglichen werden und über die Veränderung des Zeta-Potenzials eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften untersucht werden. Bei der thermogravimetrischen Analyse wurde die Probe auf 900 °C aufgeheizt. Vorhandene organische Dispergator-Moleküle auf der Partikeloberfläche zersetzten sich dabei und der damit einhergehende Masseverlust wurde detektiert. Durch Infrarotspektroskopie konnten gezielt molekültypische IR-Absorptionsbanden analysiert werden.

3.1.1 Alox₁₀₀ mit PEI in Ethanol

In Abbildung 14 sind die Ergebnisse der Zeta-Potenzial-Messung für Alox₁₀₀-Partikel in Abhängigkeit der PEI-Konzentration in Gew.-% bezogen auf Partikelmasse während der Beschichtung dargestellt.

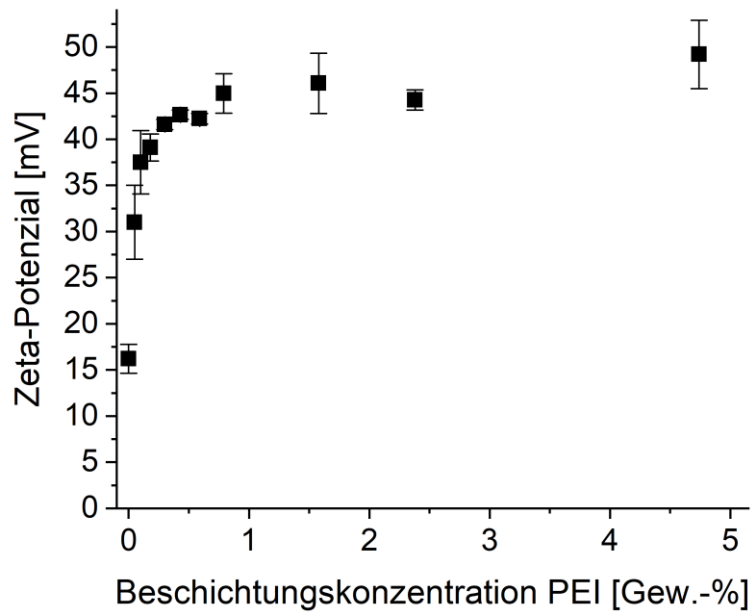


Abbildung 14: Ergebnisse der Zeta-Potenzial-Messung von PEI-Alox₁₀₀-Partikeln gemessen in Ethanol. Das Zeta-Potenzial ist in Abhängigkeit der PEI-Konzentration in Gew.-% während der Beschichtung dargestellt. Bei Erhöhung der Beschichtungskonzentration steigt das Zeta-Potenzial im Vergleich zur unbeschichteten Probe an und geht ab 1,0 Gew.-% in ein Plateau von etwa 45 mV über.

Die unbeschichteten Alox₁₀₀-Partikel weisen ein Zeta-Potenzial von 16,2 mV auf. Zur Vergleichbarkeit durchliefen die unbeschichteten Partikel den gleichen Beschichtungsprozess wie die zu modifizierenden Partikel, allerdings in reinem Ethanol ohne Zugabe von PEI. Das Zeta-Potenzial der Alox₁₀₀-Partikel steigt zunächst mit zunehmender Beschichtungskonzentration an und geht dann ab 1,0 Gew.-% PEI in ein Plateau bei etwa 45 mV über. Dieser Anstieg der Oberflächenladung ist dadurch zu erklären, dass die basischen Aminogruppen des PEIs protoniert werden, wodurch eine positive Ladung entsteht. Die Veränderung des Zeta-Potenzials zu positiveren Werten ist folglich ein Hinweis auf eine erfolgreiche Beschichtung der Partikeloberfläche mit PEI. Der Anstieg des Zeta-Potenzials im Bereich von unter 1 Gew.-% PEI zeigt, dass mit steigender Beschichtungskonzentration zunehmend mehr PEI-Moleküle auf die Oberfläche adsorbieren und so die Oberflächenladung zunimmt. Die Ausbildung des Plateaus kann darauf hindeuten, dass ab einer Beschichtungskonzentration von 1 Gew.-% PEI keine weiteren Moleküle auf die Oberfläche adsorbieren oder sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ausbildet. Die beschichteten Partikel sind aufgrund ihrer Oberflächenladung in der Lage eine stabile Suspension zu bilden. Zur Herstellung aller Suspensionen mit PEI-Alox₁₀₀-Partikeln werden die Partikel der Beschichtungskonzentration von 2 Gew.-% PEI verwendet, da sich ihr Zeta-

Potenzial-Wert auch mit leichten Fehlern der Beschichtungskonzentration im Plateau-Bereich befindet.

3.1.2 Alox₁₀₀ mit Fluoresceinisothiocyanat in Ethanol

Um die Sichtbarkeit einzelner Alox₁₀₀-Partikel unter dem Mikroskop bei 10-facher Vergrößerung zu verbessern, wurden sie mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC) beschichtet. Die Partikel stellen unter dem Fluoreszenz-Mikroskop einzelne leuchtende Punkte dar, die aufgrund ihres hohen Kontrastes für die Analyse mit *Trackpy* geeignet sind. Zur kovalenten Bindung eines FITC-Moleküls auf die Partikeloberfläche wird eine Aminogruppe benötigt,^[236] die auf einer keramischen Partikeloberfläche jedoch nicht vorhanden ist. Eine häufig angewandte Methode, um eine Oberfläche mit Amino-Gruppen zu funktionalisieren ist die Beschichtung mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APS).^[237–239] APS lagert sich über eine Selbstassemblierung als Schicht auf der Oberfläche von Metalloxid-Partikeln an. Zwischen den Alkoxy-Gruppen von APS und den Hydroxyl-Gruppen der Partikeloberfläche entstehen Silanol-Bindungen.^[237]

Nach der Beschichtung mit APS ist die Beschichtung mit FITC möglich.^[240, 241] Bei den PEI-beschichteten Alox₁₀₀-Partikeln sind bereits Amino-Gruppen auf der Partikeloberfläche vorhanden, sodass eine Beschichtung mit APS nicht nötig ist. Die PEI-Alox₁₀₀-Partikel wurden ohne weitere Vorbehandlung zum Beschichten in die FITC-Lösung gegeben. In Anlehnung an die von Spangenberg und Weins beschriebene Reaktion^[236] wird eine Reaktion zwischen der Isothiocyanat-Gruppe des FITC und der Aminogruppe des PEI erwartet.

Abbildung 15 zeigt die Ergebnisse der Zeta-Potenzial-Messung nach der Beschichtung der PEI-Alox₁₀₀-Partikel mit FITC bei verschiedenen Beschichtungskonzentrationen.

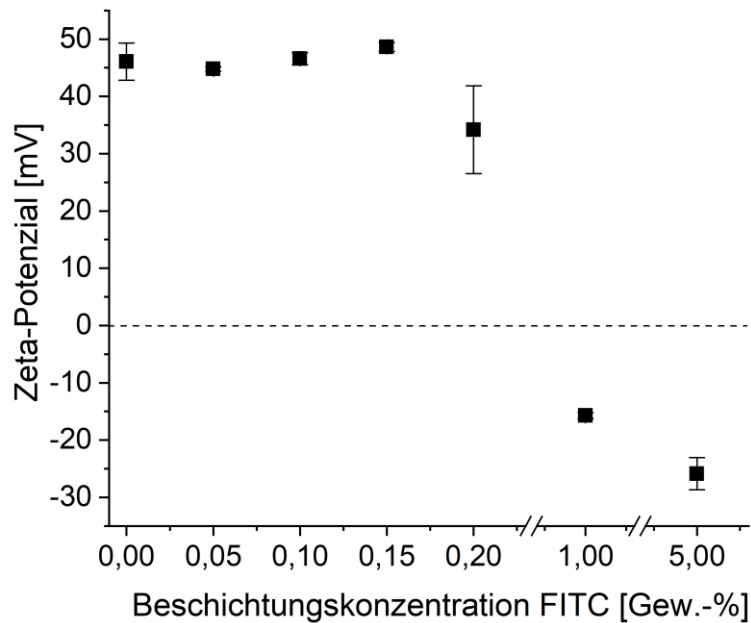


Abbildung 15: Ergebnisse der Zeta-Potenzial-Messung der FITC-beschichteten PEI-Alox₁₀₀-Partikel in Abhängigkeit der Beschichtungskonzentration von FITC. Zum Vergleich ist das Zeta-Potenzial von 46 mV der PEI-Alox₁₀₀-Partikel vor der Beschichtung mit FITC für eine Beschichtungskonzentration von 0 Gew.-% FITC dargestellt. Dieser Zeta-Potenzial-Wert bleibt für niedrige Beschichtungs-konzentrationen konstant. Ab einer FITC-Konzentration von 0,2 Gew.-% nimmt das Zeta-Potenzial der Partikel ab und wird ab einer Beschichtungskonzentration von 1,0 Gew.-% negativ. Die *x*-Achse ist zur Veranschaulichung an zwei Stellen unterbrochen.

Vor der Beschichtung mit FITC weisen die PEI-Alox₁₀₀-Partikel ein Zeta-Potenzial von 46 mV auf. Dieser Wert bleibt bis zu einer Beschichtungskonzentration von 0,15 Gew.-% FITC etwa konstant. Bei einer Konzentration von 0,2 Gew.-% FITC nimmt das Zeta-Potenzial auf 34 mV ab. Bei einer Beschichtungskonzentration von 1 Gew.-% wird das Zeta-Potenzial der Partikel negativ und erreicht bei 5 Gew.-% einen Wert von -26 mV. Anhand der Veränderung des Zeta-Potenzials kann die erfolgreiche Modifikation der Oberfläche nachgewiesen werden. Die Aminogruppen des PEIs, die bei den PEI-Alox₁₀₀-Partikel durch Protonierung für ein positives Zeta-Potenzial verantwortlich waren, werden für die kovalente Bindung der FITC-Moleküle unter Bildung eines Thioharnstoff-Derivates benötigt, sodass ab einer FITC-Konzentration von 0,2 Gew.-% das positive Zeta-Potenzial der Partikel abnimmt. Zusätzlich entsteht durch Deprotonierung der Carboxy-Gruppe des Thioharnstoff-Derivates eine negative Ladung auf der Partikeloberfläche. Ab einer FITC-Beschichtungskonzentration von 1 Gew.-% überwiegt der Einfluss der Carboxy-Gruppe, weshalb das Zeta-Potenzial negative Werte annimmt. Bei 5 Gew.-% FITC-Beschichtungskonzentrationen ist das Zeta-Potenzial noch negativer.

3.1.3 Alox₅₀₀ mit PEI in Ethanol

Für eine verlässliche Darstellung der Partikelkoordinaten mithilfe von *Trackpy*, erwiesen sich die PEI-Alox₁₀₀-Partikel als zu klein. Um auf Einzelbildern durch eine Mindestanzahl von Pixeln verlässlich getrackt werden zu können, werden Alox₅₀₀-Partikel verwendet, die zur Stabilisierung ebenfalls beschichtet werden müssen. mit einem Durchmesser von 500 nm verwendet, die ebenfalls beschichtet wurden.

Zeta-Potenzial

Die Messwerte der Zeta-Potenziale der beschichteten Alox₅₀₀-Partikel von Herrn Andreas Hock sind in Abbildung 16 dargestellt.

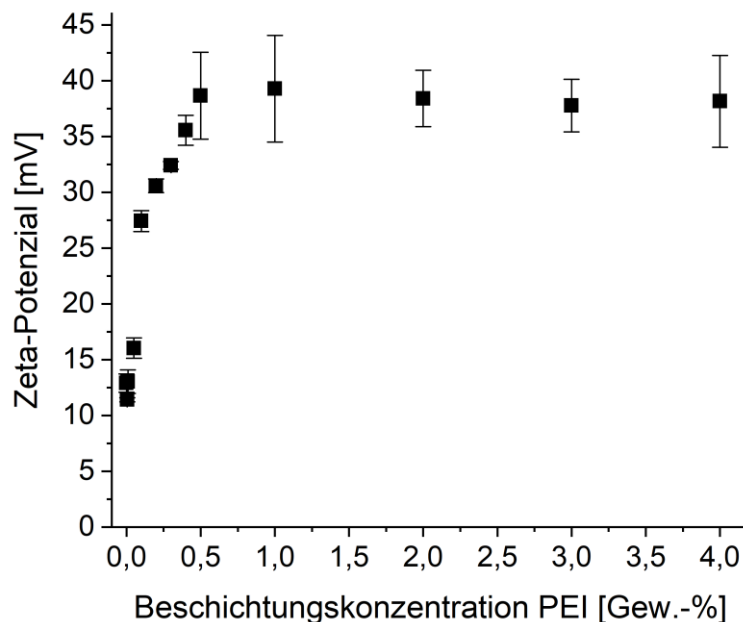


Abbildung 16: Ergebnisse der Zeta-Potenzial-Messung von PEI-Alox₅₀₀-Partikeln gemessen in Ethanol. Das Zeta-Potenzial ist in Abhängigkeit der PEI-Beschichtungskonzentration in Gew.-% dargestellt. Bei Erhöhung der Beschichtungskonzentration steigt das Zeta-Potenzial im Vergleich zur unbeschichteten Probe an und geht ab 0,5 Gew.-% in ein Plateau bei einem Wert von 38 mV über.

Die unbeschichteten Alox₅₀₀-Partikel weisen ein Zeta-Potenzial von 12,9 mV auf. Zur Vergleichbarkeit durchliefen die unbeschichteten Partikel den gleichen Beschichtungsprozess wie die zu modifizierenden Partikel, allerdings in reinem Ethanol ohne Zugabe von PEI. Bei den geringen Beschichtungskonzentrationen von 0,005 Gew.-% und 0,01 Gew.-% ändert sich das Zeta-Potenzial nicht signifikant. Erst ab einer Beschichtungskonzentration von 0,05 Gew.-% PEI steigt das Zeta-Potenzial der Alox₅₀₀-Partikel signifikant auf über 25 mV an und geht ab 0,5 Gew.-% PEI in ein Plateau bei knapp 40 mV über. Die basischen Aminogruppen des PEIs

werden protoniert, wobei der Stickstoff über sein freies Elektronenpaar eine kovalente Bindung mit einem Proton eingeht und eine positive Ladung erhält. Die Veränderung des Zeta-Potenzials zu positiveren Werten ist folglich ein Hinweis auf eine erfolgreiche Beschichtung der Partikeloberfläche mit PEI. Das Plateau kommt dadurch zustande, dass die Partikeloberfläche mit PEI-Molekülen belegt ist und keine weiteren Moleküle auf die Oberfläche adsorbieren können, bzw. sich ein Gleichgewicht aus Adsorption und Desorption einstellt. Die Tatsache, dass das Plateau bereits ab einer PEI-Beschichtungskonzentration von 0,5 Gew.-% erreicht wird, ist auf die geringere spezifische Partikeloberfläche der größeren Alox₅₀₀-Partikel im Vergleich zu den kleineren Alox₁₀₀-Partikeln zurückzuführen, bei denen das Plateau erst bei 1,0 Gew.-% PEI-Beschichtungskonzentration erreicht wurde.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden Alox₅₀₀-Partikel mit einer PEI-Beschichtungskonzentration von 4 Gew.-% und einem daraus resultierenden Zeta-Potenzial von 38 ± 4 mV für die Untersuchungen der Partikeltrajektorien im optischen Mikroskop hergestellt. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass die Oberfläche mit PEI-Molekülen maximal besetzt ist.

3.1.4 Alox₅₀₀ und Zirox₂₀₀ mit AOT, AMT und ACT in Wasser

Für die Untersuchungen in unpolaren Lösemitteln mussten die Oberflächen der Partikel mit entsprechenden Dispergatoren funktionalisiert werden.

Zeta-Potenzial

Die mit AOT, AMT und ACT beschichteten Alox₅₀₀-Partikel ließen sich nach der Gefriertrocknung nicht erneut in einem polaren Lösemittel dispergieren, sodass die Herstellung einer wässrigen oder ethanolischen Suspension für die Messung des Zeta-Potenzials nicht möglich war. Diese Beobachtung deutet bereits auf die erfolgreiche Oberflächenmodulation hin. Die Partikel wurden in Cyclohexan dispergiert. Thomas et al. weisen jedoch darauf hin, dass Zeta-Potenzial-Messungen in unpolaren Lösemitteln häufig Artefakte aufweisen, da für die Partikelbewegung hohe elektrische Feldstärken nötig sind.^[28] Die Mittelwerte der einzelnen Messungen in Cyclohexan ergeben eine Erhöhung des Zeta-Potenzials von 24 ± 3 mV für unbeschichtete Alox₅₀₀-Partikel auf 105 ± 8 mV, 99 ± 33 mV, bzw. 95 ± 11 mV für eine Beschichtung mit ACT, AMT, bzw. AOT. Das Zeta-Potenzial von 39 ± 6 mV für unbeschichtete Zirox₂₀₀-Partikel erhöht sich auf 69 ± 10 mV durch die

Beschichtung mit AOT. Die unbeschichteten Alox₅₀₀-Partikel und Zirox₂₀₀-Partikel durchliefen zur Vergleichbarkeit den gleichen Beschichtungsprozess wie die zu modifizierenden Partikel, allerdings in Reinstwasser ohne Zugabe von Dispergatoren. Trotz der großen Fehler der einzelnen Werte ist die Erhöhung des Zeta-Potenzials im Vergleich zu den unbeschichteten Partikeln signifikant und beweist eine erfolgreiche Beschichtung der Oberfläche.

Thermogravimetrische Analyse

Mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) kann die Masse an Dispergator auf der Partikeloberfläche ermittelt werden, da dieser sich bei einer Erwärmung auf 900 °C zersetzt und somit eine Abnahme der Probenmasse beobachtet werden kann. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse von reinem AOT, AOT beschichteten Alox₅₀₀-Partikeln und AOT beschichteten Zirox₂₀₀-Partikeln ist im Diagramm in Abbildung 17 gezeigt. Die Ergebnisse sind in einem Temperaturbereich von 100 °C bis 900 °C dargestellt, da bei Temperaturen von weniger als 100 °C der Masseverlust auf möglicherweise vorhandene Restfeuchtigkeit zurückzuführen ist, wodurch die Ergebnisse verfälscht werden könnten. Die Messwerte bei einer Temperatur von 100 °C wurden auf 100% Masse festgelegt.

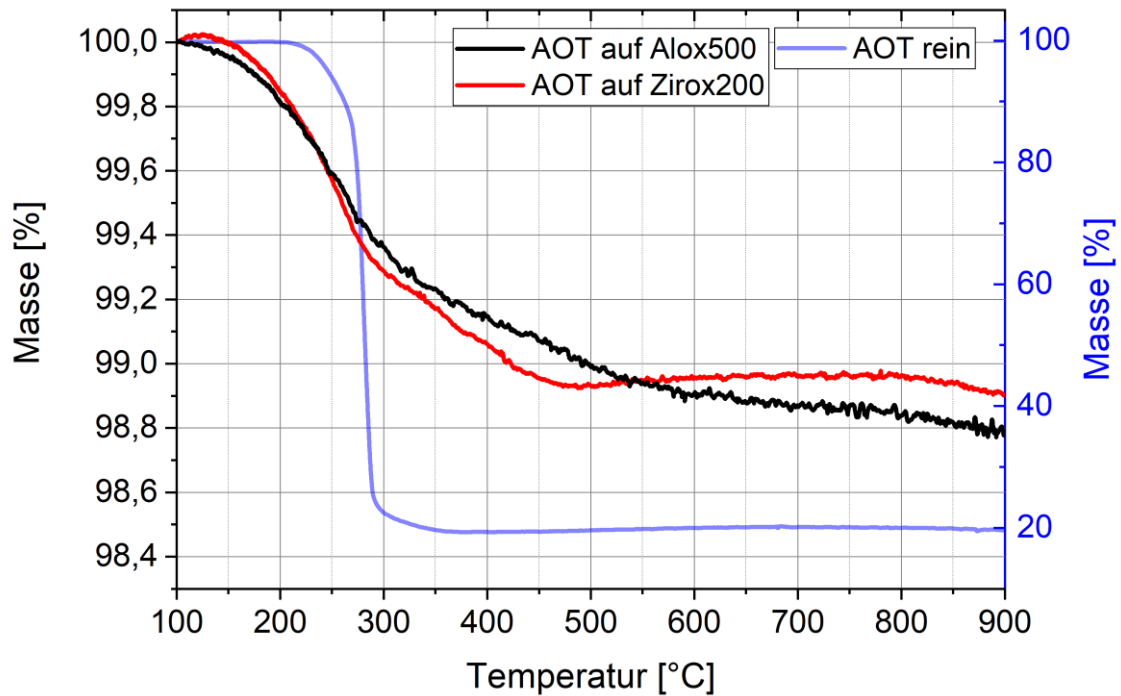


Abbildung 17: TGA-Diagramm für AOT beschichtete Alox₅₀₀-Partikel (schwarz), Zirox₂₀₀-Partikel (rot) und reines AOT (blau). Die linke y-Achse (schwarz) bezieht sich auf die beiden Partikelproben, die rechte y-Achse (blau) auf die reine AOT-Probe. Die Darstellung der Masse beginnt bei einer Temperatur von 100 °C und 100%. Die Massenabnahme der Partikelproben beginnt bereits bei 100 °C und endet bei etwa 500 °C. Die Massenabnahme der reinen AOT-Probe beginnt bei 200 °C und endet bei 360 °C. Der schwankende Verlauf der gemessenen Masse der Partikelproben entsteht durch kleinste Störungen der Messung, die aufgrund der hohen Auflösung der y-Achse deutlicher hervortreten, als bei der reinen AOT-Probe. Der gesamte Massenverlust der beiden Partikelproben beläuft sich auf etwa 1%, was bei einer Einwaage von 15 mg einer Masse von 0,15 mg entspricht.

Der Verlauf der Massenabnahme von reinem AOT zeigt, dass der Dispergator in einem Temperaturbereich zwischen 200 °C und 360 °C zersetzt wird. Die Massenabnahme der beiden Partikelproben von jeweils etwa 1% findet über einen etwas größeren Temperaturbereich von 100 °C bis etwa 570 °C statt. Generell ist der Massenverlauf der beiden Partikelproben ähnlich. Die Massenabnahme verläuft ähnlich wie die der reinen AOT-Probe. Ab etwa 280 °C, nimmt die Masse der beiden Proben linear ab, was aus der monoton fallenden Geraden im Diagramm hervorgeht. Für die Alox₅₀₀-Partikel nimmt diese Gerade bei etwa 570 °C, für die Zirox₂₀₀-Partikel bereits bei etwa 500 °C einen, im Rahmen der Messgenauigkeit, waagrechten Verlauf an, der das Ende der Zersetzung des organischen Materials anzeigt. Das frühere Ende der Zersetzung könnte darauf hindeuten, dass die Masse der Dispergator-Schicht auf den Zirox₂₀₀-Partikeln etwas geringer ist als auf den Alox₅₀₀-Partikeln, was jedoch im Rahmen des Messfehlers nicht signifikant ist.

Die erfolgreiche Beschichtung der Oberflächen der AloX₅₀₀- und der ZiroX₂₀₀-Partikel kann durch die gezeigten TGA-Ergebnisse belegt werden. Da der Masseverlust von ca. 1% (entsprechen etwa 0,15 mg) nahe an der Detektionsgrenze der Waage liegt, kann nicht von einer quantitativen Genauigkeit ausgegangen werden. Darüber hinaus ist der Masseverlust nicht spezifisch für einen bestimmten Dispergator, sondern kann ebenso durch organische Verunreinigungen der Probe zustande kommen. Auf eine quantitative Auswertung wird daher an dieser Stelle verzichtet. Es werden zusätzlich Infrarot-Spektren aufgenommen, die nach einer Kalibrierung quantitative Rückschlüsse auf die tatsächliche Masse des Dispergators auf der Partikeloberfläche erlauben.

Infrarot-Spektroskopie

Eine Untersuchung der Partikel mithilfe eines Fourier-transformations-Infrarot-Spektrometers (FTIR) liefert spezifische Informationen über Bestandteile der Molekülstruktur eines Dispergators auf der Partikeloberfläche. Die Analyse der Absorptionsbanden lässt auf Grundlage einer Kalibrierung Aussagen über die tatsächlich vorhandene Masse des Dispergators auf der Partikeloberfläche zu. Im Gegensatz zu der TGA kann anhand einer qualitativen Analyse der spezifischer Absorptionsbanden verifiziert werden, dass es sich bei dem organischen Material auf der Partikeloberfläche tatsächlich um den Dispergator handelt, der zur Beschichtung der Partikel verwendet worden ist. Eine quantitative Analyse der Absorption ermöglicht eine empfindlichere Bestimmung der Masse des Dispergators auf der Partikeloberfläche. Das Vorgehen orientiert sich an der Methode, die von Hesse, Meier und Zeeh beschrieben wird.^[242] Die IR-Spektren in Abbildung 18A, C und E zeigen die jeweils analysierten IR-Bande bei der Wellenzahl 2937 cm⁻¹, 2958 cm⁻¹ und 2960 cm⁻¹ sowie das IR-Spektrum im umgebenden Wellenzahlbereich von 2700 cm⁻¹ bis 3300 cm⁻¹. Zur Bestimmung der absoluten Absorption der entsprechenden Bande wurde eine Strecke zwischen zwei Referenzpunkten als Basislinie errechnet, wobei einer der Referenzpunkte bei höherer Wellenzahl, der andere bei niedrigerer Wellenzahl als die zu untersuchende Bande liegt.^[242] Die abgelesenen Werte der Absorption sind als Funktion der Masse des Dispergators in den Diagrammen rechts neben den IR-Spektren dargestellt. Abbildung 18D und F zeigen die Kalibrierungsgeraden für AMT und AOT, die anhand der Intensität der Bande der asymmetrischen (C-H)-Streckschwingungs-Mode bei 2958 cm⁻¹ bzw. 2960 cm⁻¹^[243] der terminalen CH₃-Gruppe bei verschiedenen Dispergator-Massen erstellt wurden.

Abbildung 18B zeigt die Kalibrierungsgerade für ACT, die anhand der asymmetrischen (C-H)-Streckschwingungs-Mode von CH₂-Gruppen bei 2937 cm⁻¹ erstellt wurde^[242, 244, 245], da im ACT-Molekül keine terminalen CH₃-Gruppen vorhanden sind.

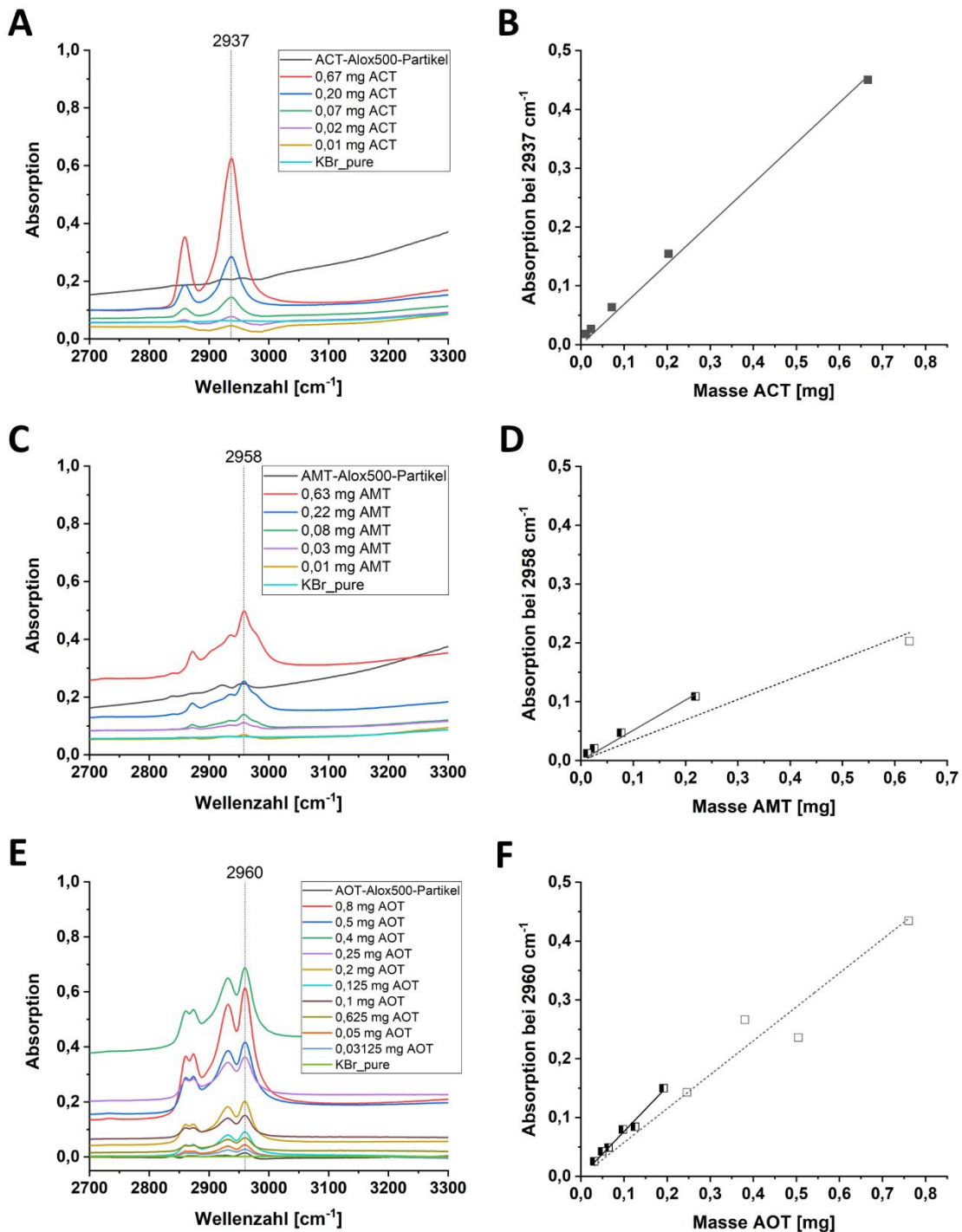


Abbildung 18: **A, C, E:** IR-Spektren der Absorption bei Wellenzahlen von 2700 cm⁻¹ bis 3300 cm⁻¹ für ACT, AMT und AOT. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen die unterschiedliche eingewogene Masse des Dispergators im KBr-Pellet bis hin zu reinem KBr. Die schwarze Linie zeigt das IR-Spektrum der beschichteten Alox₅₀₀-Partikel. Die charakteristische Wellenzahl für die IR-Bande

der CH_2 bzw. CH_3 -Streckschwingung ist mit 2937 cm^{-1} , 2958 cm^{-1} , bzw. 2960 cm^{-1} als gepunktete, senkrechte Linie gekennzeichnet. **B, D, F:** Auftragung der Absorption als Funktion der eingewogenen Masse des Dispergators im Pellet. Die Absorptionen bei 2892 cm^{-1} und 2986 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} und 3050 cm^{-1} , bzw. 2800 cm^{-1} und 3050 cm^{-1} dienten als Referenzpunkte für die Basislinie. **D, F:** Der lineare Fit (gepunktete Linie) für alle analysierten Datenpunkte (hohles Quadrat und halbgefüllte Quadrate) hat für AMT, bzw. AOT einen Pearson Korrelationskoeffizienten von $0,9826$, bzw. $0,98951$ und eine Steigung von $(0,34596 \pm 0,03269)\text{ mg}^{-1}$, bzw. $(0,57622 \pm 0,02804)\text{ mg}^{-1}$. **B, D, F:** Der lineare Fit (durchgezogene Linie) für Dispergator-Massen unter $0,2\text{ mg}$ (ausschließlich halbgefüllte Quadrate) hat für ACT, AMT, bzw. AOT einen Pearson Korrelationskoeffizienten von $0,99856$, $0,99448$, bzw. $0,99753$ und eine Steigung von $(0,68546 \pm 0,01843)\text{ mg}^{-1}$, $(0,51421 \pm 0,03133)\text{ mg}^{-1}$, bzw. $(0,76288 \pm 0,02405)\text{ mg}^{-1}$.

Die Zunahme der Absorption der Untersuchten IR-Bande bei zunehmender Dispergator-Masse ist deutlich zu erkennen. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz^[229] nimmt die Absorption eines Stoffes linear mit dessen Konzentration zu. Daher wurden die Datenpunkte der drei Dispergatoren linear gefittet, wobei der Punkt für 0 Absorption bei 0 mg Dispergator-Masse festgelegt wurde. Für AMT und AOT wurden zwei lineare Fitfunktionen berechnet. Die gepunktete Gerade ist die Ausgleichsgerade für alle bestimmten Datenpunkte. Allerdings ist bei Dispergator-Massen über $0,2\text{ mg}$ eine Trübung der Pellets feststellbar. Offensichtlich ist diese Trübung nicht nur im sichtbaren Bereich, sondern auch im IR-Bereich vorhanden, sodass die gemessene Absorption für das gesamte IR-Spektrum ansteigt. Durch die Trübung kommt es zu verstärkter Streuung, sodass am Detektor eine geringere Intensität detektiert wird, wodurch die Absorption scheinbar erhöht ist. Beim Vergleich mit der Ausgleichsgeraden der Absorptionswerte für Dispergator-Massen unter $0,2\text{ mg}$ (durchgezogene Linie) fällt auf, dass die Absorption für höhere Dispergator-Massen deutlich unterhalb der Geraden liegen. Offenbar führt die Trübung und die damit verbundene Erhöhung der Absorption über den gesamten Bereich des IR-Spektrums zu einer Verringerung der effektiven Absorption einzelner IR-Banden. Die erwartete Dispergator-Masse auf den beschichteten Alox₅₀₀-Partikeln liegt in einem Bereich von unter $0,1\text{ mg}$. Daher ist eine Extrapolation auf Basis der Werte bis $0,2\text{ mg}$ für AMT und AOT sinnvoll, da so die abweichende Absorption bei höheren Dispergator-Massen das Ergebnis nicht verfälscht. Für ACT liegen alle gemessenen Absorptionen auf einer Geraden, weshalb hier nur ein linearer Fit durchgeführt wurde. Die Tatsache, dass die Ausgleichsgeraden aller analysierten Punkte eine Pearson Korrelationskoeffizienten von mehr als $0,98$ aufweisen unterstreicht die Exaktheit und Validität der Methode. Die Steigungen der linearen Fits für alle drei Dispergatoren sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Die Betrachtung der IR-Spektren der beschichteten Alox₅₀₀-Partikel zeigt, dass die Wellenzahlen der Absorptionsbanden der untersuchten Partikel mit den Wellenzahlen der Absorptionsbanden der Kalibrierungsmessungen mit reinen Dispergatoren übereinstimmen. Folglich war die Beschichtung der Partikel mit dem jeweiligen Dispergator erfolgreich.

Die Masse des Dispergators auf der Partikeloberfläche wird mittels quantitativer IR-Analyse für Alox₅₀₀-Partikel bestimmt. Die Dispergator-Massen für die eingewogene Masse an Partikeln wird berechnet, indem die gemessene Absorption durch die entsprechende Steigung des linearen Fits der jeweiligen Kalibrierungsmessung geteilt wird. Aus der so ermittelten Dispergator-Masse können weitere charakteristische Größen ermittelt werden. Die Werte sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Übersicht über die gemessenen Absorptionen der KBr-Pellets mit den beschichteten Alox₅₀₀-Partikeln, sowie die Steigungen der Fit-Geraden aus der Kalibrierung und die daraus errechneten Massen der Dispergatoren ACT, AMT und AOT auf Alox₅₀₀-Partikeln. Bei der Angabe zur Masse der Alox₅₀₀-Partikel im KBr-Pellet ist die jeweilige Dispergator-Masse bereits von der Einwaage subtrahiert worden. Die Werte sind der Nachvollziehbarkeit halber auf drei Nachkommastellen angegeben und spiegeln nicht zwingend die Genauigkeit der Messmethode wider. Ein ausführlicher Rechenweg ist im Anhang 5.2 am Beispiel von ACT gezeigt und gilt analog für AMT und AOT.

	ACT	AMT	AOT
Absorption bei 2937 cm ⁻¹ , 2958 cm ⁻¹ , bzw. 2960 cm ⁻¹	0,008	0,020	0,018
Steigung des linearen Fits der Kalibrierung [mg ⁻¹]	0,685	0,514	0,763
Masse des Dispergators entsprechend Kalibrierung [mg]	0,012	0,038	0,024
Masse der Alox ₅₀₀ -Partikel im KBr-Pellet [mg]	5,58	5,19	4,74
Anteil der Beschichtung [Gew.-%]	0,21	0,73	0,51
Anteil der Beschichtung [mg/m ²]	0,69	2,40	1,68
Schichtdicke [nm]	0,63	2,17	1,52
Platzbedarf bei Monolayer pro Molekül [Å ²]	92	27	44

Die Messwerte zeigen, dass die Masse an AMT auf der Partikeloberfläche mit 0,038 mg am größten ist. Es folgt die Masse an AOT mit 0,024 mg und die Masse an ACT mit 0,012 mg. Dies entspricht einem Masseanteil von 0,73, 0,51, bzw. 0,21 Gew.-% des jeweiligen Dispergators auf der Partikeloberfläche. Da die Dispergator-Konzentration während der Beschichtung mit je 20 Gew.-% deutlich höher war, kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche komplett mit dem Dispergator beschichtet ist. Der Dispergator wurde offensichtlich in

ausreichendem Überschuss verwendet. Die Dispergator-Masse, die nach dem Waschen der Partikel auf ihrer Oberfläche verblieben ist, korreliert mit den Struktureigenschaften der Dispergator-Moleküle. AMT beschichtete Partikel weisen den höchsten Massenanteil an Dispergator auf, ACT beschichtete Partikel den geringsten. Die AMT-Moleküle der Beschichtung bestehen aus kurzen C4 und C1-Ketten. ACT-Moleküle besitzen hingegen zwei Cyclohexan-Ringe, die entweder in Sessel- oder Wannenkonformation vorliegen. Je größer die einzelnen Dispergator-Moleküle sind, desto mehr Platz beanspruchen sie auf der Partikeloberfläche und desto weniger Moleküle passen auf die Oberfläche.

Für die Berechnung des Beschichtungsanteils in mg/m^2 sowie der Schichtdicke werden kugelförmige, monodisperse AlOx_{500} -Partikel mit einem Radius von 250 nm und einer Dichte von $3,95 \text{ g/cm}^3$ angenommen. Die Oberflächen werden als glatt und ohne Mikroporen angenommen. Bei einer gleichmäßigen Verteilung der Dispergator-Moleküle auf der Oberfläche ergibt sich die Schichtdicke des Dispergators wie in Tabelle 7 dargestellt in der Größenordnung eines Nanometers. Der unterschiedliche Flächenbedarf eines Dispergator-Moleküls auf der Partikeloberfläche ist bei der Berechnung der Schichtdicke jedoch nicht berücksichtigt. Ausgehend von der Annahme eines größeren Raumbedarfs der ACT-Moleküle weisen diese einen größeren Abstand zueinander auf der Partikeloberfläche auf. Daher wird weniger Masse an ACT pro Quadratmeter Oberfläche benötigt, um dennoch eine vollständige Beschichtung der Oberfläche zu erreichen. So ist auch bei der geringen Dispergator-Masse für ACT von einer vollständigen Beschichtung der Oberfläche auszugehen.

Aus der molaren Masse von 384,42 g/mol, 388,45 g/mol, bzw. 444,56 g/mol für ACT, AMT, bzw. AOT lässt sich die Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche aus der Dispergator-Masse ermitteln. Ein Partikel wird näherungsweise als Kugel betrachtet, sodass die Oberfläche aus dem Radius berechnet werden kann. Der Flächenbedarf eines einzelnen Dispergator-Moleküls für eine Dispergator-Monoschicht ergibt sich dann als Quotient aus der Oberfläche des Partikels und der Anzahl der Moleküle für ACT, AMT, bzw. AOT zu 92 \AA^2 , 27 \AA^2 , bzw. 44 \AA^2 unter der Annahme, dass die Partikeloberfläche vollständig mit Dispergator abgesättigt ist. Bei Ausbildung von Doppelschichten wie von Esumi et al. beschrieben,^[144] verdoppeln sich die Werte für den Flächenbedarf eines Dispergator-Moleküls, da nur noch näherungsweise halb so viele Moleküle pro Schicht vorhanden sind. Die Ergebnisse der Flächenbeanspruchung auf der Partikeloberfläche bestätigen die Annahmen zum Platzbedarf der einzelnen Dispergator-

Moleküle auf der Oberfläche. Kemp et al. geben die Querschnittsfläche der polaren, sulfonierten Kopfgruppe des AOT-Moleküls mit etwa 55 Å an.^[246] Eine ausführliche Beispiel-Rechnung der Werte für ACT ist im Anhang 5.2 *Berechnung des Platzbedarfs eines Dispergator-Moleküls* (Seite 129 f.) gezeigt und gilt stellvertretend für AMT und AOT.

3.2 Das elektrische Feld

Für die Darstellung der Partikelgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke, ist eine genaue Kenntnis der elektrischen Feldstärke notwendig. Die Ergebnisse der Berechnung mit Excel sowie der Simulation mit Comsol Multiphysics werden in den folgenden Absätzen erläutert und diskutiert.

3.2.1 Berechnung

Eine Berechnung des elektrischen Feldes für den einfachen Fall zweier Punktladungen kann mittels Excel durchgeführt und mittels Origin dargestellt werden. Die Feldvektoren und der Betrag des elektrischen Feldes zweier ungleichgeladener Punktladungen mit Ladungsbetrag $|+q| = |-q| = 1$ und einem Abstand von 16 Koordinateneinheiten sind in Abbildung 19 dargestellt.

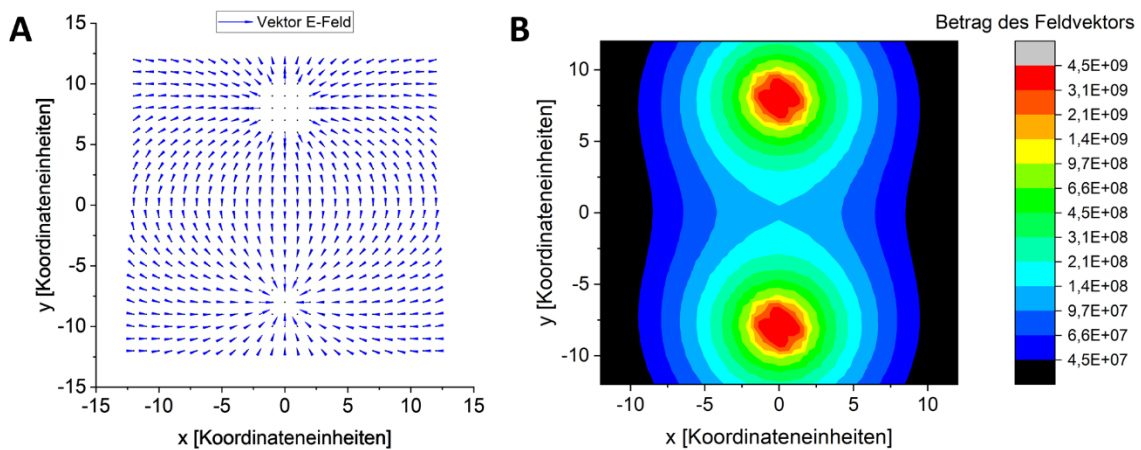


Abbildung 19: Ergebnisse der Berechnung des elektrischen Feldes für 625 Punkte in der Umgebung zweier Punktladungen. **A:** Darstellung des elektrischen Feldes als blauer Pfeil für jeden Punkt der 25x25-Punkte-Matrix. Die Richtung des Pfeils zeigt in Richtung des elektrischen Feldes, die Länge des Pfeils zeigt die Stärke des elektrischen Feldes an. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Vektoren des elektrischen Feldes der acht Koordinatenpunkte in direkter Nachbarschaft zu den Punktladungen nicht dargestellt, da die Pfeillängen aufgrund der großen Feldstärken große Bereiche der Darstellung verdecken würden. Die Koordinaten für die zwei Punktladungen lauten $(0|9)$ für $+q$ und $(0|-9)$ für $-q$ mit $|+q| = |-q| = 1$. **B:** Contour-Plot des Betrags des elektrischen Feldvektors. Die Feldstärke ist auf der logarithmischen Farbskala am rechten Rand des Bildes dargestellt. Für die beiden Punkte $(0|9)$ und $(0|-9)$ existiert kein Feldvektor, da sich an diesen Stellen die Ladungen befinden. Zur besseren Anschaulichkeit wurden diese beiden Punkte in der Farbe der umgebenden Feldstärke dargestellt.

Die unterschiedlichen Richtungen und Längen der Feldvektoren in Abbildung 19A zeigen das inhomogene elektrische Feld zwischen den zwei Punktladungen. Im mittleren Bereich zwischen den Ladungen, $-2 < y < 2$, verlaufen die Feldvektoren jedoch näherungsweise parallel, sodass in diesem Bereich näherungsweise ein homogenes elektrisches Feld vorliegt. Die Länge der Vektoren ist umso größer, je näher die Koordinatenpunkte an den Punktladungen liegen. Da die Länge der Vektoren direkt proportional zum Betrag des elektrischen Feldes ist, nimmt der Betrag der elektrischen Feldstärke mit abnehmendem Abstand zur Punktladung zu, was dem Coulombschen Gesetz entspricht (siehe Gleichung (2)). Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Vektoren des elektrischen Feldes der acht Koordinatenpunkte in direkter Nachbarschaft zu den Punktladungen nicht dargestellt, da die Pfeillängen aufgrund der großen Feldstärken große Bereiche der Darstellung verdecken würden. Für die Koordinatenpunkte der Ladungen ist Gleichung (12) nicht definiert (Division durch null), weshalb auch diese beiden Punkte ohne Feldvektor dargestellt sind. Insgesamt ergibt sich ein spiegelsymmetrischer Verlauf der Feldvektoren zur Spiegelachse $x = 0$. Der Betrag des elektrischen Feldes für jeden der 625 Koordinatenpunkte, mit Ausnahme der

beiden Positionen der Ladungen, wurde mit Gleichung (13) bestimmt und als Contour-Plot in Abbildung 19B dargestellt. Für die beiden Punkte der Ladungspositionen, deren y -Koordinatenwerte keine Feldvektorberechnung zulassen, wurde der Wert der Feldstärke der Umgebung von $4,5 \cdot 10^9$ eingesetzt, um eine kontinuierliche Farbverteilung im Contourplot zu erhalten. Tatsächlich geht der Wert des elektrischen Feldes für $r \rightarrow 0$ gegen unendlich. Anhand des raschen Farbwechsels von Rot nach Grün innerhalb weniger Koordinateneinheiten in der Nähe der Punktladungen lässt sich die schnelle Abnahme des elektrischen Feldes mit zunehmendem Abstand erkennen. In den grünen Bereichen ist die Feldstärke auf 10% des Maximalwertes, in den schwarzen Bereichen auf 1% des Maximalwertes abgesunken. Die Symmetrie bezüglich der Geraden $x = 0$ bleibt erhalten.

3.2.2 Simulation

Eine detailliertere Verteilung der elektrischen Feldstärke im komplexeren Aufbau der Flusskammer für die Mikroskopie-Untersuchungen, auf Grundlage der tatsächlichen Abmessungen und Abstände der Elektroden, wird mithilfe der Software Comsol Multiphysics erhalten. Abbildung 20 zeigt die Feldstärken des elektrischen Feldes bei einer Spannung von 5 V für verschiedene Elektrodenabstände, die mithilfe der Finite Elemente Software von Comsol Multiphysics simuliert wurden.

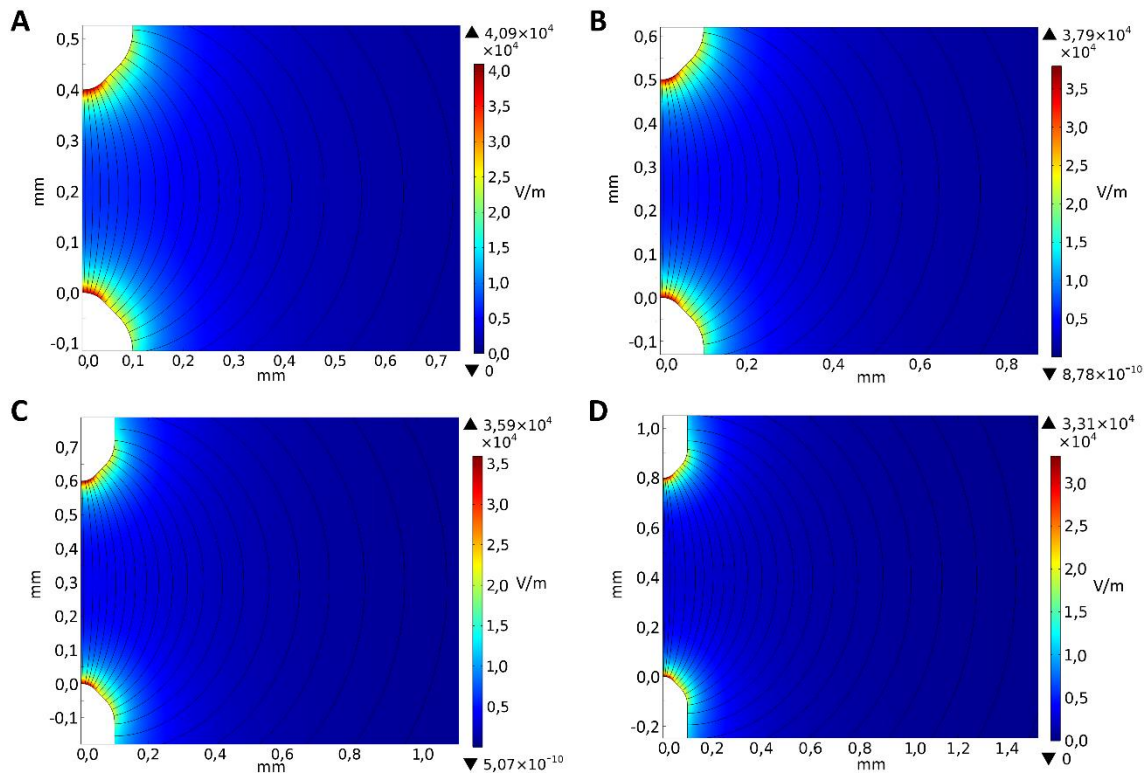


Abbildung 20: Simulation des elektrischen Feldes für einen Elektrodenabstand von 0,4 mm (A), 0,5 mm (B), 0,6 mm (C) und 0,8 mm (D) bei einer Potenzialdifferenz von 5 V. Die vertikale Achse stellt die y-Achse dar, die horizontale Achse die x-Achse. Aufgrund der Symmetrie des Aufbaus wird lediglich die Seite rechts von der Spiegelsymmetrieachse $x = 0$ mm simuliert. Weitere Spiegelsymmetrieachsen sind $y = 0,20$ mm (A), $y = 0,25$ mm (B), $y = 0,30$ mm (C), bzw. $y = 0,40$ mm (D). Die Übertragung der zweidimensionalen Simulation ins Dreidimensionale erfolgt durch die Rotationssymmetrieachse $x = 0$ mm. Die angezeigten Feldlinien zeigen den Verlauf und die Krümmung des elektrischen Feldes an, ihre Dichte ist aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch nicht proportional zur Feldstärke dargestellt. Die Farbskalen neben den Darstellungen der Feldstärke geben den Wert der Feldstärke in V/m für die jeweilige Färbung in der Simulation an. Am oberen und unteren Ende der Farbskalen sind die Maximal- bzw. Minimalwerte der Feldstärke in V/m angegeben. Die negativen Werte der y-Achse stellen lediglich Koordinatenpunkte dar und sind nicht als negative Längen zu interpretieren.

Die Maximalwerte des elektrischen Feldes befinden sich in unmittelbarer Nähe zur Metalloberfläche der Elektrodenspitzen und betragen $4,09 \cdot 10^4$ V/m, $3,79 \cdot 10^4$ V/m, $3,59 \cdot 10^4$ V/m, bzw. $3,31 \cdot 10^4$ V/m, für einen Elektrodenabstand von 0,4 mm, 0,5 mm, 0,6 mm, bzw. 0,8 mm. Der Maximalwert des elektrischen Feldes nimmt mit zunehmendem Abstand zwischen den Elektroden ab. Für alle vier Elektrodenabstände befindet sich der steilste Gradient des elektrischen Feldes in unmittelbarer Nähe zur Elektrodenoberfläche, was auch durch die rasche farbliche Veränderung in der Simulation erkennbar ist. Im Abstand von etwa 0,2 mm zur Elektrodenoberfläche hat die elektrische Feldstärke im Vergleich zum Maximalwert um mehr als 80% abgenommen.

Wie bereits in 2.4.1 *Aufbau* (Seite 76 ff.) beschrieben, sind die Elektrodenspitzen in der Flusskammer etwa 0,6 mm voneinander entfernt. Die Simulation für diesen Elektrodenabstand wird im Hinblick auf den steilen Gradienten des elektrischen Feldes in Elektrodennähe genauer betrachtet und in zwei Bereiche unterteilt. Abbildung 21 zeigt das Simulationsergebnis für einen Elektrodenabstand von 0,6 mm bei einer Spannung von 5 V. Dazu wurde Abbildung 20C an der x -Achse ($x = 0$ mm) gespiegelt und bei $y = 0,33$ mm zugeschnitten. Die negativen Werte der y -Achse stellen lediglich Koordinatenpunkte dar und sind nicht als negative Längen zu interpretieren. Das elektrische Feld ist durch die gepunktete Linie in zwei Bereiche unterteilt. Die gestrichelte Linie stellt den ungefähren Beobachtungsbereich unter dem Mikroskop bei 20-facher Vergrößerung dar.

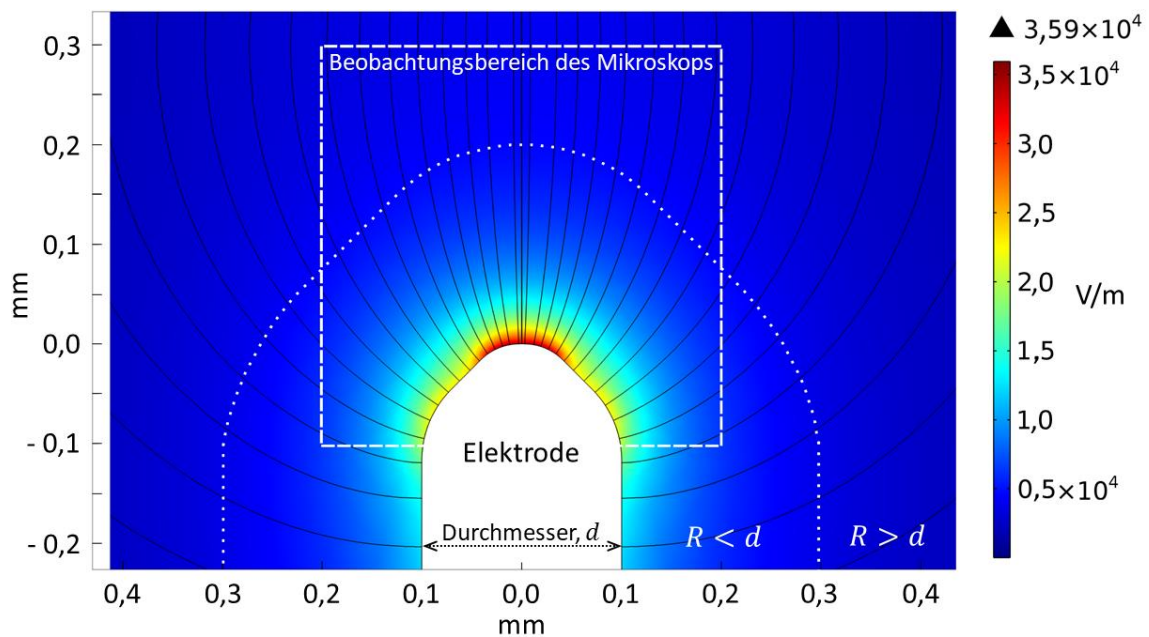


Abbildung 21: Simulation des elektrischen Feldes und der Feldlinien bei einer Potentialdifferenz von 5 V und einem Elektrodenabstand von 0,6 mm. Die Simulation des elektrischen Feldes aus Abbildung 20 ist an der x -Achse ($x = 0$ mm) gespiegelt und nahe der Spiegelsymmetrieachse $y = 0,30$ mm zugeschnitten, sodass die zweite Elektrode nicht abgebildet ist. Der Parameter d ist der Durchmesser der Elektrode ($d = 0,2$ mm) und R ist der kürzeste Abstand eines Partikels zur Elektrodenoberfläche. Die gepunktete Linie ist im Abstand $R = d$ zur Elektrodenoberfläche eingezeichnet. Für Entfernungen $R > d$ wird das elektrische Feld als homogen angenommen. Partikel, die sich weiter als 0,2 mm von der Elektrodenoberfläche befinden wechselwirken mit einem homogenen elektrischen Feld. Für $R < d$ existiert ein steiler Gradient des elektrischen Feldes in Richtung der Elektrodenoberfläche. Partikel, die sich näher als 0,2 mm an der Elektrodenoberfläche befinden wechselwirken mit einem inhomogenen elektrischen Feld. Die angezeigten Feldlinien zeigen den Verlauf und die Krümmung des elektrischen Feldes an, ihre Dichte ist aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch nicht proportional zur Feldstärke dargestellt. Die Farbskalen neben den Darstellungen der Feldstärke geben den Wert der Feldstärke für die jeweilige Färbung in der Simulation an. Am oberen Ende der Farbskala ist der Maximalwert der Feldstärke angegeben. Die negativen Werte der y -Achse stellen lediglich Koordinatenpunkte dar und sind nicht als negative Längen zu interpretieren. Die gestrichelte Linie in Form eines Quadrats entspricht dem beobachtbaren Bereich bei einer 20-fachen Vergrößerung.

Der Bereich des steilen Gradienten des elektrischen Feldes für $R < d$ ist anhand des schnellen Farbwechsels von Blau zu Rot gut sichtbar. Entlang der x -Achse nimmt die Feldstärke von ihrem Maximalwert $E_{max} = 36$ kV/m am Punkt (0|0) im Abstand von $R = d$ auf 15% am Punkt (0,2|0) ab. Für $R > d$ wird das Feld als homogen angenommen. Die Grenze zwischen quasi-homogenen und inhomogenen elektrischen Feld ist als gepunktete Linie dargestellt. Durch diese Unterscheidung können die Partikelgeschwindigkeiten für die zwei Bereiche getrennt analysiert werden.

Für die Auswertung ist es nötig einen Durchschnittswert für die elektrische Feldstärke in den beiden Bereichen zu bestimmen. Dazu erfolgt eine Mittelwertbildung auf Basis von 27 Einzelwerten, die gleichmäßig über die gesamte beobachtete Fläche verteilt sind (siehe Anhang 5.1 Berechnung des Mittelwerts der elektrischen Feldstärke, Seite 127 f.). Für eine Potenzialdifferenz von 5 V ergibt sich ein Wert von $10,2 \pm 5,8$ kV/m für $R < d$ bzw. $3,9 \pm 0,5$ kV/m für $R > d$. Die große Standardabweichung des Mittelwerts für $R < d$ von 57% kommt durch den steilen Gradienten zustande. Für $R > d$ beträgt die Standardabweichung 12%. Der Vergleich der relativen Standardabweichungen rechtfertigt die Unterteilung des gesamten beobachteten Bereichs (gestrichelte Linie) in zwei Teilbereiche. Aus den berechneten Mittelwerten für 5 V und der Annahme $E = 0$ V/m für eine Spannung von 0 V können die Feldstärken für die untersuchten Spannungen über lineare Inter- und Extrapolation bestimmt werden (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Mittelwerte der elektrischen Feldstärke bei verschiedenen Spannungen anhand der Simulationsauswertung für die Bereiche $R < d$ und $R > d$. Die Berechnung der Mittelwerte für 5 V auf Basis von 27 Einzelwerten ist in Anhang 5.1 gezeigt. Die übrigen Werte beruhen auf einer Inter- bzw. Extrapolation unter der Annahme, dass $E(0V) = 0$ V/m.

Spannung [V]		0	3	5	7,5	10	12,5	15
Elektrische Feldstärke [kV/m]	$R < d$	0	6,1	10,2	15,2	20,3	25,4	30,5
	$R > d$	0	2,4	3,9	5,9	7,8	9,8	11,8

3.3 Mikroskopie

3.3.1 Entwicklung des Aufbaus für die Mikroskopie-Untersuchungen

Für die Untersuchung der Partikelbewegung im elektrischen Feld wurde ein Aufbau konstruiert, der die Betrachtung unter einem Mikroskop ermöglicht. Im Folgenden wird die Notwendigkeit der jeweiligen Weiterentwicklung der einzelnen Entwicklungsstufen erläutert, um final die Beobachtung einer lokalen elektrophoretischen Abscheidung zu ermöglichen. Abbildung 22 gibt einen Überblick über die wesentlichen Entwicklungsstufen in chronologischer Reihenfolge.

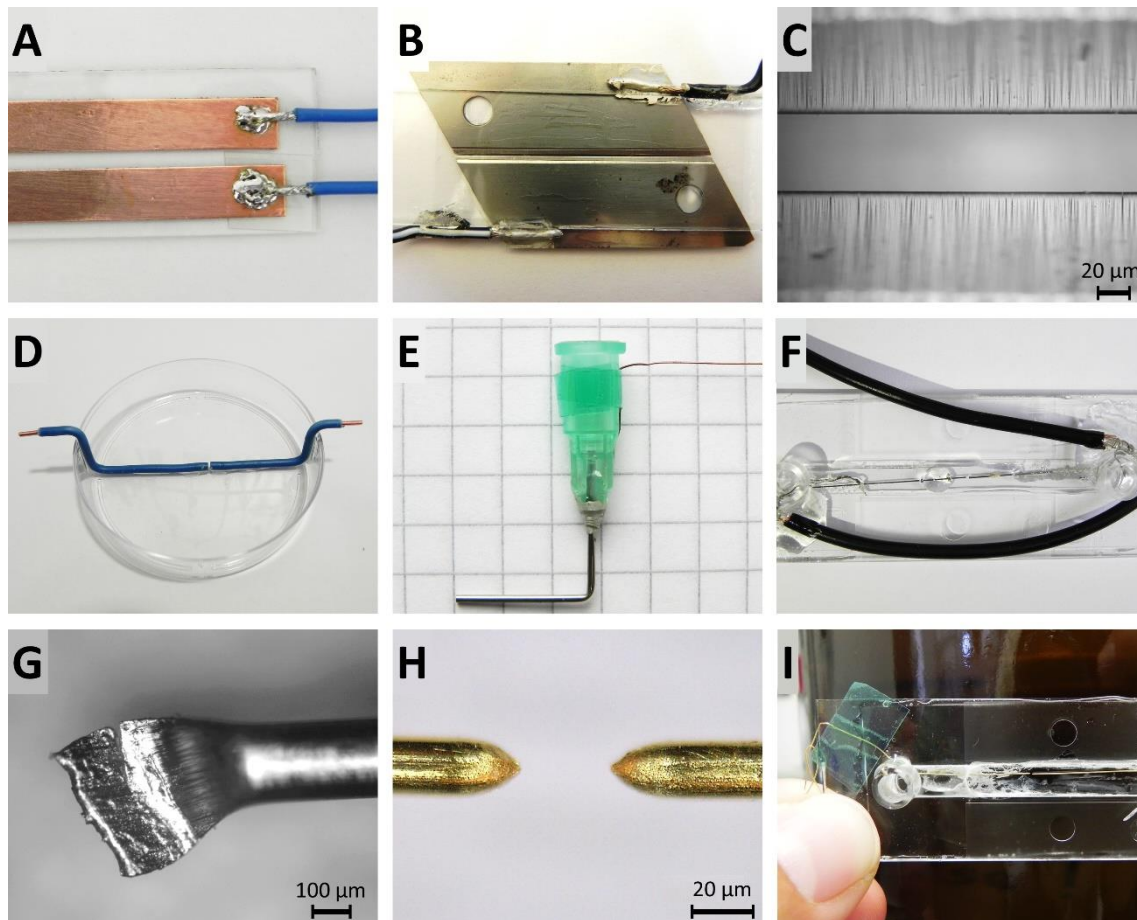


Abbildung 22: Entwicklungsstufen des Aufbaus für Mikroskopie-Untersuchungen. Für alle Aufnahmen unter einem Mikroskop sind die Maßstäbe angegeben, die mithilfe eines Kalibrierungslineals bestimmt wurden. **A:** Zwei Streifen aus Kupferfolie, die parallel auf einen Objektträger geklebt wurden und mit zwei Kupferdrähten als Kontaktierung verlötet wurden. **B:** Zwei Teile einer Teppichmesser Klinge, die parallel auf einen Glasobjektträger geklebt wurden und mit zwei Kupferdrähten als Kontaktierung mit Silberlack verbunden wurden. **C:** Vergrößerung des Spaltes zwischen den Teppichmesserklingen aus Abbildung 22B. **D:** Zwei isolierte Kupferdrähte in einer Petrischale wurden so ausgerichtet und fixiert, dass ihre plan geschliffenen Enden parallel gegenüberstehen. **E:** Eine Kanüle wurde mit Silberlack leitend mit einem Kupferdraht verbunden. Die Verbindungsstelle wurde anschließend mit Epoxidharz ummantelt und fixiert. **F:** Ein Edelstahldraht und eine Kanüle wurden in geringem Abstand in einer transparenten ibidi-Flowchamber (μ -Slide I Luer) fixiert. **G:** Vergrößerung eines Edelstahldrahtendes nach Durchtrennung des Drahtes mit einer Kneifzange. **H:** Definierte Spitzegeometrie durch Erhitzen des Golddrahtes bei anliegender Zugspannung bis zum Zerreißen des Drahtes. **I:** Ablagerungen (Trübung) und Beschädigung der ibidi-Flowchamber nach Untersuchungen in Cyclohexan.

Zu Beginn der Arbeit wurden zur Erzeugung eines elektrischen Feldes zwei selbstklebende Kupferfolien möglichst parallel zueinander auf einem Glasobjektträger verklebt und über zwei aufgelötete Kupferkabel mit einer Spannungsquelle verbunden. Mit diesem Aufbau gelang bereits für kurze Zeit die Bewegung von suspendierten Partikeln im elektrischen Feld. Das Suspensionsmedium verdunstete jedoch sehr schnell, wodurch die Partikel auf der Glasoberfläche haften blieben und nicht mehr im elektrischen Feld bewegt werden konnten.

Nachteilig war außerdem die hohe Rauigkeit der Ränder der Kupferfolie bei mikroskopischer Betrachtung. Gerade bei kleinen Abständen der Kupferfolien konnten dadurch Feldspitzen entstehen, wenn sich die Folien lokal besonders nahestanden. Dadurch war die Reproduzierbarkeit des Aufbaus erschwert. Diese beiden Probleme wurden in der nächsten Entwicklungsstufe behoben. Anstelle der Kupferfolien wurden Teppichmesserklingen verwendet, deren geschliffene Klingen eine deutlich geringere Rauigkeit besitzen (siehe Abbildung 22C). Um die rasche Verdunstung des Mediums zu verhindern wurde ein weiterer Glasobjektträger als Deckel aufgeklebt (siehe Abbildung 22B). Mit diesem Aufbau konnten geladene, suspendierte Partikel in einem elektrischen Feld bewegt und dabei unter einem Mikroskop für längere Zeit beobachtet werden. Eine lokale elektrophoretische Abscheidung konnte jedoch nicht erzielt werden, da die Klingen eine räumliche Ausdehnung entlang ihrer Schnittkante besitzen. Die Partikel konnten somit nicht an einem Punkt der Elektroden fokussiert werden. Abbildung 22D zeigt die nächste Entwicklungsstufe, in der näherungsweise punktförmige Elektroden verwendet wurden, um eine Fokussierung der Partikel zu ermöglichen. Ein isolierter Kupferdraht wurde in zwei Teile geschnitten, die Schnittflächen planar geschliffen und die planaren Enden parallel gegenüberstehend mit Zweikomponentenkleber in einer Petrischale fixiert. Um Verdunstung zu vermeiden wurde die Petrischale abgedeckt. Durch die Isolierung der Kupferdrähte war der Abstand der Elektroden vom Boden der Petrischale größer als der Arbeitsabstand des Mikroskopobjektivs, sodass die Ebene zwischen den Elektroden nicht scharf abgebildet werden konnte. Der Aufbau musste daher weiter verkleinert werden. Außerdem wäre das Material der Petrischale instabil gegenüber dem späteren Suspensionsmedium Cyclohexan gewesen. Um außerdem die Entstehung von Metallionen in der Suspension ausschließen zu können wurden edlere Metalle als Kupfer als Elektrodenmaterial eingesetzt. Simulationen zeigten außerdem, dass die Isolation der Elektroden nicht notwendig ist. Abbildung 22E zeigt eine Spritzenkanülen aus Edelstahl als Elektrode, durch die die Suspension direkt in das elektrische Feld dosiert werden konnte. Dabei würden jedoch Flüssigkeitsströmungen entstehen, die die elektrophoretische Bewegung der Partikel beeinflussen können. Der Grund für das Interesse an einer Kanüle als Elektrode war ihre Geometrie und die damit verbundene Möglichkeit der Partikelfokussierung, wenn die Drahtelektrode exakt mittig zur hohlen, kreisförmigen Kanülen-Elektrode ausgerichtet wurde. Für den Aufbau in Abbildung 22F wurde eine Kanülen-Elektrode zusammen mit einer Elektrode aus Edelstahldraht in einer Flusskammer (μ -Slide I

Luer, ibidi GmbH, Deutschland) eingebaut. Die Flusskammer hat eine Länge von 50 mm, eine Breite von 5,0 mm und ist 800 µm tief. Der Arbeitsabstand des Objektivs war somit ausreichend, um die Ebene zwischen den Elektroden scharf abzubilden. Die beiden Öffnungen der Kammer konnten zum Einfüllen der Suspension oder zum Spülen der Kammer verwendet werden. Die Öffnungen können nach Befüllen geschlossen werden, sodass ein Verdunsten des Suspensionsmediums verhindert wird. Das exakte Ausrichten der Drahtelektrode auf die Mitte der hohlen Kanülen-Elektrode war jedoch praktisch nicht durchführbar. Es gab immer einen Punkt auf dem Ende der Kanüle, dem die Drahtelektrode am nächsten war, sodass keine Fokussierung erzielt werden konnte. Daher wurde durch eine zweite Drahtelektrode ersetzt, um den Aufbau symmetrischer zu gestalten. Beim Abzwicken der Drahtelektroden mit der Kneifzange entstand am Drahtende eine Quetschung des Drahtes, die nicht der gewünschten punktförmigen Geometrie der Elektrode entspricht (siehe Abbildung 22G). Auch durch nachträgliches Schleifen der Elektroden konnte keine reproduzierbare Spitzengeometrie erzielt werden. Daher wurden die Drahtelektroden nach der in *2.4.1 Aufbau* (Seite 76 ff.) beschriebenen Methode unter Erwärmung und Zugspannung hergestellt. Abbildung 22H zeigt das Ergebnis dieser Methode anhand von Goldelektroden, die letztlich die Elektroden aus Edelstahl draht im Aufbau ersetzen. Abbildung 22I zeigt, dass das Polymer-Material der Flusskammer von ibidi nicht stabil gegenüber Cyclohexan war, was anhand der Trübung und der Ablagerungen zu erkennen ist. Der letzte Schritt der Entwicklung des Aufbaus bestand daher darin, das optimierte Flusskammerdesign auf eine selbstgebaute Flusskammer zu übertragen und dabei auch den Arbeitsabstand des Mikroskops zu berücksichtigen. Durch den Rahmen aus glasfaserverstärktem Kunststoff wurden Untersuchungen in Cyclohexan möglich. Dieser Aufbau wird für alle Untersuchungen verwendet, die im Folgenden diskutiert werden. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus ist in *2.4.1 Aufbau* (Seite 76 ff.) dargelegt.

Zusammenfassend verändert sich zunächst der Querschnitt der Elektroden von eindimensional nach punktförmig und das Elektrodenmaterial von Kupfer über Edelstahl zu Gold. Der zunächst offene Aufbau wird verschlossen und in eine Flusskammer eingebaut, um störende Verdunstungseffekte zu minimieren und den Arbeitsabstand des Mikroskopobjektivs zu berücksichtigen. Zuletzt wird das Material der Flusskammer angepasst, um Untersuchungen in unpolaren Lösemitteln durchführen zu können.

3.3.2 Untersuchungen in Wasser

Die wechselnden Charakteristika der Partikelbewegung bei bestimmten Spannungswerten sind in Abbildung 23 gezeigt. Die Abbildungen sind Einzelbilder, die aus den aufgenommenen Videosequenzen entnommen wurden. Die Kathode befindet sich auf der rechten, die Anode auf der linken Seite, wobei jeweils nur die Spitzen der Elektroden zu erkennen sind. Die PEI-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel sind den Zeta-Potenzial-Messungen zufolge positiv geladen und als kleine schwarze Punkte in der Abbildung sichtbar.

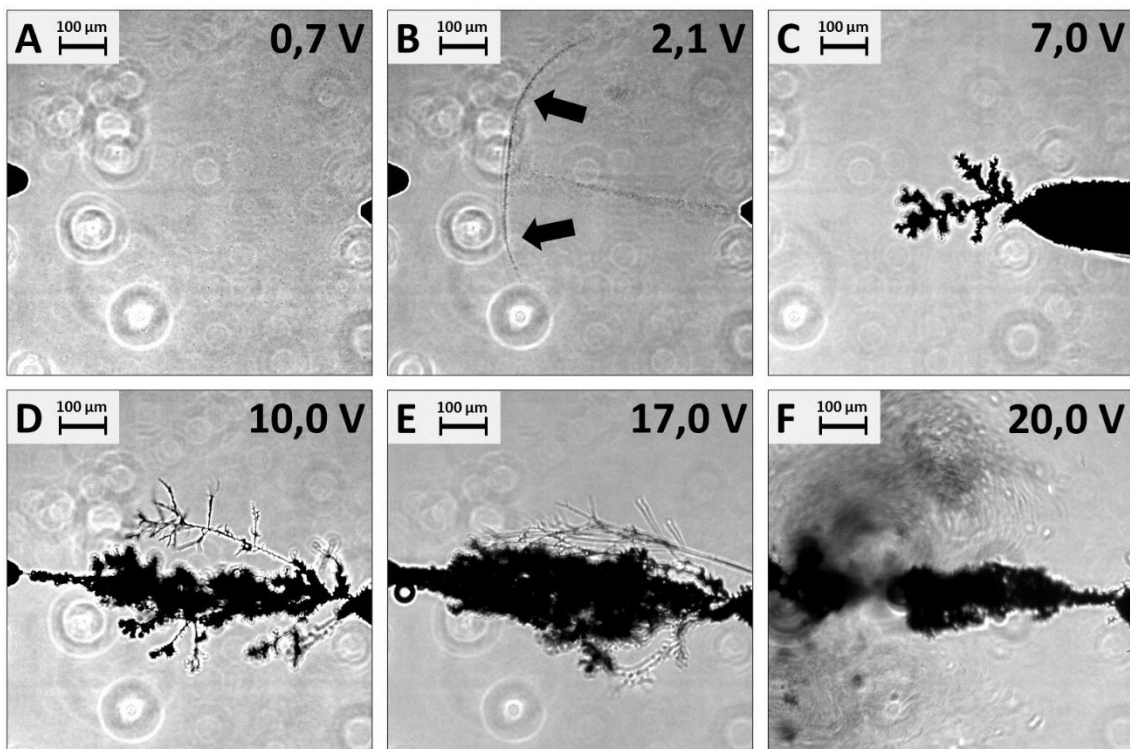


Abbildung 23: PEI beschichtete Alox₅₀₀-Partikel, sichtbar als kleine schwarze Punkte, in einer wässrigen Suspension bei einer 10-fachen Vergrößerung. Die angelegte Spannung wird stufenweise erhöht. Die Anode befindet sich auf der linken Seite, die Kathode auf der rechten Seite, wobei jeweils nur die Spitzen der Elektroden im Bildausschnitt zu sehen sind. Die großen hellen kreisförmigen Muster sind optische Artefakte, die durch Partikel am Boden der Kammer verursacht werden, die sich außerhalb der Fokusebene befinden. Die Maßstäbe sind in der Software des Mikroskops für die jeweiligen Objektive gespeichert. **A:** Bei einer Spannung von 0,7 V bewegen sich die Partikel im abgebildeten Bereich geradlinig von links nach rechts. Sie bewegen sich dabei jedoch nicht direkt auf die Elektrodenspitze zu. Da keine neuen Partikel von links in die Kammer eintreten, leert sich der Bereich zwischen den Elektroden schließlich. **B:** Bei einer Spannung von 2,1 V ist eine Partikelströmung von der Spitze der Kathode in Richtung der Spitze der Anode zu erkennen. In einem Abstand von ca. 200 µm zur Anode, spaltet sich der Strom der Partikel und wird seitlich zurück zur Kathode gezwungen. Dadurch entsteht eine schirmartige Form der Partikelströmung (siehe Pfeile). **C:** Ab einer Spannung von 3,0 V beginnen die Partikel sich an der Spitze der Kathode in einer dendritischen Struktur abzuscheiden, die mit der Erhöhung der Spannung an Größe zunimmt. Die Partikel scheinen sich von außerhalb der Fokusebene direkt auf die Ablagerung zu

zubewegen. In der Abbildung ist die Ablagerung zum Zeitpunkt einer anliegenden Spannung von 7,0 V zu sehen. **D:** Bei einer Spannung von 10,0 V überbrückt die Abscheidung den Spalt zwischen den beiden Elektroden. Die Zweige der dendritischen Ablagerung wachsen und biegen sich in Richtung der Anode, entlang der elektrischen Feldlinien. **E:** Bei einer Spannung von 17,0 V entstehen Gasblasen auf der Anode (siehe Pfeil). Die dendritischen Zweige werden komprimiert und verstärken die Überbrückung zwischen den Elektroden. **F:** Bei einer Spannung von 20,0 V brechen die Gasblasen in schneller Folge von der Elektrodenoberfläche ab und zerstören die vorhandene Ablagerung.

Ab einer Spannung von 0,3 V beginnt eine signifikante, gerichtete Bewegung der Partikel von der Seite der Anode in Richtung der Kathodenseite. Die Partikel bewegen sich dabei jedoch nicht direkt auf die Kathode zu, sondern wandern geradlinig horizontal in Richtung des rechten Randes des Bildausschnitts. Es erfolgt also keine Fokussierung der Partikel zur Kathode. Da von der Anodenseite keine Partikel nachkommen, können bei einer Spannung von 0,7 V bereits keine Partikel mehr in der linken Hälfte der Kammer beobachtet werden (siehe Abbildung 23A). Bei einer Spannung von 1,0 V, also 70 Sekunden nach Einsetzen der Partikelbewegung, sind keine Partikel im beobachteten Gebiet zwischen den beiden Elektroden zu erkennen.

Ab einer Spannung von 1,4 V beginnen die Partikel auf der gedachten, direkten Verbindungsachse von der Kathode zu Anode zu strömen. Die Front dieser Strömungsbewegung reicht mit zunehmender Spannung immer weiter in den Raum zwischen Kathode und Anode hinein. Ab einer Spannung von 2,1 V kommt es zu einer Aufspaltung der Partikelströmung etwa 200 μm von der Anodenspitze entfernt (siehe Abbildung 23B). Grund dafür sind die abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Partikeln und der ebenfalls positiv geladenen Elektrode. Die Partikel verlassen die gedachte direkte Verbindungsachse zwischen beiden Elektroden, strömen zur Seite und beginnen sich wie ein Strudel einzudrehen. Das sichtbare Resultat dieser Drehbewegung ist eine regenschirmförmige Partikelfront.

Aufgrund der offensichtlichen elektrostatischen repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der Anode kann Elektrophorese nicht die Ursache für die Partikelbewegung in Richtung der Anode sein. Wird die Polung der Elektroden getauscht, wechselt die Partikelströmung ebenfalls ihre Richtung. Sie erfolgt stets von Kathode zu Anode. Dielektrophorese scheidet damit ebenfalls als mögliche treibende Kraft und als Erklärung für die Beobachtung aus. Als Ursache wird stattdessen eine Bewegung des Suspensionsmediums

vermutet, die jedoch nicht direkt beobachtbar ist. Nur anhand der Partikelbewegung lässt sich eine mögliche Bewegung des Suspensionsmediums erkennen. Offenbar wird das Suspensionsmedium entlang der Kathodenspitze in Richtung der Anode beschleunigt sodass die Partikel mit dem Medium entgegen der Kraft des elektrischen Feldes bewegt werden.

Bei weiterer Erhöhung der Spannung verschiebt sich der Ort der Aufspaltung der Partikelströmung immer weiter in Richtung Kathode und wird zunehmend instabiler. Bei 3,0 V sind plötzlich keine Partikel mehr zu erkennen. Eine möglicherweise anhaltende Bewegung des Suspensionsmediums lässt sich ab diesem Zeitpunkt nicht mehr detektieren. Praktisch zeitgleich beginnt die Abscheidung der Partikel auf der Elektrodenoberfläche und es bilden sich kleine Stäbchenförmige Ablagerungen an einigen wenigen Stellen der Kathodenoberfläche. An einer dieser Stellen, genau an der Elektrodenspitze bildet sich eine dendritische Struktur aus. Nach einiger Zeit des Wachstums ist sie in Abbildung 23C bei einer Spannung von 7 V bereits gut zu erkennen. Dies zeigt, dass eine Abscheidung von AlOx_{500} -Partikeln hauptsächlich auf eine bereits existierende Abscheidung erfolgt und nicht homogen auf der Elektrodenoberfläche verteilt aufwächst. Eine dendritische Struktur tritt auf, wenn der primäre Transportprozess eines Systems auf Diffusionsprozessen beruht.^[247] Ähnlich wie bei Elektrodeposition,^[248] mineralischer Abscheidung^[249] oder Verfestigung einer unterkühlten Flüssigkeit^[250] ist die dendritische Struktur der Partikelabscheidung ein Hinweis auf einen diffusionsbegrenzten Vorgang. Offensichtlich beginnt die Abscheidung der Partikel am Punkt mit der höchsten elektrischen Feldstärke direkt auf der Oberfläche der Elektrodenspitze.

Während der Erhöhung der Spannung von 3,0 V auf 10,0 V wächst die dendritische Struktur weiter an und verbindet schließlich die beiden Elektrodenspitzen miteinander (siehe Abbildung 23D). Ab einer Spannung von 17 V beginnt die Entwicklung von Gasblasen an der Anodenoberfläche, vermutlich durch die Elektrolyse von Wasser, wie in Abbildung 23E gezeigt. Die Äste der dendritischen Strukturen werden vom stärker werdenden elektrischen Feld zu einem dichten Netzwerk entlang der direkten Verbindungsachse komprimiert, welches nun die beiden Elektroden verbindet. Bei einer Spannung von 20,0 V entstehen die Gasblasen in schneller Folge. Die entstehenden Blasen zerstören die Ablagerung an der Elektrodenoberfläche und die Bildung der Gasblasen endet abrupt (siehe Abbildung 23F). Sobald die Ablagerung die beiden Elektroden wieder verbindet, entstehen neue Gasblasen, die dann die Ablagerung wieder zerstören. Entstehung und Zerstörung der Ablagerung

wiederholen sich in schneller Folge. Durch die Zerstörung der Ablagerung sind wieder beobachtbare, freibewegliche Partikel und größere Partikelagglomerate zwischen den Elektroden vorhanden. Ein wirbelförmiges Bewegungsmuster ist zu beobachten. Zunächst werden die Partikel und die Agglomerate zu beiden Seiten von der Anode abgestoßen und in Richtung Kathode bewegt. Auf halbem Weg zur Kathode ändern sie ihre Bewegungsrichtung in Richtung der bereits bestehenden Ablagerung auf der Verbindungsachse und lagern sich dort an. Der Aufbau der neuen Ablagerung und die Überbrückung zur Anode gelingt aufgrund der hohen Konzentration der Partikel und der größeren Agglomerate sehr schnell.

Die lokale elektrophoretische Abscheidung konnte in dieser Versuchsreihe erfolgreich beobachtet werden. Die Entstehung von Gasblasen wirkte sich jedoch störend auf den Aufbau der dendritischen Struktur aus. Literaturbekannte Möglichkeiten zur Vermeidung von Gasblasen an der Elektrodenoberfläche bei elektrophoretischer Abscheidung sind asymmetrische Wechselfeldspannungsfelder,^[87] Zugabe von Additiven wie Hydrochinon^[84] oder die Verwendung unpolarer Lösemittel als Suspensionsmedium^[33]. Um das vorrangige Ziel, die lokale elektrophoretische Abscheidung, weiter zu verfolgen, wird die Partikelbewegung im elektrischen Feld in Cyclohexan, einem unpolaren Lösemittel, untersucht. Ein Vorteil dieser Methode zur Blasenvermeidung im Vergleich zu den anderen beiden Optionen ist, dass die Ionenkonzentration in unpolaren Lösemitteln geringer ist. Durch das elektrische Feld werden die Ionen aufgrund ihrer Ladung ebenfalls bewegt und könnten dadurch die Bewegung der Partikel oder des Mediums beeinflussen. Möglicherweise kann folglich durch einen Wechsel zu einem unpolaren Medium neben der Blasenbildung bei höheren Spannungen auch die Strömung der Partikel zur Anode bei niedrigen Spannungen verhindert werden.

Die geringe Vergrößerung, die gewählt wurde, um den gesamten Bereich zwischen den Elektroden gleichzeitig betrachten zu können, führt dazu, dass eine Auswertung der Bewegung mithilfe von *Trackpy* und einer anschließenden Analyse der Trajektorien nicht möglich ist. Für die folgenden Untersuchungen wurden daher die Bereiche um die Elektrodenspitzen getrennt und mit höherer Vergrößerung untersucht.

3.3.3 Untersuchungen in Cyclohexan

Erste Auswertungen der Trajektorien der Alox₅₀₀-Partikel in einer Suspension aus Cyclohexan lassen auf einen empirischen Zusammenhang zwischen der Länge der beobachteten Trajektorien und der Geschwindigkeit der Partikel schließen. Die Trajektorien von schnelleren Partikeln sind länger als die Trajektorien langsamer Partikel, bestehen aber aus weniger Einzelpunkten. Diese Feststellung kann dadurch erklärt werden, dass schnellere Partikel während der gleichen Beobachtungszeit eine größere Strecke zurücklegen können als langsame Partikel. Dafür sind schnellere Partikel auch schneller aus der Fokusebene oder dem Beobachtungsbereich verschwunden und sind daher auf weniger Einzelbildern zu erkennen, weshalb ihre Trajektorien aus weniger Einzelpunkten bestehen. Bei genauer Betrachtung sind die Trajektorien schneller Partikel auch deutlich glatter als die, der langsameren Partikel.

Die Geschwindigkeit der Partikel hängt von der angelegten Spannung ab. Bei einer Spannung von 0 V war eine zufällige Bewegung der Partikel aufgrund der Brownschen Molekularbewegung der Cyclohexanmoleküle zu beobachten. Eine signifikante, gerichtete Bewegung der Partikel war erst bei Spannungswerten von über 3 V zu feststellbar. Die Partikel bewegten sich stets in Richtung der Kathode, was den wirkenden elektrostatischen Kräften entsprach. Es konnten keine Partikelströmungen beobachtet werden, die auf eine Strömung des Suspensionsmediums schließen lassen. Im Bereich um die Kathode änderten die Partikel ihre Bewegungsrichtung und bewegten sich gezielt auf die Elektrode zu. Ihre Trajektorien erinnern dabei von der Form her an die Feldlinien des elektrischen Feldes. Mit steigender Spannung nahm die Geschwindigkeit der Partikel zu. Bei Spannungen über 15 V war die Bewegung der Partikel zu schnell und konnte nichtmehr verlässlich mit der beschriebenen Methode analysiert werden. Abbildung 24 zeigt die ermittelten Durchschnittsgeschwindigkeiten für Alox₅₀₀- und Zirox₂₀₀-Partikel bei Spannungen von 0 V, 3 V, 5 V, 10 V und 15 V in Cyclohexan.

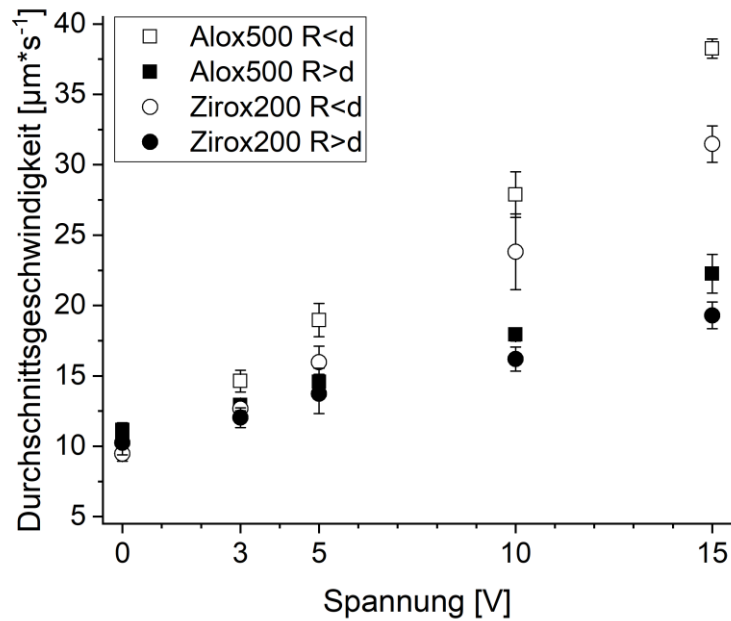


Abbildung 24: Durchschnittsgeschwindigkeit AOT-beschichteter Alox₅₀₀-Partikel (Quadrate) und Zirox₂₀₀-Partikel (Kreise) in Abhängigkeit der angelegten Spannung in Cyclohexan. Hohle Symbole stellen die Messwerte aus der Region $R < d$ mit inhomogenem elektrischem Feld dar, die vollen Symbole stellen die Messwerte im homogenen Bereich, $R > d$, dar. Die Beschriftung der x-Achse ist an die untersuchten Spannungswerte angepasst. Fehlerbalken werden zur besseren Übersichtlichkeit mit dem Faktor 0,5 multipliziert dargestellt. Der Offset bei einer Spannung von 0 V kommt durch die Brownsche Molekularbewegung der Cyclohexanmoleküle zustande, die dabei die Partikel auf zufälligen Trajektorien bewegen. Diese Bewegungsgeschwindigkeit wird durch die angewandte Methode bereits detektiert. Wird dieser Offset als Ruhegeschwindigkeit betrachtet, so ergibt sich ein linearer Anstieg der Durchschnittsgeschwindigkeit durch Spannungserhöhung.

Die zufällige Bewegung der Partikel aufgrund der Brownschen Molekularbewegung der Cyclohexan-Moleküle, die bei einer Spannung von 0 V beobachtet wird, findet mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 10 $\mu\text{m}/\text{s}$ statt. Eine MATLAB-Simulation der Brownschen Molekularbewegung mit 10^6 Schritten ergibt eine Durchschnittsgeschwindigkeit von 9,1 $\mu\text{m}/\text{s}$ und bestätigt damit die Beobachtung. Die Detektion der Brownschen Molekulargeschwindigkeit zeigt die Sensibilität der Analysenmethode. Wird dieser Offset der Geschwindigkeit als Ruhegeschwindigkeit der Teilchen betrachtet, so nimmt die Durchschnittsgeschwindigkeit der Partikel beider keramischer Materialien linear mit zunehmender Spannung zu. Ab einer Spannung von über 5 V ist die Durchschnittsgeschwindigkeit der Partikel mit einem Abstand $R < d$ signifikant größer als die der Partikel im Abstand $R > d$ von der Elektrodenoberfläche. Für beiden Bereichen weisen die Alox₅₀₀-Partikel eine höhere Durchschnittsgeschwindigkeit als die Zirox₂₀₀ auf. Dies hängt mit Zeta-Potenzialen der Partikel in Cyclohexan zusammen, die am Zetasizer zu

$\zeta_{Alox_{500}} = 100$ mV und $\zeta_{Zirox_{200}} = 77$ mV ermittelt wurden. Dieser Unterschied der Zeta-Potentiale spiegelt sich auch in der höheren maximalen Durchschnittsgeschwindigkeit bei 15 V für einen Abstand $R < d$ wider, die für Alox₅₀₀-Partikel 38 $\mu\text{m/s}$ und für Zirox₂₀₀-Partikel 31 $\mu\text{m/s}$ beträgt.

Um die Daten nach Gleichung (38) fitten zu können, wird ein Wert für die elektrische Feldstärke durch Mittelwertbildung (siehe Tabelle 8) für die jeweiligen Spannungswerte gebildet. Dabei werden zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Steilheit der Gradienten des elektrischen Feldes die zwei Bereiche $R > d$ und $R < d$ unterschieden. Abbildung 25 zeigt die Durchschnittsgeschwindigkeiten der AOT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel und Zirox₂₀₀-Partikel in Abhängigkeit des Mittelwerts der elektrischen Feldstärke bei den zuvor untersuchten Spannungswerten.

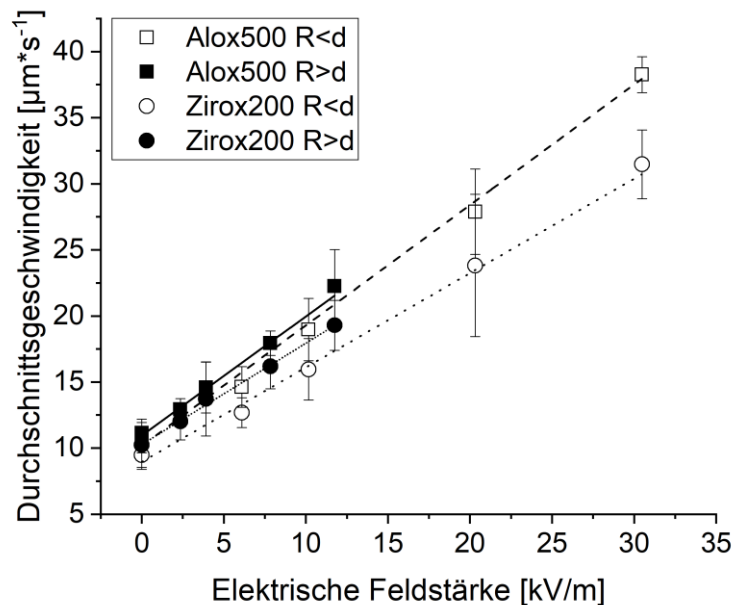


Abbildung 25: Durchschnittsgeschwindigkeit AOT-beschichteter Alox₅₀₀-Partikel (Quadrate) und Zirox₂₀₀-Partikel (Kreise) in Cyclohexan in Abhängigkeit vom berechneten Durchschnittswert der elektrischen Feldstärke bei den untersuchten Spannungen von 0 V, 3 V, 5 V, 10 V und 15 V. Hohle Symbole stellen die Werte für $R < d$, volle Symbole die Werte für $R > d$ dar. Die Linien zeigen die linearen Fits basierend auf Gleichung (38), für Messwerte für Partikel gleichen Materials in gleichen Abstandsbereichen zu den Elektroden. Der Offset bei einer Spannung von 0 V kommt durch die Brownsche Molekularbewegung zustande. Wird dieser Offset als Ruhegeschwindigkeit betrachtet, so ergibt sich ein linearer Anstieg der Durchschnittsgeschwindigkeit durch Spannungserhöhung.

Wird der Offset der Geschwindigkeit der Brownschen Molekularbewegung als Ruhegeschwindigkeit der Teilchen betrachtet, steigt die Durchschnittsgeschwindigkeit der Partikel erwartungsgemäß linear mit dem elektrischen Feld. Anders als in Abbildung 24 und

der zugehörigen Auswertung, ist bei der Auftragung in Abbildung 25 der Wert der Steigung der Fitgeraden nach Gleichung (38) die elektroforetische Mobilität, μ . Die Steigungen ergeben sich aus dem Diagramm zu $\mu_{Alox500R<d} = 0,91 \pm 0,03 \frac{\mu\text{m}\cdot\text{m}}{\text{s}\cdot\text{kV}}$, $\mu_{Alox500R>d} = 0,90 \pm 0,03 \frac{\mu\text{m}\cdot\text{m}}{\text{s}\cdot\text{kV}}$, $\mu_{Zirox200R<d} = 0,71 \pm 0,04 \frac{\mu\text{m}\cdot\text{m}}{\text{s}\cdot\text{kV}}$, und $\mu_{Zirox200R>d} = 0,77 \pm 0,02 \frac{\mu\text{m}\cdot\text{m}}{\text{s}\cdot\text{kV}}$. Die elektroforetischen Mobilitäten desselben Partikelmaterials in den beiden Bereichen $R > d$ und $R < d$ stimmen innerhalb der Standardabweichung überein, sodass daraus zwei partikelspezifische Mittelwerte gebildet werden. Es ergibt sich $\mu_{Alox500} = 0,91 \pm 0,03 \frac{\mu\text{m}\cdot\text{m}}{\text{s}\cdot\text{kV}}$ und $\mu_{Zirox200} = 0,74 \pm 0,04 \frac{\mu\text{m}\cdot\text{m}}{\text{s}\cdot\text{kV}}$. Aus Gleichung (41) unter der Annahme von Hückel-Bedingungen ($f(\kappa a) = 1,0$) und den materialspezifischen Mittelwerten ergeben sich die Zeta-Potenziale der Partikel zu $\zeta_{Alox500} = 74,7 \pm 3,3 \text{ mV}$ und $\zeta_{Zirox200} = 60,7 \pm 3,3 \text{ mV}$. Im Vergleich mit den gemessenen Werten der Zeta-Potenziale im Zetasizer zeigt sich eine Übereinstimmung in dem höheren Wert der Alox₅₀₀-Partikel im Vergleich zu den Zirox₂₀₀-Partikeln. Absolut gesehen sind die ermittelten Zeta-Potenzial-Werte aus der Mikroskopie-Untersuchung jedoch geringer. Abweichungen können z.B. durch die unterschiedliche Elektrodengeometrie entstehen. Während in die *dip cell* des Zetasizers planare, parallele Elektroden besitzt, sind die Elektroden der Mikroskopie-Untersuchungen spitzenförmig (siehe 2.4.1 Aufbau, Seite 76 ff.). Die Feldstärke des elektrischen Feldes wurde daher bei den Mikroskopie-Untersuchungen als ein Mittelwert aus Simulationsdaten gebildet (siehe Anhang 5.1 Berechnung des Mittelwerts der elektrischen Feldstärke, Seite 127 f.), wohingegen im Zetasizer eine homogene Feldverteilung vorliegt und die Feldstärke damit an jedem Punkt zwischen den parallelen Elektroden definiert und konstant ist. Des Weiteren können Messartefakte aufgrund der hohen Feldstärken die gemessenen Werte verfälscht haben, wie Espinosa et al.^[25] bereits angemerkt haben (siehe 1.1 Bedeutung der Arbeit, Seite 25 ff.).

Die Verwendbarkeit im Hinblick auf die Entwicklung einer Oberflächenladung in unpolaren Suspensionsmedien zweier weiterer Dispergatoren wird untersucht. ACT und AMT werden als Dispergatoren zur Beschichtung von Alox₅₀₀-Partikel eingesetzt. Die Durchschnittsgeschwindigkeit der unterschiedlich beschichteten Partikel in einem elektrischen Feld im bekannten Flusskammeraufbau wird analysiert und mit den Ergebnissen der AOT-beschichteten Partikel verglichen. Abbildung 26 zeigt das Diagramm der Durchschnittsgeschwindigkeiten als Funktion der angelegten Spannung. Im Vergleich zu den

zuvor diskutierten Untersuchungen der AOT-beschichteten Partikel wird ein zusätzlicher Spannungswert bei 7,5 V eingeführt.

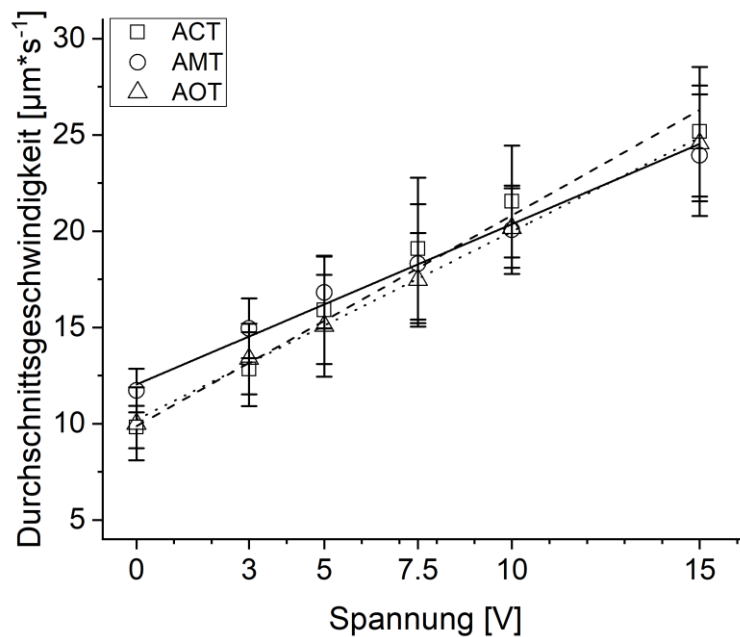


Abbildung 26: Durchschnittsgeschwindigkeiten unterschiedlich beschichteter Alox₅₀₀-Partikel in Cyclohexan in Abhängigkeit von der angelegten Spannung im Vergleich. Die Durchschnittsgeschwindigkeiten der ACT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel sind als Quadrate, die Durchschnittsgeschwindigkeiten der AMT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel als Kreise und Die Durchschnittsgeschwindigkeiten der AOT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel als Dreiecke dargestellt. Die dazugehörigen linearen Fits sind für ACT-, AMT-, bzw. AOT-Beschichtung als durchgezogene Linie, gestrichelte Linie, bzw. gepunktete Linie gezeigt. Die Beschriftung der x-Achse ist an die untersuchten Spannungswerte angepasst. Die bereits diskutierten Ergebnisse für die AOT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel werden durch die weitere Messreihe bestätigt. Für alle drei Dispergatoren gilt, dass die Durchschnittsgeschwindigkeiten der mit ihnen beschichteten Partikel mit zunehmender Spannung linear ansteigen. Alle Partikel weisen den Offset bei einer Spannung von 0 V auf, der auf die Brownsche Molekularbewegung zurückzuführen ist.

Auch die ACT- und AMT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel zeigen bei einer Spannung von 0 V die typische Durchschnittsgeschwindigkeit der Brownschen Molekularbewegung. Mit steigender Spannung nehmen die Durchschnittsgeschwindigkeiten der unterschiedlich beschichteten Alox₅₀₀-Partikel in Richtung der Kathode linear zu, was durch die linearen Fits verdeutlicht wird. Diese Beobachtung entspricht Gleichung (38), da mit höherer Spannung auch die elektrische Feldstärke zunimmt. Die Bewegungsrichtung der Partikel lässt auf die Entwicklung einer positiven Oberflächenladung schließen. Die Tatsache, dass die Durchschnittsgeschwindigkeiten innerhalb des experimentellen Fehlers für alle drei Arten von Dispergatoren für die angelegten Spannungen gleich sind, zeigt, dass der Betrag der entstehenden Ladung sehr ähnlich ist. ACT und AMT können folglich äquivalent zu AOT als

Dispergatoren für die Ladungsentwicklung in unpolaren Suspensionsmedien verwendet werden.

3.3.4 Untersuchungen in Cyclohexan-Ethanol-Mischungen

Im Vergleich zu den Untersuchungen in einem polaren Lösemittel wie Wasser tritt in einem unpolaren Lösemittel wie Cyclohexan keine Strömung positiv geladener Partikel in Richtung Anode auf. Die Ausbildung einer Strömung des Mediums konnte folglich durch den Wechsel zu einem unpolaren Lösemittel unterbunden werden. Es soll daher untersucht werden, ob die beobachteten Phänomene mit der Polarität des verwendeten Suspensionsmediums zusammenhängen. Dazu werden die Partikelbewegungen und -trajektorien in Lösemittelgemischen aus Cyclohexan und Ethanol mit verschiedenen Polaritäten bei konstanter Spannung von 5 V untersucht. Die beiden Lösemitteln sind in allen Mischungsverhältnissen miteinander mischbar und es lassen sich stufenlos Dielektrizitätskonstanten von 2,02 (reines Cyclohexan) bis 25,41 (reiner Ethanol) einstellen.^[251] Die Berechnung der Dielektrizitätskonstanten für die Mischungen erfolgt nach Wypych.^[230]

In reinem Cyclohexan erfolgt die Bewegung der positiv geladenen AOT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel aufgrund der elektrostatischen attraktiven Wechselwirkung in Richtung der entgegengesetzt geladenen Kathodenspitze. Im nahen Wechselwirkungsbereich erinnern die Trajektorien der Partikel zu ihren Abscheidungspositionen auf der Elektrodenoberfläche stark an den Verlauf der Feldlinien des elektrischen Feldes. Im Gegensatz zur lokalen Abscheidung an einem Punkt der Kathode und der Ausbildung einer dendritischen Struktur erfolgt die Abscheidung in Cyclohexan verteilt auf der Elektrodenoberfläche und nicht ausschließlich an der Elektrodenspitze auf bereits vorhandene Partikeldepositionen. Dennoch ist die Wahrscheinlichkeit einer Ablagerung auf der Elektrodenspitze höher als auf der übrigen Elektrodenoberfläche, sodass die Schichtdicke der Ablagerung dort schneller zunimmt. Dieses Verhalten wurde bereits in den Untersuchungen in Cyclohexan bei verschiedenen Spannungen beobachtet. Es stellt sich heraus, dass es mit Erhöhung der Polarität des Suspensionsmediums zu einer Änderung um Bewegungscharakter der Partikel kommt. Abbildung 27 zeigt jeweils ein typisches Bild von Partikeltrajektorien vor der Kathode und vor der Anode bei Mischungsverhältnissen von 5,0 Vol.-%, 15 Vol.-% und 50 Vol.-%. Die Bildpaare

A und B, C und D, sowie E und F geben dabei jeweils einen Gesamteindruck über den Bereich zwischen Anode und Kathode in der Flusskammer wieder.

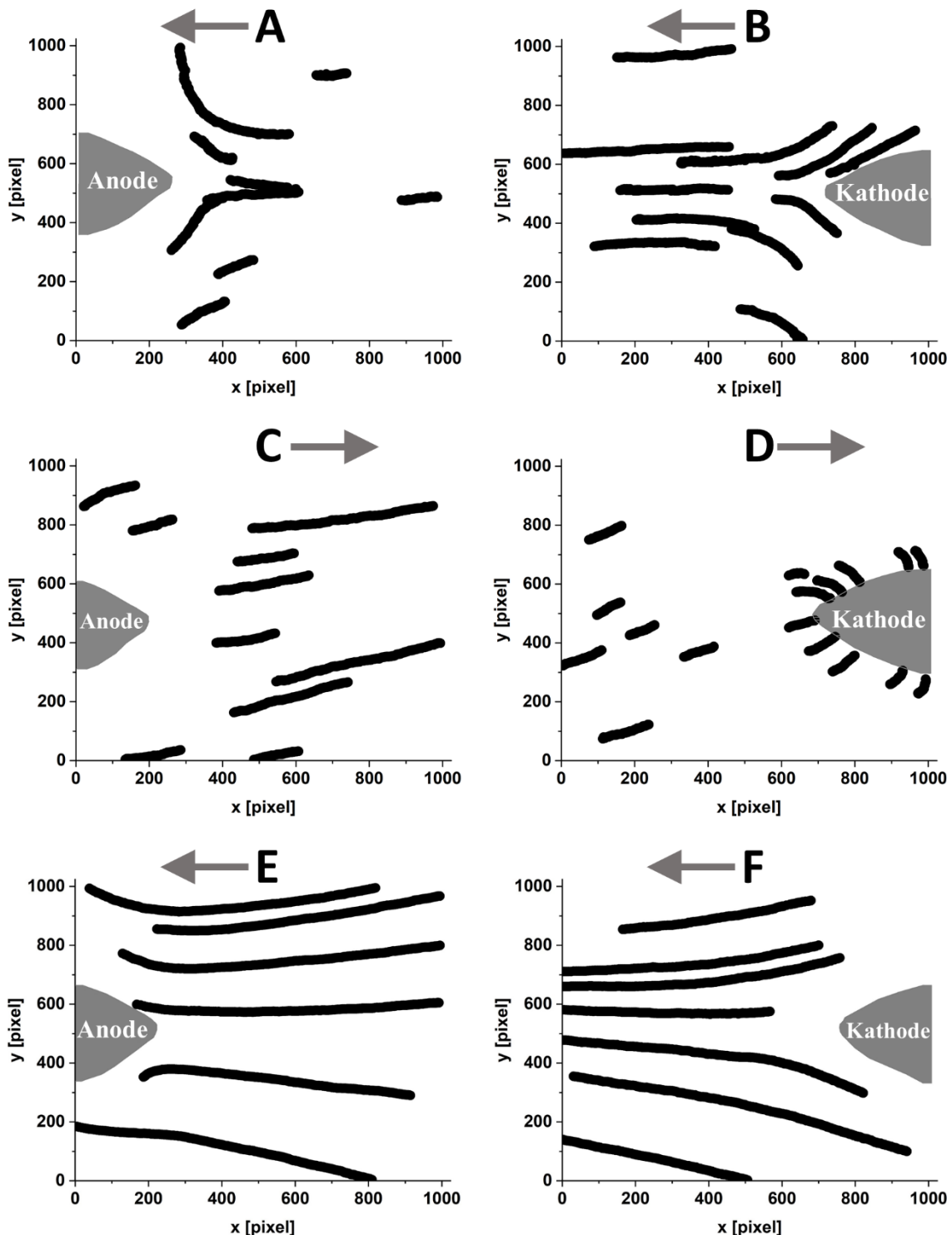


Abbildung 27: Partikeltrajektorien von AOT-beschichteten Alox_{500} -Partikeln in Koordinatensystem-Darstellung im Bereich vor der Anode (A, C, E) und der Kathode (B, D, F) bei einer Spannung von 5 V. Als Suspensionsmedium wurde ein Lösemittelgemisch aus Cyclohexan und 5,0 Vol.-% (A, B), 15 Vol.-% (C, D), bzw. 50 Vol.-% (E, F) Ethanol. Der graue Pfeil über jedem Koordinatensystem zeigt die Bewegungsrichtung der Partikel auf allen dargestellten Trajektorien an. Form und Position der gezeigten Elektroden stimmen exakt mit dem tatsächlichen Experiment überein. Bei

C und D ist zu sehen, dass die Elektroden in der Flusskammer nicht direkt aufeinander ausgerichtet sind, sondern ein leichter Versatz zwischen der Anode und der Kathode besteht. Daher bewegen sich die Partikel dort leicht schräg. A: Die Trajektorien der Partikel zeigen, wie die Partikel in der Nähe der Anode in die Volumenphase abgelenkt werden und nicht mit der Anode in Kontakt kommen. B: Die Trajektorien der Partikel verlaufen entlang der Oberfläche der Kathoden-Spitze und nehmen dabei die Form der Kathode an. Sobald die Partikel in die Volumenphase vor der Kathode sind, bewegen sie sich auf direkten geraden Trajektorien in Richtung der Anode. C: Die Partikel bewegen sich in geraden Linien von der Anode zur Kathode. D: In der Nähe der Kathode bewegen sich Partikel entlang der elektrischen Feldlinien zur Kathodenspitze, wo sie sich schließlich an unterschiedlichen Punkten entlang der Oberfläche ablagern. E: In der Nähe der Anode werden die Trajektorien der Partikel in die Volumenphase abgelenkt und kommen nicht mit der Anode in Kontakt. Die Krümmung der Ablenkung ist weniger stark als bei 5 Vol.-% Ethanol (siehe A) F: Die Partikel bewegen sich von der Kathodenspitze zur Anode. Die große Länge der Trajektorien ist auf die hohe Durchschnittsgeschwindigkeit der Partikel zurückzuführen.

Bereits ab 0,1 Vol.-% bis 5,0 Vol.-% Ethanol in Cyclohexan tritt eine Partikelbewegung entgegen der elektrostatischen Kräfte in Richtung der Anode auf. Abbildung 27A und B zeigen die dafür typischen Trajektorien bei einem Volumenanteil von 5,0 Vol.-% Ethanol. Bei Annäherung an die Anodenspitze werden die Partikel von ihrer Bahn abgelenkt, sodass sie nicht auf die Anode treffen. Die Ablenkung der Partikel im Bereich vor der positiv geladenen Elektrode zeigt, dass sie selbst positiv geladen sind und daher repulsive elektrostatische Kräfte wirken. Eine Ladungsumkehr der Partikelladung kann somit ausgeschlossen werden. Die Annahme ist naheliegend, dass der Grund für diese Beobachtung ebenfalls eine Strömung des Mediums ist, die jedoch nicht direkt detektiert, sondern nur indirekt durch die Partikelbewegung festgestellt werden kann. Im Gegensatz zu den Untersuchungsergebnissen in Wasser kommt es bei der eingestellten Spannung von 5 V weder zur Ausbildung einer regenschirmförmigen Partikelströmung noch zu einer Partikelabscheidung auf der Anoden- oder der Kathodenoberfläche.

Ab 7,5 Vol.-% Ethanol in Cyclohexan ist überraschenderweise wieder dasselbe Bewegungsverhalten der Partikel wie in reinem Cyclohexan zu beobachten. Abbildung 27C und D zeigen wie bei 15 Vol.-% Ethanol die Partikel in Richtung Kathodenspitze wandern. In unmittelbarer Nähe zur Elektrodenspitze erinnern die Trajektorien der Partikel an die Form der elektrischen Feldlinien. Die Krümmung beweist die elektrostatische attraktive Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen Partikeln und der negativ geladenen Elektrode. Es erfolgt eine Abscheidung der Partikel auf der Elektrode. Bis zu 25 Vol.-% Ethanol

zeigen alle Partikel diese charakteristische Bewegung in Kathodenrichtung und folgt somit den Gleichungen zur elektrophoretischen Bewegung.

Die Untersuchung der Partikelbewegung bei 30 Vol.-% Ethanol zeigt, dass sich einige der beobachteten Partikel in Richtung Kathode, andere Partikel in Richtung Anode bewegen. Bei 30 Vol.-% ist offenbar genau die Grenzkonzentration zwischen der elektrophoretischen Bewegung der Partikel wie in reinem Cyclohexan und der Bewegung, die durch unerwartete, hydrodynamische Effekte hervorgerufen wird.

Oberhalb von 30 Vol.-% Ethanol ist die vorherrschende Bewegungsrichtung der Partikel erneut entgegen der elektrophoretischen Bewegung, also in Richtung der Anode. Wie zuvor im Bereich von 0,1 Vol.-% bis 5,0 Vol.-% bewegen sich die Partikel in einer gemeinsamen Strömung in Richtung Anode, auf deren Oberfläche sie jedoch nicht treffen, da sie zuvor abgelenkt werden. Die Krümmung der Trajektorien in unmittelbarer Nähe zur Anode und damit die Stärke der Ablenkung der Partikel ist weniger deutlich als für Ethanolanteile zwischen 0,1 Vol.-% und 5,0 Vol.-%. Dies ist jedoch nicht auf eine schwächere repulsive Wechselwirkung zwischen Anode und den gleichartig geladenen Partikeln zurückzuführen, sondern vielmehr auf die höhere Geschwindigkeit der Partikel, die bereits durch die langen Partikeltrajektorien angedeutet wird. Um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Durchschnittsgeschwindigkeit der Partikel in einem Suspensionsmedium zu untersuchen, werden die Trajektorien der Partikel mit *Trackpy* analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Der Wert der Dielektrizitätskonstante verändert sich über den gesamten untersuchten Mischungsbereich von 2,02 für reines Cyclohexan bis 25,41 für reines Ethanol bei 20 °C nahezu linear ohne lokale Extremwerte.^[251] Die stetige Zunahme der Dielektrizitätskonstanten als charakteristische Größe für die Polarität des Lösemittelgemisches steht den wechselnden Bewegungsrichtungen der Partikel mit zunehmendem Volumenanteil Ethanol gegenüber.

Die Stromstärke, die zur Überwachung des Prozesses gemessen wurde, steigt von 10^{-11} A in reinem Cyclohexan auf 10^{-5} A bei über 50 Vol.-% Ethanol in Cyclohexan. Für diesen Anstieg ist die Änderung der Suspensionszusammensetzung zwischen den Elektroden verantwortlich. Wird stark vereinfachend angenommen, dass sich das für die Leitfähigkeit verantwortliche Flüssigkeitsvolumen zylinderförmig zwischen den Elektrodenspitzen befindet, ergibt sich aus den Abmessungen dieses Flüssigkeitszylinders ein Leiterquerschnitt von 200 μm und eine

Leiterlänge von 600 μm . Mit dieser groben Abschätzung kann auf Grundlage der Leitfähigkeit von reinem *n*-Hexan von $5 \cdot 10^{-12} \text{ S/m}$ ^[159] ein theoretischer Orientierungswert von $1,3 \cdot 10^{-15} \text{ A}$ als minimal zu erwartende Stromstärke errechnet werden. Die Gegenwart der AOT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel sowie minimale Verunreinigungen des Lösemittels erhöhen jedoch die Leitfähigkeit, wodurch sich die größere gemessene Stromstärke von 10^{-11} A erklärt. Park et al. messen beispielsweise für eine 1 Gew.-% AOT-Lösung in Dodecan eine Leitfähigkeit von $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ S/m}$.^[30] Darüber hinaus sollte erwähnt werden, dass die gemessene Stromstärke im Bereich des Detektionslimits des Amperemeters liegt, die im Bereich bis $20 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ mit 10^{-12} A angegeben ist. Für reinen Ethanol mit einer Leitfähigkeit von $5,13 \cdot 10^{-9} \text{ S/m}$ ^[252] und den gleichen Abmessungen für aus dem Flüssigkeitszylinder zwischen den Elektroden ergibt sich eine theoretische minimal zu erwartende Stromstärke von $1,34 \cdot 10^{-8} \text{ A}$. Die gemessene Stromstärke im Experiment übersteigt bereits ab 50 Vol.-% Ethanol den theoretischen Wert, da auch hier die Gegenwart der stabilisierten Partikel die Leitfähigkeit erhöht.

In Tabelle 9 sind die Durchschnittsgeschwindigkeiten der Partikel in den verschiedenen Mischungen für den Bereich vor der Kathode und der Anode nach aufsteigendem Volumenanteil Ethanol aufgelistet. Die Dielektrizitätskonstante wurde nach der Debye-Hückel-Formel berechnet.^[251] Ein positives Vorzeichen der Durchschnittsgeschwindigkeit entspricht der IUPAC-Definition folgend eine Bewegung in Richtung der Kathode (in Abbildung 27 nach rechts). Die in *2.4.4 Untersuchungen in Cyclohexan-Ethanol-Mischungen* (Seite 80 f.) beschriebene Bildung des Mittelwerts der beiden Messreihen verdeutlicht die Reproduzierbarkeit der verwendeten Methode.

Tabelle 9: Durchschnittsgeschwindigkeit und Standardabweichungen von AOT-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel für verschiedene Volumenanteile von Ethanol in Cyclohexan bei einer Spannung von 5 V. Weiß hinterlegte Felder beinhalten positive Werte der Geschwindigkeit, was der Bewegungsrichtung von Anode zur Kathode gemäß der IUPAC Definition entspricht.^[2] Grau hinterlegte Felder mit negativen Werten für die Durchschnittsgeschwindigkeiten entsprechen einer Bewegung der Partikel von der Kathode zur Anode. Die Standardabweichung entsteht bei der Mittelwertbildung der Durchschnittsgeschwindigkeiten der einzelnen analysierten Partikeln. Die Berechnung der Dielektrizitätskonstante der jeweiligen Mischung erfolgte mit der Debye-Formel.^[251] Die angegebenen Werte ohne * stammen aus einer ersten Messreihe, die zur Entdeckung der verschiedenen Bewegungsrichtungen führte. Die Durchschnittsgeschwindigkeiten auf der Kathodenseite wurde in einer zweiten Messreihe in 5 Vol.-% Schritten bis zu 40 Vol.-% Ethanol, sowie für 50 Vol.-%, 75 Vol.-% und 100 Vol.-% Ethanol untersucht. Diese Untersuchung fand in einer anderen Flusskammer statt. Zur Vergleichbarkeit der beiden Messreihen wurden die Werte der Durchschnittsgeschwindigkeit beider Messreihen in reinem Cyclohexan gleichgesetzt. Alle Werte der zweiten Messreihe wurden mit einem Faktor von 0,73 multipliziert und mit * gekennzeichnet. Die multiplizierten Werte der zweiten Messreihe stimmten innerhalb der Standardabweichung mit den Ergebnissen der ersten Messreihe überein, sodass der Durchschnittswert der beiden Messreihen angegeben und mit ** gekennzeichnet ist.

Ethanolanteil [Vol.-%]	Dielektrizitätskonstante	Durchschnittsgeschwindigkeit	
		Kathodenseite [µm/s]	Anodenseite [µm/s]
0,0	2,02	15,9±2,3**	7,8±0,2
0,1	2,04	-14,8±1,5	-11,5±1,0
0,5	2,10	-22,6±0,9	-11,8±2,1
1,0	2,19	-16,6±2,0	-13,9±1,2
5,0	2,93	-14,7±3,3**	-11,7±1,5
7,5	3,43	12,8±2,1	10,0±1,1
10,0	3,96	14,9±2,7**	10,6±1,2
15,0	5,07	11,5±1,3**	11,7±1,2
20,0	6,21	9,7±1,2*	
25,0	7,38	10,0±1,3*	
30,0	8,55	9,5±1,2*	
		-9,7±1,4*	
35,0	9,74	-11,7±1,6*	
40,0	10,93	-28,6±4,3*	
50,0	13,33	-36,7±6,3**	-58,8±4,9
75,0	19,36	-84,2±13,5*	
100,0	25,41	-75,1±11,0**	-117,2±20,5

Für reines Cyclohexan, bei 0,0 Vol.-% Ethanol beträgt die Durchschnittsgeschwindigkeit im Bereich vor der Kathode $15,9 \pm 2,3 \mu\text{m/s}$ und vor der Anode $7,8 \pm 0,2 \mu\text{m/s}$. Die Geschwindigkeitszunahme der Partikel in Richtung Kathode, also die beschleunigte Bewegung aufgrund der wirkenden elektrostatischen Wechselwirkung, spiegelt das elektrophoretische Prinzip wider. Als Folge ebendieser attraktiven elektrostatischen Wechselwirkung sind die Durchschnittsgeschwindigkeiten auch für 7,5 Vol.-%, 10 Vol.-% und 15 Vol.-% Ethanol im Bereich vor der Kathode höher als im Bereich vor der Anode. Der Absolutwert der Durchschnittsgeschwindigkeiten der Partikel auf der Kathodenseite nimmt für Mischungen mit 7,5 Vol.-% bis 30 Vol.-% mit steigendem Ethanolanteil tendenziell ab. Die niedrigste Partikelgeschwindigkeit in Richtung Kathode im Bereich vor der Kathode kann folglich bei 30 Vol.-% mit $9,5 \pm 1,2 \mu\text{m/s}$ festgestellt werden. Gleichzeitig bewegt sich bei dieser Volumenkonzentration eine signifikante Anzahl von Partikeln mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von $-9,7 \pm 1,4 \mu\text{m/s}$ von der Kathode weg in Richtung der Anode. Innerhalb der Standardabweichung sind die Absolutwerte der Geschwindigkeiten gleich. Daher scheint 30 Vol.-% der kritische Ethanolgehalt für den Übergang zwischen einer elektrophoretischen Partikelbewegung und einer Partikelströmung in Richtung Anode zu sein. Der Wert der Dielektrizitätskonstanten der Mischung beträgt bei 30 Vol.-% Ethanol 8,55.^[251]

Bei einem Volumenanteil im Bereich von 0,1 Vol.-% bis 5,0 Vol.-% Ethanol ist die Durchschnittsgeschwindigkeit der Partikel negativ, da sie sich von der Kathode zur Anode bewegen. Die Werte der Durchschnittsgeschwindigkeiten im Bereich vor der Kathode liegen zwischen $-22,6 \pm 0,9 \mu\text{m/s}$ und $-14,7 \pm 3,3 \mu\text{m/s}$ und vor der Anode zwischen $-13,9 \pm 2,1 \mu\text{m/s}$ und $-11,5 \pm 1,0 \mu\text{m/s}$. Der Absolutwert der Durchschnittsgeschwindigkeit ist für die verschiedenen Volumenverhältnisse im Bereich vor der Kathode höher. Die Bewegung von der Kathode zur Anode ist also negativ beschleunigt, das heißt es wirkt eine abstoßende Kraft zwischen Anode und Partikel. Die Beobachtung der Ablenkung der Partikel in der Nähe der Anode bekräftigt diese Behauptung. Die positive Ladung der Partikel ist dadurch bestätigt.

Bei einem Volumenanteil von und über 35 Vol.-% Ethanol bewegen sich die Partikel auf der Kathodenseite ebenfalls zur Anode, was durch die negativen Vorzeichen der Durchschnittsgeschwindigkeiten angezeigt wird. Der Absolutwert der Partikelgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Ethanolgehalt in der Mischung und steigender

Dielektrizitätskonstante zu. Die durch die antielektrophoretische Bewegungsrichtung der Partikel erkennbare Strömung des Mediums nimmt mit steigender Polarität des Lösungsmittelgemisches zu.

Bei einem Volumenanteil von 50 Vol.-% beträgt die Durchschnittsgeschwindigkeit der Partikel vor der Kathode $-36,7 \pm 6,3 \mu\text{m/s}$ und $-58,8 \pm 4,9 \mu\text{m/s}$ vor der Anode. Im Gegensatz zu den beobachteten Partikelgeschwindigkeiten zwischen 0,1 Vol.-% und 5,0 Vol.-% Ethanol werden die Partikel nun in Richtung Anode beschleunigt. Die Kraft der zugrundeliegenden Strömung des Mediums ist folglich stärker als die elektrostatischen Kräfte. Die Ablenkung der Partikel kurz vor Auftreffen auf der Anodenoberfläche ist weniger deutlich als bei den langsameren Partikeln im Volumenbereich von 0,1 Vol.-% bis 5,0 Vol.-%, beweist aber dennoch die positive Ladung der Partikel. Der empirische Zusammenhang zwischen Partikelgeschwindigkeit und Länge der verfolgbaren Trajektorie ist ebenfalls bestätigt (siehe Abbildung 27E und F). Bei doppeltem Volumenanteil Ethanol, also bei 100 Vol.-%, verdoppelt sich auch die Durchschnittsgeschwindigkeit der Partikel im Bereich der Kathode auf $-75,1 \pm 11,0 \mu\text{m/s}$ und im Bereich der Anode auf $-117,2 \pm 20,5 \mu\text{m/s}$. Diese Verdopplung der Durchschnittsgeschwindigkeiten geht einher mit der Verdopplung der Dielektrizitätskonstante der Mischung.

Der zugrundeliegende Mechanismus für die Bewegung der Partikel in Richtung der Anode ist noch nicht bekannt. Für bestimmte Mischungsverhältnisse scheinen in den Lösungen zusätzliche elektrokinetische Phänomene wirksam zu sein, die eine Flüssigkeitsbewegung verursachen. Die Partikel werden von dieser Flüssigkeitsbewegung mitbewegt. Beispielsweise kann durch Elektroosmose eine Ionenbewegungen in der elektrochemischen Doppelschicht um die Metallelektroden hervorgerufen werden.

4 FAZIT

Die lokale elektroforetische Abscheidung keramischer Partikel auf einer Spitzenelektrode wurde in Abhängigkeit der Polarität des Suspensionsmediums und der elektrischen Feldstärke untersucht. Dazu wurden die Trajektorien der Partikel in einer selbstentwickelten Mikroflussskammer mithilfe eines Mikroskops aufgenommen und durch eine Partikel-Tracking-Software analysiert.

Für die Untersuchungen sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösemitteln wurden Aluminiumoxidpartikel mit 100 μm und 500 μm sowie Zirkoniumoxidpartikel mit 200 μm Durchmesser (d_{50} -Wert) mit ACT, AMT, AOT und PEI als Dispergatoren beschichtet. Die Charakterisierung der Partikelbeschichtungen geschah mittels Zeta-Potenzial-Messung, thermogravimetrischer Analyse und Infrarotspektroskopie. Das inhomogene elektrische Feld um die beiden spitzenförmigen Elektroden wurde mit einer Finite-Elemente-Software simuliert und ausgewertet. Die Mikroflussskammer wurde in mehreren Entwicklungsstufen optimiert und so den Anforderungen des Experiments angepasst.

PEI-beschichtete Aluminiumoxidpartikel wurden im polaren Lösemittel Wasser dispergiert und ihr Bewegungsverhalten bei stufenweiser steigender Spannung von 0 V bis 20 V in der Mikroflussskammer untersucht. Eine gerichtete Partikelbewegung war unterhalb einer Schwellspannung von 0,3 V nicht zu beobachten. Ab einer Spannung von mehr als 0,3 V setzte zunächst eine Bewegung der Partikel in Richtung der Kathodenseite der Flusskammer ein, die jedoch nicht auf die Elektrodenoberfläche fokussiert war. Dennoch lässt sich die beobachtete Bewegungsrichtung durch die attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Partikeln ($\zeta = 38 \pm 4 \text{ mV}$) und der negativ geladenen Elektrode erklären. Bei weiterer Erhöhung der Spannung tritt plötzlich eine gerichtete Partikelbewegung entlang der Verbindungsachse der beiden Elektroden von der Kathode in Richtung der Anode, entgegen der wirkenden elektrostatischen Kräfte auf. Etwa 200 μm bis 300 μm vor der Anode werden die Partikel aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen zwischen positiven Ladungen von der Anode abgelenkt und bilden eine regenschirmförmige Partikelfront aus. Es findet in dieser Situation keine elektroforetische Ablagerung statt. Bei einer Spannung von 3 V bricht die Partikelbewegung entlang der Verbindungsachse ab und die elektroforetische Ablagerung von Partikeln beginnt auf der Kathodenoberfläche am Punkt der höchsten

elektrischen Feldstärke. Weitere Partikel lagern sich auf die bereits abgeschiedenen Partikel an, sodass eine dendritische Struktur entsteht. Die dendritische Struktur ist ein Hinweis auf einen diffusionskontrollierten Prozess und es ist keine Diffusion der Partikel über die Elektrodenoberfläche zu beobachten. Ebenso wenig kann die Bewegung der Partikel auf dem Weg zur Ablagerung beobachtet werden. Die Partikel bewegen sich dazu entweder zu schnell oder gelangen von außerhalb der Fokusebene des Mikroskops auf die Abscheidung. Mit zunehmender Spannung erhöht sich die Wachstumsgeschwindigkeit der dendritischen Abscheidung, weitere Äste bilden sich und überbrücken schließlich den Raum zwischen den Elektroden entlang der Verbindungsachse. Ab einer Spannung von 17 V bilden sich Gasblasen an der Anodenspitze, die beim Abriss von der Elektrodenoberfläche die dendritische Struktur zerstören, die sich jedoch sofort neu bildet. Zerstörung und Wiederaufbau der Struktur wiederholen sich bei 20 V fortwährend in schnellem Wechsel.

Im unpolaren Lösemittel Cyclohexan werden dispergierte Partikel mit ACT-, AMT und AOT-Beschichtung in der Mikrokammer bei konkreten Spannungswerten zwischen 0 V und 15 V untersucht. Bei einer Spannung von über 15 V wird die Geschwindigkeit der Partikel zu groß, um verlässlich detektiert werden zu können. Die Zeta-Potenzial-Messung ergab für alle Partikel-Dispergator-Kombinationen einen positiven Wert. Die Partikel bewegen sich bei allen angelegten Spannungen in Richtung der Kathode. Wird die detektierte Durchschnittsgeschwindigkeit der Brownschen Molekularbewegung als Offset betrachtet, ist die Durchschnittsgeschwindigkeit der Partikel linear von der angelegten Spannung, und damit dem elektrischen Feld, abhängig. Dies bestätigt die Theorie für die elektrophoretische Bewegung, sodass die elektrophoretische Mobilität der Partikel auch im unpolaren Lösemittel ermittelt werden kann. Aus der elektrophoretischen Mobilität wurde, unter Annahme von Hückel-Bedingungen, das Zeta-Potenzial der AOT-beschichteten Aluminiumoxidpartikel zu 74.7 ± 3.3 mV und das der AOT-beschichteten Zirconiumoxidpartikel zu 60.7 ± 3.3 mV bestimmt. Die Validität der fundamentalen elektrophoretischen Gleichung zeigt sich auch bei Variation der Dispergatoren für die Partikelbeschichtung. Mithilfe von quantitativer Infrarotspektroskopie konnte die Schichtdicke für die Beschichtung mit ACT, AMT und AOT zu 0,63 nm, 2,17 nm, beziehungsweise 1,52 nm bestimmt werden. Für jedes der drei Partikel-Dispergator-Systeme ergeben sich identische elektrophoretische Mobilitäten, was auf die strukturelle Ähnlichkeit der Dispergatoren zurückzuführen ist. Die Untersuchungen in

Cyclohexan zeigen eine gerichtete Partikelbewegung sowie eine Ablagerung der Partikel auf der Kathodenoberfläche ab einer Schwellspannung von 1,5 V. Die Partikel bilden stäbchenförmige Strukturen auf der Elektrodenoberfläche aus, ohne dass die Entstehung von Gasblasen beobachtet werden konnte.

Für die Untersuchungen in Mischungen aus polarem und unpolarem Lösemittel wurde Ethanol als polares Lösemittel verwendet, da es, anders als Wasser, in jedem Verhältnis vollständig mit Cyclohexan mischbar ist. Die Bewegung der AOT-beschichteten Aluminiumoxidpartikel erfolgt lediglich in einem Bereich von 7,5 Vol.-% bis 25,0 Vol.-% Ethanol entsprechend der positiven Ladung der Partikel von der Anode zur Kathode, an der eine Ablagerung der Partikel beobachtet wird. Bei 30 Vol.-% Ethanol sind Partikelbewegungen sowohl zur Kathode als auch zur Anode beobachtbar. Für alle anderen Mischungsverhältnisse, sogar bereits ab 0,1 Vol.-% Ethanol, bewegen sich die Partikel entgegen der elektrostatischen Kräfte in Richtung der Anode. In der Nähe der Anodenoberfläche werden sie, ähnlich wie bereits in Wasser beobachtet vom elektrischen Feld abgelenkt, wodurch sich indirekt ihre positive Oberflächenladung beobachten lässt.

Eine hintergründig vorhandene Bewegung des Suspensionsmediums wird für die widersprüchliche Bewegung der Partikel in Richtung Anode verantwortlich gemacht. Die Partikel werden mit dieser Strömung transportiert und folgen daher nicht den Gesetzen der Elektrostatik, die zu einer elektrophoretischen Bewegung führen müssten. Offensichtlich wirken im verwendeten Aufbau neben der elektrophoretischen Bewegung der Partikel weitere elektrokinetische Phänomene, die vom Mikroskop jedoch nicht beobachtet werden können. Erst das Vorhandensein von Partikeln gibt Hinweise auf diese Strömungen des Mediums, ähnlich wie beim Verfahren der *micro-particle image velocimetry*.^[253]

Eine elektrophoretische Abscheidung in einem inhomogenen elektrischen Feld zweier spitzenförmiger Elektroden gelingt folglich prinzipiell sowohl in Wasser, in Cyclohexan und auch in bestimmten Mischungsverhältnissen von Ethanol und Cyclohexan. Die Struktur der Abscheidung auf der Elektrodenoberfläche ist jedoch unterschiedlich. Während sich in Wasser eine dendritische Struktur am Punkt der höchsten elektrischen Feldstärke ausbildet, kommt es in Cyclohexan und bei bestimmten Mischungsverhältnissen von Cyclohexan und Ethanol zu einer stäbchenförmigen Partikel-Ablagerung an mehreren Stellen auf der Kathodenoberfläche. Die Häufigkeit der Ablagerung ist jedoch an der Elektrodenspitze, also

im Bereich der höchsten Feldstärke am größten, sodass dort nach längerer Zeit die größte Schichtdicke der Abscheidung entsteht. Die Trajektorien der Partikel, die abgeschieden werden können in Wasser nicht beobachtet werden, in Cyclohexan und in Cyclohexan-Ethanol-Mischungen, bei denen es zu einer Abscheidung kommt, ist eine Fokussierung der Bewegungsrichtung der Partikel in Richtung der Abscheideelektrode deutlich erkennbar. Daher ist auch für unpolare Lösemittel eine lokale elektrophoretische Abscheidung erfolgreich nachgewiesen.

5 ANHANG

5.1 Berechnung des Mittelwerts der elektrischen Feldstärke

In Abbildung 28 sind die Positionen der Einzelwerte zur Berechnung des Mittelwertes für das elektrische Feld anhand der Daten aus der Simulation bei einer Spannung von 5 V mit Comsol Mutliphysics gezeigt.

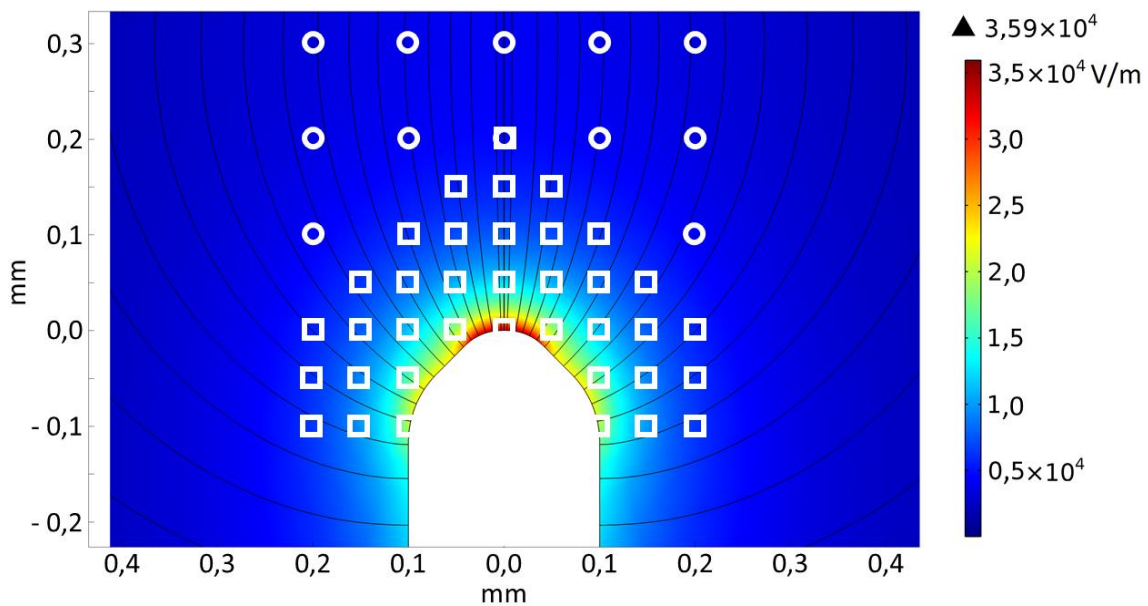


Abbildung 28: Positionen der abgelesenen Werte des elektrischen Feldes aus der Simulation mit Comsol Multiphysics für einen Elektrodenabstand von 0,6 mm und einer Potenzialdifferenz von 5 V. Die Simulation erfolgte zur Vereinfachung und aus Symmetriegründen nur für die rechte Hälfte des Bildes. Aufgrund der Symmetrie-Eigenschaften des Aufbaus können dieselben Werte für die linke Hälfte des Bildes verwendet werden, was durch die ebenfalls positiven x -Werte angedeutet wird. Effektiv wurden 27 Einzelwerte aus der Simulation ermittelt (siehe Tabelle 10). An den kreisförmig markierten Positionen wurden die Werte für die Mittelwert-Berechnung für den Bereich $R > d$ abgelesen, an den quadratischen Positionen die Werte für den Bereich $R < d$. Der abgelesene Wert der elektrischen Feldstärke an Position 0,0/0,2 wurde für beide Mittelwertberechnungen verwendet.

In Tabelle 10 sind die aus der Simulation entnommenen Werte für die jeweiligen Koordinatenpunkte mit positivem x -Wert aus Abbildung 28 angegeben.

Tabelle 10: Koordinatenpunkte und Werte des elektrischen Feldes, die aus der Simulation des elektrischen Feldes bei einer Potenzialdifferenz von 5 V und einem Elektrodenabstand von 0,6 mm mit Comsol Multiphysics abgelesen wurden.

Elektrisches Feld [V/m]		x – Koordinate [mm]				
		0	0,05	0,1	0,15	0,2
y – Koordinate [mm]	0,3	4088	/	3822	/	3250
	0,2	4680	/	4280	/	3479
	0,15	5634	5437	/	/	/
	0,1	7661	7201	6188	/	4288
	0,05	12638	10877	8333	6263	/
	0	32400	19705	11628	7734	5546
	-0,05	/	/	16358	9252	6134
	-0,1	/	/	19608	9788	6401

Für die Berechnung des Mittelwertes des elektrischen Feldes bei 5 V für den Bereich $R > d$ wurden die Werte an den Koordinaten $(0|0,3)$, $(0|0,2)$, $(0,1|0,3)$, $(0,1|0,2)$, $(0,2|0,3)$, $(0,2|0,2)$ und $(0,2|0,1)$ verwendet. Für die Berechnung des Mittelwertes des elektrischen Feldes bei 5 V für den Bereich $R < d$ wurden die Werte an den Koordinaten $(0|0,2)$, $(0|0,15)$, $(0|0,1)$, $(0|0,05)$, $(0|0)$, $(0,05|0,15)$, $(0,05|0,1)$, $(0,05|0,05)$, $(0,05|0)$, $(0,1|0,1)$, $(0,1|0,05)$, $(0,1|0)$, $(0,1|-0,05)$, $(0,1|-0,1)$, $(0,15|0,05)$, $(0,15|0)$, $(0,15|-0,05)$, $(0,15|-0,1)$, $(0,2|0)$, $(0,2|-0,05)$ und $(0,2|-0,1)$ verwendet. Die Anzahl der verwendeten Werte zur Mittelwertbildung spiegelt in etwa die Stärke der Veränderung des elektrischen Feldes im jeweiligen Bereich wider.

Die Werte, deren Koordinaten auf der Symmetrieachse $x = 0$ mm liegen, wurden für beide Mittelwertbildungen mit halber Gewichtung, die übrigen Werte mit einfacher Gewichtung verrechnet. Diese Vorgehensweise ergibt sich aus den Abmaßen des beobachtbaren Bereichs unter dem Mikroskop und der Achsensymmetrie des Aufbaus. In Abbildung 28 wird deutlich, dass die Werte außerhalb der Symmetrieachse doppelt im Beobachtungsfenster vorkommen, die Werte auf der Symmetrieachse jedoch nur einmal. Dies ist durch die gewichtete Bildung der Mittelwerte berücksichtigt.

5.2 Berechnung des Platzbedarfs eines Dispergator-Moleküls

Die Berechnung der Werte für die Dispergatoren in Tabelle 7 wird anhand ACT als Beispiel gezeigt und verläuft für AMT und AOT analog. Es wird davon ausgegangen, dass der Dispergator bei der Beschichtung im großen Überschuss zugegeben wurde und die Partikeloberfläche komplett mit Dispergator-Molekülen besetzt ist beziehungsweise ein Gleichgewicht zwischen Adsorption auf die Partikeloberfläche und Ablösung von der Partikeloberfläche herrscht. Weiterhin werden kugelförmige, monodisperse Alox₅₀₀-Partikel ohne Mikroporen angenommen. Die Alox₅₀₀-Partikel haben einen Radius von $r_{Alox500} = 250$ nm und eine Dichte von $\rho_{Alox} = 3,96$ g/cm³.^[254] Aus der Masse der eingewogenen Alox₅₀₀-Partikel im Pellet, $m_{Alox500Pellet} = 5,58$ mg, wird die Anzahl der Alox₅₀₀-Partikel im Pellet, $N_{Partikel}$ berechnet. Bei der angegebenen Masse der Alox₅₀₀-Partikel im Pellet wurde von der tatsächlichen Einwaage bereits die ermittelte Masse des Dispergators subtrahiert.

$$N_{Partikel} = \frac{m_{Alox500Pellet}}{m_{Alox500Partikel}} = \frac{m_{Alox500Pellet}}{\frac{4}{3}(r_{Alox500})^3\pi \cdot \rho_{Alox}} = 2,16 \cdot 10^{10}$$

Dabei ist $m_{Alox500Partikel}$ die Masse eines einzelnen Alox₅₀₀-Partikels. Die Masse an ACT auf der Partikeloberfläche beträgt $m_{ACT} = 0,012$ mg. Über die Dichte von ACT, $\rho_{ACT} = 1,1$ g/cm³ wird daraus das Volumen des Dispergators auf allen Partikeln, V_{ACT} , und anschließend auf einem Partikel, $V_{ACTPartikel}$, ermittelt.

$$V_{ACTPartikel} = \frac{V_{ACT}}{N_{Partikel}} = \frac{m_{ACT}}{\rho_{ACT} \cdot N_{Partikel}} = 4,94 \cdot 10^5 \text{ nm}^3$$

Das Dispergator-Volumen auf einem Partikel und das Partikelvolumen selbst ergeben in Addition ein Gesamtvolumen. Unter der Annahme, dass es sich beim beschichteten Partikel weiterhin um eine Kugel handelt, kann der Radius des beschichteten Partikels, r_{ges} , berechnet werden. Die Differenz zum Partikelradius entspricht der Schichtdicke, d_{ACT} , des Dispergators auf der Partikeloberfläche.

$$d_{ACT} = r_{ges} - r_{Alox500} = \left(\frac{V_{ACTPartikel} + \frac{4}{3}(r_{Alox500})^3\pi}{\frac{4}{3}\pi} \right)^{\frac{1}{3}} - r_{Alox500} = 6,27 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$$

Die Masse der Beschichtung pro Quadratmeter, ϖ_{ACT} , wird errechnet, indem die Masse des Dispergators durch die Oberfläche aller AlOx_{500} -Partikel geteilt wird.

$$\varpi_{ACT} = \frac{m_{ACT}}{4\pi(r_{\text{AlOx}500})^2 \cdot N_{\text{Partikel}}} = 6,91 \cdot 10^{-1} \text{ mg/m}^2$$

Die molare Masse von ACT beträgt $M_{ACT} = 384,42 \text{ g/mol}$. Daraus lässt sich die Anzahl der ACT-Moleküle, N_{ACT} , folgendermaßen bestimmen:

$$N_{ACT} = n_{ACT} \cdot N_A = \frac{m_{ACT}}{M_{ACT}} \cdot N_A = 1,84 \cdot 10^{16}$$

Dabei ist N_A die Avogadro-Konstante und n_{ACT} die Stoffmenge an ACT-Molekülen. Die Anzahl der ACT-Moleküle verteilt sich gleichmäßig über die Partikeloberfläche aller Partikel, A_{Partikel} , woraus sich folgender Platzbedarf pro ACT-Molekül, A_{ACT} , ergibt:

$$A_{ACT} = \frac{A_{\text{Partikel}}}{N_{ACT}} = \frac{4(r_{\text{AlOx}500})^2 \pi \cdot N_{\text{Partikel}}}{N_{ACT}} = 92,3 \text{ \AA}$$

Bei der Ausbildung einer Doppelschicht verdoppelt sich die zu beschichtende Partikeloberfläche näherungsweise, sodass sich auch der Platzbedarf eines Dispergator-Moleküls auf der Partikeloberfläche näherungsweise verdoppelt.

5.3 Ermittlung der Durchschnittsgeschwindigkeit eines Partikels

Die in dieser Arbeit angegebenen Durchschnittsgeschwindigkeiten der Partikel wurden aus mindestens fünf einzelnen Partikelgeschwindigkeiten gemittelt. Die Geschwindigkeit eines einzelnen Partikels wurde mittels Microsoft Excel und Origin Lab aus den Koordinaten der Partikel ermittelt, die zuvor mit *Trackpy* bestimmt worden waren. Ein beispielhafter Ausschnitt dieser Berechnung für einen exemplarischen Partikel ist in Tabelle 11 dargestellt und das Vorgehen im Folgenden erläutert.

Tabelle 11: Ausschnitt aus der Berechnung der Partikelgeschwindigkeit für einen ausgewerteten Partikel. Die Tabelle enthält Angaben über die Bildnummer und damit über die vergangene Zeit. Es sind lediglich die ersten 16 Bilder als Ausschnitt gezeigt. Tatsächlich konnte die Trajektorie des Partikels über 197 Einzelbilder verfolgt werden. Die x - und y -Koordinate des Partikels zu den jeweiligen Zeitpunkten wurde mittels Trackpy bestimmt. Die einzelnen Verschiebungen werden zu einer Gesamtverschiebung addiert, die in Origin über die Gesamtzeit aufgetragen wird. Die erste Ableitung dieser Auftragung liefert die Geschwindigkeiten für jeden einzelnen Bildschritt. Aus diesen Schrittgeschwindigkeiten wird eine Durchschnittsgeschwindigkeit als Partikelgeschwindigkeit angegeben. Zur Übersichtlichkeit sind die Zahlen auf zwei Nachkommastellen gerundet dargestellt. Für die Berechnungen wurden sie mit allen von Trackpy angegebenen Nachkommastellen eingesetzt. Da dies nicht der zu erwartenden Genauigkeit entspricht, wurden die Durchschnittsgeschwindigkeiten der Partikel nach erfolgter Berechnung auf eine Nachkommastelle gerundet.

Bild-Nr.	Koordinate		Verschiebung Δs [Koordinaten]	Gesamtzeit t_{ges} [s]	Gesamtstrecke s_{ges} [Koordinaten]	Geschwindigkeit $v_{Schritt}$ [Koordinaten/s]
	x -Wert	y -Wert				
0	639,29	402,28		0,00	0,00	29,15
1	639,97	401,57	0,99	0,03	0,99	34,91
2	641,00	402,49	1,38	0,07	2,37	45,66
3	641,18	404,21	1,72	0,10	4,09	39,32
4	641,24	405,15	0,95	0,14	5,04	28,85
5	642,02	405,80	1,01	0,17	6,05	18,91
6	641,98	406,07	0,28	0,20	6,33	12,50
7	642,54	405,93	0,57	0,24	6,90	14,78
8	642,92	406,13	0,43	0,27	7,33	13,78
9	643,17	406,57	0,51	0,31	7,84	22,00
10	644,12	406,28	0,99	0,34	8,83	19,49
11	644,45	406,31	0,34	0,37	9,16	16,06
12	644,29	407,05	0,76	0,41	9,92	30,76
13	645,53	406,56	1,33	0,44	11,25	34,32
14	644,53	406,59	1,00	0,48	12,25	36,80
15	645,67	407,58	1,50	0,51	13,76	26,40

Zunächst werden für jedes Bild die x - und y -Koordinaten eines Partikels mittels Trackpy ermittelt und tabellarisch aufgelistet. Der in den Metadaten der Bildsequenz gespeicherte Zeitstempel wurde genutzt, um die exakte Aufnahmedauer der 1000 Einzelbilder auszulesen und so den Zeitunterschied zwischen den Einzelbildern zu berechnen. Für den Beispielpartikel

beträgt der Zeitunterschied, Δt , zwischen den Bildern exakt 0,03398 Sekunden. Die gesamte verstrichene Zeit, t_{ges} , seit dem ersten Bild kann folglich ebenfalls in der Tabelle angegeben werden. Die Verschiebung, Δs , zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern wird mit folgender Gleichung ermittelt:

$$\Delta s = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}$$

Dabei ist x_2 die x -Koordinate im späteren Bild, x_1 die x -Koordinate im früheren Bild, y_2 die y -Koordinate im späteren Bild und y_1 die y -Koordinate im früheren Bild. Die Form des zurückgelegten Weges zwischen zwei Bildern wird vereinfacht als Gerade angenommen. Die einzelnen Strecken können zu einer Gesamtstrecke, s_{ges} , aufaddiert werden. Die Werte aus der Tabellenkalkulation mit Excel für t_{ges} und s_{ges} werden in Origin übertragen. Dort wird die erste Ableitung des Weges nach der Zeit ($\dot{s} = \frac{ds_{ges}}{dt_{ges}} = v_{Schritt}$) und damit die Geschwindigkeit, $v_{Schritt}$, des Partikels für jeden Schritt zwischen zwei zeitlich benachbarten Koordinatenpunkten berechnet. Diese Einzelschrittgeschwindigkeiten werden wieder in die Tabelle in Microsoft Excel übernommen. Aus ihnen wird durch arithmetische Mittelung die Geschwindigkeit eines Partikels berechnet. Aus den 16 Einzelgeschwindigkeiten im Beispiel ergibt sich eine Durchschnittsgeschwindigkeit von 26,48 Koordinaten/s. Die Geschwindigkeit ist als Folge dieser Berechnung in Koordinaten/s angegeben. Für die Umrechnung in $\mu\text{m/s}$ muss mit dem Faktor 0,41 multipliziert werden, da ein Pixel, also eine Koordinate, bei 20-facher Vergrößerung 0,41 μm entspricht. Es ergibt sich im Beispiel 10,86 $\mu\text{m/s}$.

5.4 Erstellung der Eichgerade für IR-Messung

Die Angaben in *IR-Messungen* (Seite 73 f.) beziehen sich auf nominelle Soll-Angaben. Da es sich hierbei jedoch um Eichmessungen handelt, die eine quantitative Auswertung erlauben sollen, sind die tatsächlichen Einwaagen entscheidend. Die tatsächlichen Einwaagen sowie die daraus resultierenden Dispergator-Konzentrationen in den Pellets für alle untersuchten Dispergatoren sind in Tabelle 12 bis Tabelle 15 aufgelistet. Am Beispiel von ACT sollen die Berechnungsschritte dargestellt und nachvollziehbar erläutert werden. Die Berechnungen für AMT und AOT erfolgen analog.

1,0 mg ACT (m_{ACT}) wurden mit 329,8 mg KBr (m_{KBr}) in einem Mörser zu einem homogenen Feststoffgemisch vermengt. Die Gesamtmasse, m_{gesamt} berechnet sich zu:

$$m_{gesamt} = m_{ACT} + m_{kBr} = 330,8 \text{ mg}$$

Für das Pressen des Pellets wurden 224,0 mg ($m_{pressung}$) des Feststoffgemisches entnommen. Das Pellet selbst wies nach dem Pressen eine Masse von $m_{pellet} = 220,4$ mg auf. Aufgrund von Feststoffrückständen in der Pressform nach dem Pressen und Entfernen des Pellets ist der geringe Masseverlust zu erklären. Die übrigen 105,6 mg (m_{Rest}) des Feststoffgemisches wurden mit KBr auf eine neue Gesamtmasse von $m_{gesamt} = 335,6$ mg aufgefüllt und im Mörser vermengt.

Der Massenanteil ACT im Pellet, ω_{pellet} , berechnet sich mit

$$\omega_{pellet} = \frac{m_{pellet}}{m_{gesamt}} = 0,67$$

Die Masse an ACT im Pellet, $m_{ACT_{pellet}}$, ergibt sich zu

$$m_{ACT_{pellet}} = \omega_{pellet} \cdot m_{ACT} = 0,67 \text{ mg}$$

Der Masseanteil an ACT im Rest des Feststoffgemisches, ω_{Rest} , welches nicht zum Pressen verwendet wird und im Mörser verbleibt ergibt sich zu

$$\omega_{Rest} = \frac{m_{Rest}}{m_{gesamt}} = 0,32$$

Die Masse an ACT im Rest des Feststoffgemisches, $m_{ACT_{Rest}}$, ergibt sich zu

$$m_{ACT_{Rest}} = \omega_{Rest} \cdot m_{ACT} = 0,32 \text{ mg}$$

Für die nächste Verdünnungsstufe wird $m_{ACT_{Rest}}$ der neue Wert für m_{ACT} .

Tabelle 12: Exakte Einwaagen und daraus resultierende Massen an ACT im Pellet zur Durchführung der IR-Eichmessung.

Soll-Masse ACT im Pellet [mg]	Messwerte Einwaagen [mg]		Berechnete Werte Massen / Massenanteile [mg] / [dimensionslos]	
0,67	m_{ACT}	1,0	m_{gesamt}	330,8
	m_{KBr}	329,8	ω_{Pellet}	0,67
	$m_{Pressung}$	224,0	$m_{ACT_{Pellet}}$	0,67
	m_{Pellet}	220,4	ω_{Rest}	0,32
	m_{Rest}	105,6	$m_{ACT_{Rest}}$	0,32
0,45	m_{gesamt}	335,6	ω_{Pellet}	0,64
	$m_{Pressung}$	218,0	$m_{ACT_{Pellet}}$	0,20
	m_{Pellet}	213,9	ω_{Rest}	0,35
	m_{Rest}	116,2	$m_{ACT_{Rest}}$	0,11
0,30	m_{gesamt}	332,4	ω_{Pellet}	0,65
	$m_{Pressung}$	220,0	$m_{ACT_{Pellet}}$	0,07
	m_{Pellet}	215,6	ω_{Rest}	0,33
	m_{Rest}	110,3	$m_{ACT_{Rest}}$	0,04
0,20	m_{gesamt}	333,3	ω_{Pellet}	0,65
	$m_{Pressung}$	220,0	$m_{ACT_{Pellet}}$	0,02
	m_{Pellet}	216,6	ω_{Rest}	0,33
	m_{Rest}	111,6	$m_{ACT_{Rest}}$	0,01
0,10	m_{gesamt}	224,0	ω_{Pellet}	0,98
	$m_{Pressung}$	223,0	$m_{ACT_{Pellet}}$	0,01
	m_{Pellet}	219,0	ω_{Rest}	0,01
	m_{Rest}	1,8	$m_{ACT_{Rest}}$	0,00

Tabelle 13: Exakte Einwaagen und daraus resultierende Massen an AMT im Pellet zur Durchführung der IR-Eichmessung.

Soll-Masse AMT im Pellet [mg]	Messwerte Einwaagen [mg]		Berechnete Werte Massen / Massenanteile [mg] / [dimensionslos]	
0,67	m_{AMT}	1,0	m_{gesamt}	335,10
	m_{KBr}	334,1	ω_{Pellet}	0,63
	$m_{Pressung}$	219,0	$m_{AMT\,Pellet}$	0,63
	m_{Pellet}	210,5	ω_{Rest}	0,34
	m_{Rest}	114,7	$m_{AMT\,Rest}$	0,34
0,44	m_{gesamt}	338,3	ω_{Pellet}	0,64
	$m_{Pressung}$	220,0	$m_{AMT\,Pellet}$	0,22
	m_{Pellet}	216,3	ω_{Rest}	0,35
	m_{Rest}	117,1	$m_{AMT\,Rest}$	0,12
0,30	m_{gesamt}	332,5	ω_{Pellet}	0,65
	$m_{Pressung}$	223,0	$m_{AMT\,Pellet}$	0,08
	m_{Pellet}	215,9	ω_{Rest}	0,33
	m_{Rest}	109,2	$m_{AMT\,Rest}$	0,04
0,20	m_{gesamt}	329,6	ω_{Pellet}	0,65
	$m_{Pressung}$	219,0	$m_{AMT\,Pellet}$	0,03
	m_{Pellet}	214,1	ω_{Rest}	0,33
	m_{Rest}	109,4	$m_{AMT\,Rest}$	0,01
0,10	m_{gesamt}	222,7	ω_{Pellet}	0,97
	$m_{Pressung}$	220,0	$m_{AMT\,Pellet}$	0,01
	m_{Pellet}	216,3	ω_{Rest}	0,01
	m_{Rest}	2,6	$m_{AMT\,Rest}$	0,00

Tabelle 14: Exakte Einwaagen und daraus resultierende Massen an AOT im Pellet zur Durchführung der ersten IR-Eichmessung.

Soll-Masse AOT im Pellet [mg]	Messwerte Einwaagen [mg]		Berechnete Werte Massen / Massenanteile [mg] / [dimensionslos]	
0,5	$m_{Dicyclohexyl}$	1,1	m_{gesamt}	441,26
	m_{KBr}	440,2	ω_{Pellet}	0,48
	$m_{Pressung}$	220,3	$m_{AOT_{Pellet}}$	0,50
	m_{Pellet}	210,2	ω_{Rest}	0,50
	m_{Rest}	221,0	$m_{AOT_{Rest}}$	0,53
0,25	m_{gesamt}	441,5	ω_{Pellet}	0,46
	$m_{Pressung}$	220,2	$m_{AOT_{Pellet}}$	0,25
	m_{Pellet}	204,9	ω_{Rest}	0,50
	m_{Rest}	221,3	$m_{AOT_{Rest}}$	0,27
0,125	m_{gesamt}	441,6	ω_{Pellet}	0,47
	$m_{Pressung}$	220,1	$m_{AOT_{Pellet}}$	0,13
	m_{Pellet}	208,3	ω_{Rest}	0,50
	m_{Rest}	221,5	$m_{AOT_{Rest}}$	0,13
0,06	m_{gesamt}	442,0	ω_{Pellet}	0,48
	$m_{Pressung}$	220,0	$m_{AOT_{Pellet}}$	0,06
	m_{Pellet}	211,6	ω_{Rest}	0,50
	m_{Rest}	222,0	$m_{AOT_{Rest}}$	0,07
0,03	m_{gesamt}	442,2	ω_{Pellet}	0,47
	$m_{Pressung}$	220,3	$m_{AOT_{Pellet}}$	0,03
	m_{Pellet}	205,7	ω_{Rest}	0,50
	m_{Rest}	221,9	$m_{AOT_{Rest}}$	0,03

Tabelle 15: Exakte Einwaagen und daraus resultierende Massen an AOT im Pellet zur Durchführung der zweiten IR-Eichmessung.

Soll-Masse AOT im Pellet [mg]	Messwerte Einwaagen [mg]		Berechnete Werte Massen / Massenanteile [mg] / [dimensionslos]	
0,8	$m_{Dicyclohexyl}$	1,6	m_{gesamt}	441,92
	m_{KBr}	440,3	ω_{Pellet}	0,47
	$m_{Pressung}$	220,5	$m_{AOT_{Pellet}}$	0,76
	m_{Pellet}	207,5	ω_{Rest}	0,50
	m_{Rest}	221,4	$m_{AOT_{Rest}}$	0,81
0,4	m_{gesamt}	441,5	ω_{Pellet}	0,47
	$m_{Pressung}$	220,2	$m_{AOT_{Pellet}}$	0,38
	m_{Pellet}	207,3	ω_{Rest}	0,50
	m_{Rest}	221,3	$m_{AOT_{Rest}}$	0,41
0,2	m_{gesamt}	441,6	ω_{Pellet}	0,47
	$m_{Pressung}$	220,1	$m_{AOT_{Pellet}}$	0,19
	m_{Pellet}	207,8	ω_{Rest}	0,50
	m_{Rest}	221,5	$m_{AOT_{Rest}}$	0,20
0,1	m_{gesamt}	442,0	ω_{Pellet}	0,48
	$m_{Pressung}$	220,0	$m_{AOT_{Pellet}}$	0,10
	m_{Pellet}	211,3	ω_{Rest}	0,50
	m_{Rest}	222,0	$m_{AOT_{Rest}}$	0,10
0,05	m_{gesamt}	442,2	ω_{Pellet}	0,48
	$m_{Pressung}$	220,3	$m_{AOT_{Pellet}}$	0,05
	m_{Pellet}	213,4	ω_{Rest}	0,50
	m_{Rest}	221,9	$m_{AOT_{Rest}}$	0,05

5.5 Fremdanteile in der Arbeit


Mit meiner Unterschrift bestätige ich, dass Inhalte, die auf meiner Forschungsarbeit am Lehrstuhl für chemische Technologie der Materialsynthese beruhen, in der vorliegenden Arbeit deutlich gekennzeichnet wurden. Es werden ausschließlich Versuchsdurchführungen beschrieben und Messdaten herangezogen. Die grafische Darstellung sowie Auswertung und Interpretation der Messdaten wurden vom Autor dieser Arbeit, Herrn Markus Manfred Schäfer, durchgeführt.

Herr Andreas Hock

- Durchführung der Beschichtung von Alox₅₀₀-Partikeln mit PEI
- Bestimmung der Zeta-Potentiale der PEI-beschichteten Alox₅₀₀-Partikel

Würzburg, 23.04.2020

Ort, Datum

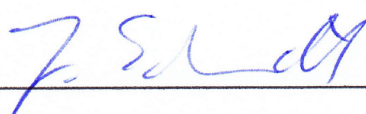

Unterschrift

Herr Jonas Schmitt

- Durchführung der Beschichtung von Alox₁₀₀-Partikeln mit FITC
- Bestimmung der Zeta-Potentiale der FITC-beschichteten Alox₁₀₀-Partikel
- Untersuchung des Bewegungsverhaltens der FITC-beschichteten Alox₁₀₀-Partikel im elektrischen Feld unter dem Fluoreszenz-Mikroskop

Würzburg, 23.04.2020

Ort, Datum


Unterschrift

QUELLENVERZEICHNIS

- [1] VAN DER BIEST, O.O.; VANDEPERRE, L.J.: Electrophoretic deposition of materials. *Annual Review of Materials Science*, Band 29 (1999) Heft 1, S. 327–352.
- [2] DELGADO, A.V., et al.: Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, Band 77 (2005) Heft 10, S. 1753–1805.
- [3] REUSS, F.F.: Notice sur un nouvel effet de l'électricité galvanique. *Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou*, Band 2 (1809), S. 327–337.
- [4] BISCOMBE, C.J.: Die Entdeckung der elektrokinetischen Phänomene: Was ist wirklich geschehen? *Angewandte Chemie*, Band 129 (2017) Heft 29, S. 8454–8456.
- [5] GAUTHEROT, N.: Mémoire sur le galvanisme. *Annales de Chimie ou Recueil*, Band 1 (1801) Heft 39, S. 203–210.
- [6] STANDARDS POLICY AND STRATEGY COMMITTEE: *International Standard ISO/ASTM 52900. Additive manufacturing - General principles - Terminology*. BSI Standards Limited, 2016.
- [7] FERRARI, B.; MORENO, R.: The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition. *Materials Letters*, Band 28 (1996) 4-6, S. 353–355.
- [8] FERRARI, B.; MORENO, R.: Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips. *Journal of the European Ceramic Society*, Band 17 (1997) Heft 4, S. 549–556.
- [9] HARBACH, F.; NIENBURG, H.: Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions-I. Basic concepts and application to zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, Band 18 (1998) Heft 6, S. 675–683.
- [10] FERRARI, B.; SANCHEZ-HERENCIA, A.J.; MORENO, R.: Aqueous electrophoretic deposition of Al₂O₃/ZrO₂ layered ceramics. *Materials Letters*, Band 35 (1998) 5-6, S. 370–374.
- [11] BESRA, L., et al.: Bubble-free aqueous electrophoretic deposition (EPD) by pulse-potential application. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 91 (2008) Heft 10, S. 3154–3159.
- [12] BONNAS, S.; TABELLION, J.; HAUBELT, J.: Effect of particle size distribution and sedimentation behaviour on electrophoretic deposition of ceramic suspensions. *Key Engineering Materials*, Band 314 (2006), S. 69–74.
- [13] ANNE, G., et al.: Influence of electrostatic interactions in the deposit on the electrical field strength during electrophoretic deposition. *Key Engineering Materials*, Band 314 (2006), S. 181–186.
- [14] CHEN, C.-Y.; CHEN, S.-Y.; LIU, D.-M.: Electrophoretic deposition forming of porous alumina membranes. *Acta Materialia*, Band 47 (1999) Heft 9, S. 2717–2726.
- [15] KÖNIG, K., et al.: The effect of the particle size and the morphology of alumina powders on the processing of green bodies by electrophoretic deposition. *Journal of Materials Processing Technology*, Band 210 (2010) Heft 1, S. 96–103.
- [16] ISHIHARA, T.; SATO, K.; TAKITA, Y.: Electrophoretic deposition of Y₂O₃ - stabilized ZrO₂ electrolyte films in solid oxide fuel cells. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 79 (1996) Heft 4, S. 913–919.
- [17] WORKIE, B.; MCCANDLESS, B.E.; GEBEYEHU, Z.: Electrophoretic deposition of aluminum nitride from its suspension in acetylacetone using iodine as an additive. *Journal of Chemistry*, Band 2013 (2013), S. 1–7.

- [18] MATHEWS, T., et al.: Fabrication of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$ thin films by electrophoretic deposition and its conductivity measurement. *Solid State Ionics*, Band 128 (2000) 1-4, S. 111–115.
- [19] ANDREWS, J.M.; COLLINS, A.H.; CORNISH, D.C.: The forming of ceramic bodies by electrophoretic deposition, Band 12 (1969), S. 211–229.
- [20] FOISSY, A.A.; ROBERT, G.: Electrophoretic forming of beta-alumina from dichloromethane suspensions. *American Ceramic Society Bulletin*, Band 61 (1982) Heft 2, S. 251–255.
- [21] KORT, K.R.; BANERJEE, S.: Oriented electrophoretic deposition of GdOCl nanoplatelets. *The Journal of Physical Chemistry B*, Band 117 (2013) Heft 6, S. 1585–1591.
- [22] VINCENT, B., et al.: The stability of silica dispersions in ethanol/cyclohexane mixtures. *Colloids and Surfaces*, Band 49 (1990), S. 121–132.
- [23] PENG, Z.; LIU, M.: Preparation of dense platinum-yttria stabilized zirconia and yttria stabilized zirconia films on porous $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSM) Substrates. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 84 (2001) Heft 2, S. 283–288.
- [24] ABDOLLAHI, Z., et al.: Characterizing colloidal behavior of non-ionic emulsifiers in non-polar solvents using electrical impedance spectroscopy. *Colloid and Polymer Science*, Band 292 (2014) Heft 10, S. 2695–2705.
- [25] ESPINOSA, C.E., et al.: Particle charging and charge screening in nonpolar dispersions with nonionic surfactants. *Langmuir*, Band 26 (2010) Heft 22, S. 16941–16948.
- [26] LIN, T., et al.: Pattern formation of charged particles in an electric field. *Langmuir*, Band 30 (2014) Heft 41, S. 12119–12123.
- [27] PARENT, M.E., et al.: Influence of surfactant structure on reverse micelle size and charge for nonpolar electrophoretic inks. *Langmuir*, Band 27 (2011) Heft 19, S. 11845–11851.
- [28] THOMAS, J.C., et al.: Observation of field-dependent electrophoretic mobility with phase analysis light scattering (PALS). *Langmuir*, Band 18 (2002) Heft 11, S. 4243–4247.
- [29] DUKHIN, A.S.; DUKHIN, S.S.: Aperiodic capillary electrophoresis method using an alternating current electric field for separation of macromolecules. *Electrophoresis*, Band 26 (2005) Heft 11, S. 2149–2153.
- [30] PARK, J.K., et al.: Effect of electric field on electrical conductivity of dielectric liquids mixed with polar additives. DC conductivity. *The Journal of Physical Chemistry B*, Band 113 (2009) Heft 36, S. 12271–12276.
- [31] DICKERSON, J.H.; BOCCACCINI, A.R.: *Electrophoretic deposition of nanomaterials*. New York: Springer Science+Business Media, 2012.
- [32] ZHANG, Q., et al.: Controlled placement of CdSe nanoparticles in diblock copolymer templates by electrophoretic deposition. *Nano letters*, Band 5 (2005) Heft 2, S. 357–361.
- [33] ISLAM, M.A., et al.: Controlled electrophoretic deposition of smooth and robust films of CdSe nanocrystals. *Chemistry of Materials*, Band 16 (2004) Heft 1, S. 49–54.
- [34] GUO, X., et al.: Facile preparation of superhydrophobic nano-aluminum/copper(II) oxide composite films with their exposure and heat-release stability. *Materials Letters*, Band 213 (2018), S. 294–297.
- [35] BROWN, P.; KAMAT, P.V.: Quantum dot solar cells. Electrophoretic deposition of CdSe-C60 composite films and capture of photogenerated electrons with nC60 cluster shell. *Journal of the American Chemical Society*, Band 130 (2008) Heft 28, S. 8890–8891.

- [36] MAHAJAN, S.V.; DICKERSON, J.H.: Dielectric properties of colloidal Gd₂O₃ nanocrystal films fabricated via electrophoretic deposition. *Applied Physics Letters*, Band 96 (2010) Heft 11, S. 113105.
- [37] COMISKEY, B., et al.: An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays. *Nature*, Band 394 (1998) Heft 6690, 253-255.
- [38] AM KIM, C., et al.: Microcapsules as an electronic ink to fabricate color electrophoretic displays. *Synthetic Metals*, Band 151 (2005) Heft 3, S. 181–185.
- [39] LIU, H., et al.: Studies on the charging behaviors of copper chromite black in nonpolar media with nonionic surfactants for electrophoretic displays. *Journal of Materials Chemistry C*, Band 4 (2016) Heft 2, S. 323–330.
- [40] VERMA, K.; AYUSO, L.; WILLE, R.: Parallel simulation of electrophoretic deposition for industrial automotive applications. *2018 International Conference on High Performance Computing & Simulation (HPCS)* (2018), 468–475.
- [41] GANGAJA, B., et al.: Ultralong (10K) cycle-life and high-power Li-ion storage in Li₄Ti₅O₁₂ films developed via sustainable electrophoretic deposition process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Band 6 (2018) Heft 4, S. 4705–4710.
- [42] AZUMA, S., et al.: Colloidal processing of Li₂S–P₂S₅ films fabricated via electrophoretic deposition methods and their characterization as a solid electrolyte for all solid state lithium ion batteries. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Band 125 (2017) Heft 4, S. 287–292.
- [43] AMIRI, H.; MOHAMMADI, I.; AFSHAR, A.: Electrophoretic deposition of nano-zirconia coating on AZ91D magnesium alloy for bio-corrosion control purposes. *Surface and Coatings Technology*, Band 311 (2017), S. 182–190.
- [44] KARBOWNICZEK, J., et al.: Electrophoretic deposition of organic/inorganic composite coatings containing ZnO nanoparticles exhibiting antibacterial properties. *Materials Science and Engineering: C*, Band 77 (2017), S. 780–789.
- [45] CORNI, I.; RYAN, M.P.; BOCCACCINI, A.R.: Electrophoretic deposition. From traditional ceramics to nanotechnology. *Journal of the European Ceramic Society*, Band 28 (2008) Heft 7, S. 1353–1367.
- [46] RASHIDI, S., et al.: A review on the application, simulation, and experiment of the electrokinetic mixers. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, Band 126 (2018), S. 108–122.
- [47] KEGEL, W.K.; VAN BLAADEREN, A.: Direct observation of dynamical heterogeneities in colloidal hard-sphere suspensions. *Science*, Band 287 (2000) Heft 5451, S. 290–293.
- [48] SURESH, K., et al.: Single-particle tracking to probe the local environment in ice-templated crosslinked colloidal assemblies. *Langmuir*, Band 34 (2018) Heft 15, S. 4603–4613.
- [49] SPEIDEL, M.; FRIEDRICH, L.; ROHRBACH, A.: Interferometric 3D tracking of several particles in a scanning laser focus. *Optics express*, Band 17 (2009) Heft 2, S. 1003–1015.
- [50] LIBER, S.R., et al.: Axial confocal tomography of capillary-contained colloidal structures. *Langmuir*, Band 33 (2017) Heft 46, S. 13343–13349.
- [51] CHEONG, F.C., et al.: Holographic characterization of colloidal particles in turbid media. *Applied Physics Letters*, Band 111 (2017) Heft 15, S. 153702.
- [52] TRAU, M.; SAVILLE, D.A.; AKSAY, I.A.: Field-induced layering of colloidal crystals. *Science*, Band 272 (1996) Heft 5262, S. 706–709.

- [53] YE, C.; LI, D.: 3-D transient electrophoretic motion of a spherical particle in a T-shaped rectangular microchannel. *Journal of colloid and interface science*, Band 272 (2004) Heft 2, S. 480–488.
- [54] YAZDI, A.A., et al.: 3D printing. An emerging tool for novel microfluidics and lab-on-a-chip applications. *Microfluidics and Nanofluidics*, Band 20 (2016) Heft 3, S. 50.
- [55] STANSBURY, J.W.; IDACAVAGE, M.J.: 3D printing with polymers. Challenges among expanding options and opportunities. *Dental materials*, Band 32 (2016) Heft 1, S. 54–64.
- [56] LEE, J.-Y.; AN, J.; CHUA, C.K.: Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today*, Band 7 (2017), S. 120–133.
- [57] WOHLERS, T.T.: *Wohlers report 2012. Additive manufacturing and 3D printing state of the industry: Annual worldwide progress report*. Fort Collins, Colorado: Wohlers Associates, 2012.
- [58] WOHLERS, T.T., et al.: *Wohlers Report 2016. 3D printing and additive manufacturing state of the industry: Annual worldwide progress report*. Fort Collins, Colorado: Wohlers Associates, 2016.
- [59] TROMBETTA, R., et al.: 3D printing of calcium phosphate ceramics for bone tissue engineering and drug delivery. *Annals of biomedical engineering*, Band 45 (2017) Heft 1, S. 23–44.
- [60] SHIRAZI, S.F., et al.: A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering. Selective laser sintering and inkjet 3D printing. *Science and technology of advanced materials*, Band 16 (2015) Heft 3, S. 33502.
- [61] PFISTER, A., et al.: Biofunctional rapid prototyping for tissue-engineering applications. 3D bioplotting versus 3D printing. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Band 42 (2004) Heft 3, S. 624–638.
- [62] MURPHY, S.V.; ATALA, A.: 3D bioprinting of tissues and organs. *Nature biotechnology*, Band 32 (2014) Heft 8, S. 773–785.
- [63] TANIA, R.T.: 3D printing technology. The surface of future fashion. *International Journal of Computer Applications*, Band 157 (2017) Heft 5, S. 48–51.
- [64] SPAHIU, T., et al. (Hrsg.): *On the possible use of 3D printing for clothing and shoe manufacture*. Proceedings of the 7th International Conference of Textile, Tirana, Albania, 2016.
- [65] VANDERPLOEG, A.; LEE, S.-E.; MAMP, M.: The application of 3D printing technology in the fashion industry. *International Journal of Fashion Design, Technology and Education*, Band 10 (2016) Heft 2, S. 170–179.
- [66] BERMAN, B.: 3-D printing. The new industrial revolution. *Business Horizons*, Band 55 (2012) Heft 2, S. 155–162.
- [67] BOGUE, R.: 3D printing. The dawn of a new era in manufacturing? *Assembly Automation*, Band 33 (2013) Heft 4, S. 307–311.
- [68] NOLD, A.; CLASEN, R.: Bubble-free electrophoretic shaping from aqueous suspension with micro point-electrode. *Journal of the European Ceramic Society*, Band 30 (2010) Heft 14, S. 2971–2975.
- [69] MARINESCU, M.: *Elektrische und magnetische Felder*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [70] MATHIS, W.; REIBIGER, A.: *Küpfmüller Theoretische Elektrotechnik. Elektromagnetische Felder, Schaltungen und elektronische Bauelemente*. Berlin: Springer Vieweg, 2017.
- [71] TIPLER, P.A., et al.: *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. Heidelberg: Elsevier, Spektrum Akademischer Verlag, 2007.

- [72] MATHEMATICAL ENGINEERING: 09.3 – *Elektrisches Feld von zwei Punktladungen*. <https://me-irt.de/a93-elektrisches-feld-punktladung> (abgerufen am 11.07.2020).
- [73] KIM, J.M.; DOYLE, P.S.: A Brownian dynamics-finite element method for simulating DNA electrophoresis in nonhomogeneous electric fields. *The Journal of Chemical Physics*, Band 125 (2006) Heft 7, S. 74906.
- [74] JALAAL, M., et al.: Numerical simulation of electric field in complex geometries for different electrode arrangements using meshless local MQ-DQ method. *Journal of Electrostatics*, Band 69 (2011) Heft 3, S. 168–175.
- [75] DICKINSON, E.J.F.; EKSTRÖM, H.; FONTES, E.: COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review. *Electrochemistry Communications*, Band 40 (2014), S. 71–74.
- [76] JEWELL-LARSEN, N.E., et al. (Hrsg.): *Modeling of corona-induced electrohydrodynamic flow with COMSOL multiphysics*. Proceedings ESA Annual Meeting on Electrostatics, Paper E1, Minneapolis, Minnesota, 2008.
- [77] ZHITOMIRSKY, I.: Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects. *Advances in Colloid and Interface Science*, Band 97 (2002) 1–3, S. 279–317.
- [78] BRAUN, A.; FALK, G.; CLASEN, R.: Transparent polycrystalline alumina ceramic with sub-micrometre microstructure by means of electrophoretic deposition. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Band 37 (2006) Heft 4, S. 293–297.
- [79] CHÁVEZ-VALDEZ, A.; HERRMANN, M.; BOCCACCINI, A.R.: Alternating current electrophoretic deposition (EPD) of TiO₂ nanoparticles in aqueous suspensions. *Journal of colloid and interface science*, Band 375 (2012) Heft 1, S. 102–105.
- [80] SARKAR, P.; HAUNG, X.; NICHOLSON, P.S.: Structural ceramic microlaminates by electrophoretic deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 75 (1992) Heft 10, S. 2907–2909.
- [81] MORENO, R.; FERRARI, B.: Effect of the slurry properties on the homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition. *Materials Research Bulletin*, Band 35 (2000) Heft 6, S. 887–897.
- [82] TABELLION, J.; CLASEN, R.: Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses-applications. *Journal of Materials Science*, Band 39 (2004) Heft 3, S. 803–811.
- [83] UCHIKOSHI, T., et al.: Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspensions by electrophoretic deposition. *Journal of Materials Research*, Band 16 (2001) Heft 2, S. 321–324.
- [84] SAKURADA, O., et al.: Bubble-free electrophoretic deposition of aqueous zirconia suspensions with hydroquinone. *Journal of Materials Science*, Band 39 (2004) Heft 5, S. 1845–1847.
- [85] HAYWARD, R.C.; SAVILLE, D.A.; AKSAY, I.A.: Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns. *Nature*, Band 404 (2000) Heft 6773, S. 56–59.
- [86] AMMAM, M.: Electrophoretic deposition under modulated electric fields: a review. *RSC Advances*, Band 2 (2012) Heft 20, S. 7633.
- [87] NEIRINCK, B., et al.: Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric AC electric fields (AC-EPD). *Electrochemistry Communications*, Band 11 (2009) Heft 1, S. 57–60.
- [88] VOLDMAN, J.: Electrical forces for microscale cell manipulation. *Annual review of biomedical engineering*, Band 8 (2006), S. 425–454.

- [89] XUAN, X.; LI, D.: Analytical study of Joule heating effects on electrokinetic transportation in capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Band 1064 (2005) Heft 2, S. 227–237.
- [90] XUAN, X.: Joule heating in electrokinetic flow. *Electrophoresis*, Band 29 (2008) Heft 1, S. 33–43.
- [91] WANG, Y.; LIN, Q.; MUKHERJEE, T.: A model for Joule heating-induced dispersion in microchip electrophoresis. *Lab on a chip*, Band 4 (2004) Heft 6, S. 625–631.
- [92] ISRAELACHVILI, J.N.: *Intermolecular and surface forces*. Burlington, MA: Academic Press, 2011.
- [93] KASPRZYK-HORDERN, B.: Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*, Band 110 (2004) 1–2, S. 19–48.
- [94] LYKLEMA, J.: Points of zero charge in the presence of specific adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, Band 99 (1984) Heft 1, S. 109–117.
- [95] KOSMULSKI, M.: The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, Band 253 (2002) Heft 1, S. 77–87.
- [96] KOSMULSKI, M.: pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of colloid and interface science*, Band 337 (2009) Heft 2, S. 439–448.
- [97] KOSMULSKI, M.: The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update. *Advances in colloid and interface science*, Band 251 (2018), S. 115–138.
- [98] WANG, G.H.; SARKAR, P.; NICHOLSON, P.S.: Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspensions in ethanol. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 80 (1997) Heft 4, S. 965–972.
- [99] WANG, G.; NICHOLSON, P.S.: Influence of acidity on the stability and rheological properties of ionically stabilized alumina suspensions in ethanol. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 84 (2001) Heft 9, S. 1977–1980.
- [100] DAMODARAN, R.; MOUDGIL, B.M.: Electrophoretic deposition of calcium phosphates from non-aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Band 80 (1993) 2-3, S. 191–195.
- [101] DUKHIN, A.; PARLIA, S.: Ions, ion pairs and inverse micelles in non-polar media. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Band 18 (2013) Heft 2, S. 93–115.
- [102] FUOSS, R.M.; KRAUS, C.A.: Properties of electrolytic solutions. IV. The conductance minimum and the formation of triple ions due to the action of coulomb forces 1. *Journal of the American Chemical Society*, Band 55 (1933) Heft 6, S. 2387–2399.
- [103] NOEL, A., et al.: Tridodecylamine, an efficient charge control agent in non-polar media for electrophoretic inks application. *Applied Surface Science*, Band 428 (2018), S. 870–876.
- [104] MORRISON, I.D.: Electrical charges in nonaqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Band 71 (1993) Heft 1, S. 1–37.
- [105] ČERNOHORSKÝ, O., et al.: Insight into nanoparticle charging mechanism in nonpolar solvents to control the formation of Pt nanoparticle monolayers by electrophoretic deposition. *ACS applied materials & interfaces*, Band 8 (2016) Heft 30, S. 19680–19690.
- [106] GACEK, M.; BROOKS, G.; BERG, J.C.: Characterization of mineral oxide charging in apolar media. *Langmuir*, Band 28 (2012) Heft 5, S. 3032–3036.
- [107] LABIB, M.E.; WILLIAMS, R.: An experimental comparison between the aqueous pH scale and the electron donicity scale. *Colloid and Polymer Science*, Band 264 (1986) Heft 6, S. 533–541.
- [108] JENSEN, W.B.: The Lewis acid-base definitions: a status report. *Chemical reviews*, Band 78 (1978) Heft 1, S. 1–22.

- [109] LAUTH, G.J.; KOWALCZYK, J.: *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2016.
- [110] STERN, O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie*, Band 30 (1924) 21-22, S. 508–516.
- [111] CHAPMAN, D.L.: LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine Series 6*, Band 25 (1913) Heft 148, S. 475–481.
- [112] HUNTER, R.J.: *Foundations of colloid science*. Oxford university press, 2001.
- [113] LIANG, Y., et al.: Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, Band 134 (2007), S. 151–166.
- [114] KIRBY, B.J.; HASSELBRINK, E.F.: Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis*, Band 25 (2004) Heft 2, S. 187–202.
- [115] SALMANG, H.; SCHOLZE, H.; TELLE, R.: *Keramik (German Edition)*. Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
- [116] HAMAKER, H.C.: The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, Band 4 (1937) Heft 10, S. 1058–1072.
- [117] OVERBEEK, J.T.; SPARNAAY, M.J.: Classical coagulation. London-van der Waals attraction between macroscopic objects. *Discussions of the Faraday Society*, Band 18 (1954), S. 12.
- [118] LEE, S.-W.; SIGMUND, W.M.: AFM study of repulsive van der Waals forces between Teflon AF™ thin film and silica or alumina. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Band 204 (2002) 1-3, S. 43–50.
- [119] LEE, S.-W.; SIGMUND, W.M.: Repulsive van der Waals Forces for Silica and Alumina. *Journal of Colloid and Interface Science*, Band 243 (2001) Heft 2, S. 365–369.
- [120] DERJAGUIN, B.: On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols. *Transactions of the Faraday Society*, Band 35 (1940), S. 203–215.
- [121] DERJAGUIN, B.; LANDAU, L.: Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*, Band 43 (1993) 1-4, S. 30–59.
- [122] E. VERWEY: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier, 1948.
- [123] HAMAKER, H.C.; VERWEY, E.J.: Part II.-(C) Colloid stability. The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. *Transactions of the Faraday Society*, Band 35 (1940), S. 180–185.
- [124] OVERBEEK, J.T.: Theorie der Elektrophorese. *Kolloid-Beihefte*, Band 54 (1943) 7-9, S. 287–364.
- [125] NAPPER, D.H.: Colloid stability. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, Band 9 (1970) Heft 4, S. 467–477.
- [126] LEWIS, J.A.: Colloidal processing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 83 (2000) Heft 10, S. 2341–2359.
- [127] NETZ, R.R.; ANDELMAN, D.: Neutral and charged polymers at interfaces. *Physics Reports*, Band 380 (2003) 1–2, S. 1–95.
- [128] SCHWARZL, F.R.: *Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Berlin Heidelberg: Springer, 2013.
- [129] HADJESFANDIARI, N., et al.: Polymer Brushes. In: Mark, H.F. (Hrsg.): *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2002, S. 905.

- [130] TAUNTON, H.J., et al.: Interactions between surfaces bearing end-adsorbed chains in a good solvent. *Macromolecules*, Band 23 (1990) Heft 2, S. 571–580.
- [131] OHSHIMA, H.: Electrostatic repulsion between two parallel plates covered with polymer brush layers. *Colloid and Polymer Science*, Band 277 (1999) Heft 6, S. 535–540.
- [132] GENNES, P.G. de: Interactions between polymers and surfactants. *The Journal of physical chemistry*, Band 94 (1990) Heft 22, S. 8407–8413.
- [133] MIKESKA, K.; CANNON, W.R.: Advances in ceramics-forming of ceramics. *American Ceramic Society, Columbus, Ohio*, Band 9 (1984), S. 164.
- [134] CZAJKA, A.; HAZELL, G.; EASTOE, J.: Surfactants at the design limit. *Langmuir*, Band 31 (2015) Heft 30, S. 8205–8217.
- [135] NAVE, S.; EASTOE, J.; PENFOLD, J.: What is so special about Aerosol-OT? 1. Aqueous systems. *Langmuir*, Band 16 (2000) Heft 23, S. 8733–8740.
- [136] NAVE, S., et al.: What is so special about aerosol-OT? 2. Microemulsion systems. *Langmuir*, Band 16 (2000) Heft 23, S. 8741–8748.
- [137] NAVE, S., et al.: What is so special about Aerosol-OT? Part III Glutaconate versus sulfosuccinate headgroups and oil– water interfacial tensions. *Langmuir*, Band 18 (2002) Heft 5, S. 1505–1510.
- [138] NAVE, S., et al.: What is so special about Aerosol-OT? Part IV. Phenyl-tipped surfactants. *Langmuir*, Band 21 (2005) Heft 22, S. 10021–10027.
- [139] KARVAR, M., et al.: Transport of charged Aerosol OT inverse micelles in nonpolar liquids. *Langmuir*, Band 27 (2011) Heft 17, S. 10386–10391.
- [140] DE, T.K.; MAITRA, A.: Solution behaviour of Aerosol OT in non-polar solvents. *Advances in Colloid and Interface Science*, Band 59 (1995), S. 95–193.
- [141] SMITH, G.N.; EASTOE, J.: Controlling colloid charge in nonpolar liquids with surfactants. *Physical chemistry chemical physics*, Band 15 (2013) Heft 2, S. 424–439.
- [142] TETTEY, K.E.; YEE, M.Q.; LEE, D.: Layer-by-layer assembly of charged particles in nonpolar media. *Langmuir*, Band 26 (2010) Heft 12, S. 9974–9980.
- [143] KOSMULSKI, M.; PRÓCHNIAK, P.; ROSENHOLM, J.B.: Solvents, in which ionic surfactants do not affect the zeta potential. *Journal of colloid and interface science*, Band 342 (2010) Heft 1, S. 110–113.
- [144] ESUMI, K.; TAKAKU, Y.; OTSUKA, H.: Interaction between Aerosol OT and Poly(vinylpyrrolidone) on Alumina. *Langmuir*, Band 10 (1994) Heft 9, S. 3250–3254.
- [145] TETTEY, K.E.; YEE, M.Q.; LEE, D.: Photocatalytic and conductive MWCNT/TiO₂ nanocomposite thin films. *ACS applied materials & interfaces*, Band 2 (2010) Heft 9, S. 2646–2652.
- [146] CHEN, C.-C., et al.: On a transistor-type hydrogen gas sensor prepared by an electrophoretic deposition (EPD) approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, Band 39 (2014) Heft 25, S. 13320–13327.
- [147] YATSKIV, R., et al.: Transport properties of metal–semiconductor junctions on n-type InP prepared by electrophoretic deposition of Pt nanoparticles. *Semiconductor Science and Technology*, Band 29 (2014) Heft 4, S. 45017.
- [148] SINGHAI, M., et al.: Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-substituted aerosol ot microemulsion. *Materials Research Bulletin*, Band 32 (1997) Heft 2, S. 239–247.

- [149] TSENG, W.J.; HSU, K.-T.: Macroporous ZrO₂/Ti composite foams by aqueous gelcasting of particle-stabilized emulsions. *Advanced Powder Technology*, Band 27 (2016) Heft 3, S. 839–844.
- [150] KOTLARCHYK, M.; HUANG, J.S.; CHEN, S.H.: Structure of AOT reversed micelles determined by small-angle neutron scattering. *Journal of Physical Chemistry*, Band 89 (1985) Heft 20, S. 4382–4386.
- [151] ESKICI, G.; AXELSEN, P.H.: The size of AOT reverse micelles. *The journal of physical chemistry. B*, Band 120 (2016) Heft 44, S. 11337–11347.
- [152] CHATENAY, D., et al.: Hydrodynamic radii of protein-free and protein-containing reverse micelles as studied by fluorescence recovery after fringe photobleaching. Perturbations introduced by myelin basic protein uptake. *Journal of Physical Chemistry*, Band 91 (1987) Heft 8, S. 2198–2201.
- [153] ZULAUF, M.; EICKE, H.F.: Inverted micelles and microemulsions in the ternary system water/aerosol-OT/isooctane as studied by photon correlation spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, Band 83 (1979) Heft 4, S. 480–486.
- [154] EICKE, H.F.; BORKOVEC, M.; DAS-GUPTA, B.: Conductivity of water-in-oil microemulsions. A quantitative charge fluctuation model. *Journal of Physical Chemistry*, Band 93 (1989) Heft 1, S. 314–317.
- [155] KINUGASA, T., et al.: Estimation for size of reverse micelles formed by AOT and SDEHP based on viscosity measurement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Band 204 (2002) 1-3, S. 193–199.
- [156] GOTO, A., et al.: Calorimetric studies on the state of water in reversed micelles of sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate in various solvents. *Langmuir*, Band 8 (1992) Heft 2, S. 441–445.
- [157] HAUSER, H., et al.: Interaction of water with sodium bis (2-ethyl-1-hexyl) sulfosuccinate in reversed micelles. *Journal of Physical Chemistry*, Band 93 (1989) Heft 23, S. 7869–7876.
- [158] URANO, R.; PANTELOPULOS, G.A.; STRAUB, J.E.: Aerosol-OT surfactant forms stable reverse micelles in apolar solvent in the absence of water. *The Journal of Physical Chemistry B*, Band 123 (2019) Heft 11, S. 2546–2557.
- [159] GUO, Q.; SINGH, V.; BEHRENS, S.H.: Electric charging in nonpolar liquids because of nonionizable surfactants. *Langmuir*, Band 26 (2010) Heft 5, S. 3203–3207.
- [160] HAO, T.: Exploring the charging mechanisms in non-aqueous multiphase surfactant solutions, emulsions and colloidal systems via conductivity behaviors predicted with Eyring's rate process theory. *Physical chemistry chemical physics*, Band 18 (2016) Heft 1, S. 476–491.
- [161] KARVAR, M., et al.: Charging dynamics of Aerosol OT inverse micelles. *Langmuir*, Band 31 (2015) Heft 40, S. 10939–10945.
- [162] ROBERTS, G.S., et al.: Electrostatic charging of nonpolar colloids by reverse micelles. *Langmuir*, Band 24 (2008) Heft 13, S. 6530–6541.
- [163] CAO, H., et al.: Investigation of surfactant AOT mediated charging of PS particles dispersed in aqueous solutions. *Coatings*, Band 9 (2019) Heft 8, S. 471.
- [164] MELCHER, J.R.; TAYLOR, G.I.: Electrohydrodynamics. A review of the role of interfacial shear stresses. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Band 1 (1969) Heft 1, S. 111–146.
- [165] SAVILLE, D.A.: Electrohydrodynamics: the Taylor-Melcher leaky dielectric model. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Band 29 (1997) Heft 1, S. 27–64.

- [166] PARK, J.-U., et al.: High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nature materials*, Band 6 (2007) Heft 10, S. 782–789.
- [167] CLOUPEAU, M.; PRUNET-FOCH, B.: Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review. *Journal of Aerosol Science*, Band 25 (1994) Heft 6, S. 1021–1036.
- [168] BART, S.F., et al.: Microfabricated electrohydrodynamic pumps. *Sensors and Actuators A: Physical*, Band 21 (1990) 1-3, S. 193–197.
- [169] HOJJATI, M., et al.: Electrohydrodynamic conduction pumps with cylindrical electrodes for pumping of dielectric liquid film in an open channel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Band 392 (2011) Heft 1, S. 294–299.
- [170] HART, J.E.; GLATZMAIER, G.A.; TOOMRE, J.: Space-laboratory and numerical simulations of thermal convection in a rotating hemispherical shell with radial gravity. *Journal of Fluid Mechanics*, Band 173 (1986), S. 519–544.
- [171] SUBBOTIN, A.V.; SEMENOV, A.N.: Electrohydrodynamics of stationary cone-jet streaming. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Band 471 (2015) Heft 2182, S. 20150290.
- [172] TSUKAHARA, Y.; HIROSE, Y.; OTSUBO, Y.: Effect of electrode materials on electrohydrodynamic flows of ethanol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Band 425 (2013), S. 76–82.
- [173] WALL, S.: The history of electrokinetic phenomena. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Band 15 (2010) Heft 3, S. 119–124.
- [174] BAZANT, M.Z.: Induced-Charge Electrokinetic Phenomena. In: Ramos, A. (Hrsg.): *Electrokinetics and Electrohydrodynamics in Microsystems*. Vienna: Springer Vienna, 2011, S. 221–297.
- [175] GHOSAL, S.: Fluid mechanics of electroosmotic flow and its effect on band broadening in capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, Band 25 (2004) Heft 2, S. 214–228.
- [176] SQUIRES, T.M.: Induced-charge electrokinetics: fundamental challenges and opportunities. *Lab on a chip*, Band 9 (2009) Heft 17, S. 2477–2483.
- [177] SQUIRES, T.M.; BAZANT, M.Z.: Induced-charge electro-osmosis. *Journal of Fluid Mechanics*, Band 509 (2004), S. 217–252.
- [178] PROBSTEIN, R.F.: *Physicochemical Hydrodynamics. An Introduction*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1994.
- [179] SHAPIRO, A.P.; PROBSTEIN, R.F.: Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis. *Environmental Science & Technology*, Band 27 (1993) Heft 2, S. 283–291.
- [180] SEGALL, B.A.; BRUELL, C.J.: Electroosmotic contaminant - removal processes. *Journal of Environmental Engineering*, Band 118 (1992) Heft 1, S. 84–100.
- [181] PAMUKCU, S.; KENNETH WITTLE, J.: Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil. *Environmental Progress*, Band 11 (1992) Heft 3, S. 241–250.
- [182] IVLIEV, E.A.: Electro-osmotic drainage and stabilization of soils. *Soil Mechanics and Foundation Engineering*, Band 45 (2008) Heft 6, S. 211–218.
- [183] CHEN, G.; MUJUMDAR, A.S.: Application of electrical fields in dewatering and drying. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, Band 10 (2002) 3-4, S. 429–441.
- [184] IWATA, M.; TANAKA, T.; JAMI, M.S.: Application of electroosmosis for sludge dewatering — A review. *Drying Technology*, Band 31 (2013) Heft 2, S. 170–184.

- [185] IWATA, M., et al.: Analysis of electroosmotic dewatering. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Band 24 (1991) Heft 1, S. 45–50.
- [186] BUIJS, P.J.; VAN DIEMEN, A.J.G.; STEIN, H.N.: Efficient dewatering of waterworks sludge by electroosmosis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Band 85 (1994) Heft 1, S. 29–36.
- [187] WANG, C., et al.: Seepage resistance and moisture proof of concrete using electro-osmotic pulse [J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, Band 2 (2011), S. 26.
- [188] WANG, X., et al.: Electroosmotic pumps and their applications in microfluidic systems. *Microfluidics and Nanofluidics*, Band 6 (2009) Heft 2, S. 145–162.
- [189] CELIK, A.Y.; KAYA, K.; MUTLU, S. (Hrsg.): *Paper based integrated microfluidic system using electro-osmotic pumps with liquid bridges*. 2018 IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) S. 1225-1228, 2018.
- [190] WU, X.; RAMIAH RAJASEKARAN, P.; MARTIN, C.R.: An alternating current electroosmotic pump based on conical nanopore membranes. *ACS nano*, Band 10 (2016) Heft 4, S. 4637–4643.
- [191] HUANG, C.-C.; BAZANT, M.Z.; THORSEN, T.: Ultrafast high-pressure AC electro-osmotic pumps for portable biomedical microfluidics. *Lab on a chip*, Band 10 (2010) Heft 1, S. 80–85.
- [192] SEIBEL, K., et al.: A programmable planar electroosmotic micropump for lab-on-a-chip applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Band 18 (2007) Heft 2, S. 25008.
- [193] DEGHAN MANSHADI, M.K., et al.: Electroosmotic micropump for lab-on-a-chip biomedical applications. *International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields*, Band 29 (2016) Heft 5, S. 845–858.
- [194] GARCÍA-SÁNCHEZ, P.; RAMOS, A.: AC electroosmosis: Basics and lab-on-a-chip applications. *Encyclopedia of Nanotechnology* (2012), S. 25–30.
- [195] JORGENSON, J.W.; LUKACS, K.D.: High-resolution separations based on electrophoresis and electroosmosis. *Journal of Chromatography A*, Band 218 (1981), S. 209–216.
- [196] GILLESPIE, D.; PENNATHUR, S.: Separation of ions in nanofluidic channels with combined pressure-driven and electro-osmotic flow. *Analytical Chemistry*, Band 85 (2013) Heft 5, S. 2991–2998.
- [197] SOLA, L.; CHIARI, M.: Modulation of electroosmotic flow in capillary electrophoresis using functional polymer coatings. *Journal of chromatography. A*, Band 1270 (2012), S. 324–329.
- [198] MERUSI, C., et al.: Determination of nitrates, nitrites and oxalates in food products by capillary electrophoresis with pH-dependent electroosmotic flow reversal. *Food Chemistry*, Band 120 (2010) Heft 2, S. 615–620.
- [199] KAWAI, T., et al.: Highly sensitive chiral analysis in capillary electrophoresis with large-volume sample stacking with an electroosmotic flow pump. *Journal of chromatography. A*, Band 1246 (2012), S. 28–34.
- [200] KAWAI, T., et al.: Highly sensitive oligosaccharide analysis in capillary electrophoresis using large-volume sample stacking with an electroosmotic flow pump. *Journal of chromatography. A*, Band 1232 (2012), S. 52–58.
- [201] PRETORIUS, V.; HOPKINS, B.J.; SCHIEKE, J.D.: Electro-osmosis: A new concept for high-speed liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, Band 99 (1974), S. 23–30.
- [202] WEDLER, G.: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

- [203] BAZANT, M.Z.; SQUIRES, T.M.: Induced-charge electrokinetic phenomena: theory and microfluidic applications. *Physical review letters*, Band 92 (2004) Heft 6, S. 66101.
- [204] SQUIRES, T.M.; BAZANT, M.Z.: Breaking symmetries in induced-charge electro-osmosis and electrophoresis. *Journal of Fluid Mechanics*, Band 560 (2006), S. 65.
- [205] KILIC, M.S.; BAZANT, M.Z.: Induced-charge electrophoresis near a wall. *Electrophoresis*, Band 32 (2011) Heft 5, S. 614–628.
- [206] GANGWAL, S., et al.: Induced-charge electrophoresis of metallodielectric particles. *Physical review letters*, Band 100 (2008) Heft 5, S. 58302.
- [207] LENSCHOF, A.; LAURELL, T.: Continuous separation of cells and particles in microfluidic systems. *Chemical Society reviews*, Band 39 (2010) Heft 3, S. 1203–1217.
- [208] MEDORO, G., et al.: Lab on a chip for live-cell manipulation. *IEEE Design & Test of Computers*, Band 24 (2007) Heft 1, S. 26–36.
- [209] PETHIG, R.: Review—Where is dielectrophoresis (DEP) going? *Journal of The Electrochemical Society*, Band 164 (2016) Heft 5, B3049-B3055.
- [210] SUEHIRO, J., et al.: Selective detection of bacteria by a dielectrophoretic impedance measurement method using an antibody-immobilized electrode chip. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Band 119 (2006) Heft 1, S. 319–326.
- [211] HAMADA, R., et al.: Development of rapid oral bacteria detection apparatus based on dielectrophoretic impedance measurement method. *IET nanobiotechnology*, Band 5 (2011) Heft 2, S. 25–31.
- [212] NAKANO, M.; DING, Z.; SUEHIRO, J.: Dielectrophoresis and dielectrophoretic impedance detection of adenovirus and rotavirus. *Japanese Journal of Applied Physics*, Band 55 (2015) Heft 1, S. 17001.
- [213] KUMEMURA, M., et al.: Single-DNA-molecule trapping with silicon nanotweezers using pulsed dielectrophoresis. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Band 21 (2011) Heft 5, S. 54020.
- [214] KRUPKE, R., et al.: Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, Band 301 (2003) Heft 5631, S. 344–347.
- [215] ZOU, Z.; LEE, S.; AHN, C.H.: A polymer microfluidic chip with interdigitated electrodes arrays for simultaneous dielectrophoretic manipulation and impedimetric detection of microparticles. *IEEE Sensors journal*, Band 8 (2008) Heft 5, S. 527–535.
- [216] MONFARED, M.A., et al.: Experimental investigation of oil-in-water microfiltration assisted by dielectrophoresis: Operational condition optimization. *Chemical Engineering Research and Design*, Band 137 (2018), S. 421–433.
- [217] SMOLUCHOWSKI, M.: Elektrische Endosmose und Strömungsströme. *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*, Band 2 (1921), S. 366.
- [218] OHSHIMA, H.: Electrokinetic phenomena of soft particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Band 18 (2013) Heft 2, S. 73–82.
- [219] HENRY, D.C.: The cataphoresis of suspended particles. Part I.—The equation of cataphoresis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Band 133 (1931) Heft 821, S. 106–129.
- [220] SWAN, J.W.; FURST, E.M.: A simpler expression for Henry's function describing the electrophoretic mobility of spherical colloids. *Journal of colloid and interface science*, Band 388 (2012) Heft 1, S. 92–94.

- [221] VAN TASSEL, J.J.; RANDALL, C.A.: Mechanisms of electrophoretic deposition. *Key Engineering Materials*, Band 314 (2006), S. 167–174.
- [222] SARKAR, P.; NICHOLSON, P.S.: Electrophoretic deposition (EPD). Mechanisms, kinetics, and application to ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 79 (1996) Heft 8, S. 1987–2002.
- [223] HAMAKER, H.C.: Formation of a deposit by electrophoresis. *Transactions of the Faraday Society*, Band 35 (1940), S. 279.
- [224] GRILLON, F.; FAYEULLE, D.; JEANDIN, M.: Quantitative image analysis of electrophoretic coatings. *Journal of materials science letters*, Band 11 (1992) Heft 5, S. 272–275.
- [225] KOELMANS, H.: Suspensions in non aqueous media. *Philips Research Reports*, Band 10 (1955), S. 161–193.
- [226] GREENSPAN, L.: Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, Band 81A (1977) Heft 1, S. 89.
- [227] KÖHLER, H.: On Abbe's theory of image formation in the microscope. *Optica Acta: International Journal of Optics*, Band 28 (1981) Heft 12, S. 1691–1701.
- [228] HATTON, B.D.; SAKKA, Y.: Influence of washing on zirconia powder for electrophoretic deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 84 (2001) Heft 3, S. 666–668.
- [229] BAURECHT, D.; FRINGELI, U.P.: Quantitative modulated excitation Fourier transform infrared spectroscopy. *Review of scientific instruments*, Band 72 (2001) Heft 10, S. 3782–3792.
- [230] WYPYCH, G.: *Handbook of Solvents*. Scarborough: ChemTec Publishing, 2000.
- [231] SCHNEIDER, C.A.; RASBAND, W.S.; ELICEIRI, K.W.: NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods*, Band 9 (2012) Heft 7, S. 671.
- [232] ALLAN, D.B., et al.: *Trackpy: Trackpy V0.4*. Zenodo, 2018.
- [233] LIDE, DAVID R., ED.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics. Internet Version 2005*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.
- [234] SCHÄFER, M., et al.: Towards local deposition of particles by electrophoresis in dc electric fields in polar and nonpolar media and mixtures thereof. *Ceramics International*, Band 46 (2020) Heft 11, S. 17857–17866.
- [235] VOGT, L., et al.: Usability of electrophoretic deposition for additive manufacturing of ceramics. *Ceramics International*, Band 45 (2019) Heft 11, S. 14214–14222.
- [236] SPANGENBERG, B.; WEINS, C.: *Quantitative Dünnschichtchromatographie. Eine Anleitung für Praktiker*. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2014.
- [237] CHAI, C., et al.: Antibody immobilization on a nanoporous aluminum surface for immunosensor development. *Applied Surface Science*, Band 263 (2012), S. 195–201.
- [238] CUOQ, F., et al.: Preparation of amino-functionalized silica in aqueous conditions. *Applied Surface Science*, Band 266 (2013), S. 155–160.
- [239] VANDENBERG, E.T., et al.: Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, Band 147 (1991) Heft 1, S. 103–118.
- [240] WHITE, K.A., et al.: Inversion of particle-stabilized emulsions of partially miscible liquids by mild drying of modified silica particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, Band 359 (2011) Heft 1, S. 126–135.

- [241] IMHOF, A., et al.: Spectroscopy of Fluorescein (FITC) dyed colloidal silica spheres. *The Journal of Physical Chemistry B*, Band 103 (1999) Heft 9, S. 1408–1415.
- [242] HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 102 Tabellen*. Stuttgart: Thieme, 2005.
- [243] JAIN, T.K.; VARSHNEY, M.; MAITRA, A.: Structural studies of aerosol OT reverse micellar aggregates by FT-IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, Band 93 (1989) Heft 21, S. 7409–7416.
- [244] TAKAHASHI, H., et al.: Infrared spectrum and normal vibrations of cyclohexane. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Band 13 (1964) 1-4, S. 43–56.
- [245] MILLER, F.A.; GOLOB, H.R.: The infrared and Raman spectra of cyclohexane and cyclohexane-d₁₂. *Spectrochimica Acta*, Band 20 (1964) Heft 10, S. 1517–1530.
- [246] KEMP, R., et al.: Nanoparticle charge control in nonpolar liquids. Insights from small-angle neutron scattering and microelectrophoresis. *Langmuir*, Band 26 (2010) Heft 10, S. 6967–6976.
- [247] WITTEN, T.A.; SANDER, L.M.: Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B*, Band 27 (1983) Heft 9, S. 5686–5697.
- [248] MATSUSHITA, M., et al.: Fractal structures of Zinc metal leaves grown by electrodeposition. *Physical Review Letters*, Band 53 (1984) Heft 3, S. 286–289.
- [249] PERUGINI, D.; POLI, G.: Tourmaline nodules from Capo Bianco aplite (Elba Island, Italy): an example of diffusion limited aggregation growth in a magmatic system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Band 153 (2007) Heft 5, S. 493–508.
- [250] GLICKSMAN, M.E.; SCHAEFER, R.J.; AYERS, J.D.: Dendritic growth-A test of theory. *Metallurgical Transactions A*, Band 7 (1976) Heft 11, S. 1747–1759.
- [251] PAPANASTASIOU, G.E.; ZIOGAS, I.I.: Physical behavior of some reaction media. Density, viscosity, dielectric constant, and refractive index changes of ethanol-cyclohexane mixtures at several temperatures. *Journal of chemical and engineering data*, Band 36 (1991) Heft 1, S. 46–51.
- [252] PREGO, M., et al.: Measurement and interpretation of the electrical conductivity of 1-alcohols from 273 K to 333 K. *Journal of Molecular Liquids*, Band 89 (2000) 1-3, S. 233–238.
- [253] WERELEY, S.T.; MEINHART, C.D.: Recent Advances in Micro-Particle Image Velocimetry. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Band 42 (2010) Heft 1, S. 557–576.
- [254] CARTER, C.B.; NORTON, M.G.: *Ceramic materials. Science and engineering*. New York: Springer, 2007.
- [255] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik. Mit zahlreichen Tabellen*. München: Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., 2007.