

---

# Thermische Degradation von Metallkomplexen zur lösungsbasierten Oxidbeschichtung von Aluminiumpigmenten

Dissertation  
Thorsten Bies, M.Sc.

Mai 2021



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

---



---

# **Thermische Degradation von Metallkomplexen zur lösungs- basierten Oxidbeschichtung von Aluminiumpigmenten**

**vom Fachbereich Chemie**

**der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation**

**von Thorsten Bies, M.Sc.**

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerhard Pfaff

Darmstadt 2021

---

---

Bies, Thorsten: **Thermische Degradation von Metallkomplexen zur lösungsbasier-  
ten Oxidbeschichtung von Aluminiumpigmenten**  
**Thermal degradation of metal complexes for the solution-based  
coating of aluminum pigments with metal oxides**

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2021

Tag der Einreichung: 09.02.2021

Tag der mündlichen Prüfung: 17.05.2021

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

---

---

**Teile dieser Arbeit liegen bereits in publizierter Form vor:**

- 1) *Environmentally benign solution-based procedure for the fabrication of metal oxide coatings on metallic pigments*  
T. Bies, R. C. Hoffmann, M. Stöter, A. Huber, J. J. Schneider, *ChemistryOpen*, **2020**, 9, 1251-1263
  - 2) Patent Nr. EP20171634 - Hochdeckende Metalleffektpigmente (angemeldet in Europa)
-



---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Danksagung	iii
Kurzfassung	v
Abstract	vi
Abkürzungsverzeichnis	vii
1. .... Einleitung und wissenschaftliche Aufgabenstellung	1
1.1. Pigmente	4
1.1.1. Optische Eigenschaften von Materie	4
1.1.2. Koloristische Charakterisierung von Pigmenten	11
1.1.3. Kategorisierung von Pigmenten	15
1.1.4. Effektpigmente	19
1.2. Chemische Lösungsabscheidung	25
1.3. Harnstoffkomplexe der Metalle als Vorläuferverbindungen	29
2. .... Ergebnisse und Diskussion	31
2.1. Charakterisierung der Vorläuferkomplexe	31
2.1.1. Infrarotspektroskopische Charakterisierung	32
2.1.2. Thermogravimetrische Charakterisierung	33
2.2. Untersuchung der Degradation der Vorläuferkomplexe in Lösung	38
2.2.1. Thermische Degradation von Hexakis(urea)eisen(III)nitrat	38
2.2.2. Thermische Degradation von Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat	52
2.2.3. Thermische Degradation von Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat	56
2.2.4. Thermische Degradation von Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat	58
2.2.5. Thermische Degradation von Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat	61
2.2.6. Fazit	63
2.3. Lösungsbasierte Metalloxidbeschichtung von Aluminiumpigmenten	64
2.3.1. Untersuchung der Aluminiumpigmentsubstrate	64
2.3.2. Fällung von Eisenoxidschichten durch thermische Zersetzung von Hexakis(urea)eisen(III)nitrat	65
2.3.3. Fällung von Kupferoxidschichten durch thermische Zersetzung von Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat	80
2.3.4. Fällung weiterer Oxidschichten	83
2.4. Koloristische Untersuchung der beschichteten Aluminiumpigmente	88
2.4.1. Koloristik der ausgehend von FeUN erhaltenen beschichteten Pigmente	90
2.4.2. Koloristik der mit CuO und Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> beschichteten Pigmente	108
2.4.3. Fazit	112
2.5. Beschichtung von Aluminiumpigmenten mit TiO <sub>2</sub>	113
2.6. Fazit zur Erzeugung von Metalloxidschichten auf Aluminiumbasispigmenten durch lösungsbasierte thermische Degradation von Harnstoffnitratkomplexen	122

---

2.7.	Explorative Untersuchung der Erzeugung von porösen MOF-Filmen durch Transformation von Metalloxidschichten	125
2.7.1.	Einleitung	126
2.7.2.	Transformation des ausgehend von CuUN gefällten CuO zu HKUST-1	129
2.7.3.	Transformation des ausgehend von ZnUN gefällten ZnO zu ZIF-8	134
2.7.4.	Fazit der explorativen Untersuchungen der MOF-Synthese durch Transformation von Metalloxidschichten	139
3.....	Experimenteller Teil	141
3.1.	Liste der verwendeten Geräte	141
3.2.	Liste der verwendeten Chemikalien	141
3.3.	Synthese der Vorläuferkomplexe	142
3.4.	Untersuchung der Degradation der Vorläuferkomplexe in Lösung	144
3.5.	Lösungsbasierte Beschichtung von Aluminiumpigmenten	146
3.6.	Koloristische Untersuchungen	150
3.7.	Transformation von Oxiden zu MOFs	151
4.....	Anhang	153
5.....	Literaturverzeichnis	165
	Erklärung A	175
	Erklärung B	176
	Erklärung C	177

---

---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die in verschiedenster Art und Weise mit persönlichem und fachlichem Rat zu dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein großer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Jörg J. Schneider für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Für das entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung in Form von hilfreichen Diskussionen bedanke ich mich sehr.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Pfaff danke ich für die Übernahme des Korreferats. An Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger sowie Prof. Dr. Rolf Schaefer geht mein Dank für die Übernahme der Fachprüfungen.

Der Schlenk Metallic Pigments GmbH danke ich für die auf allen Ebenen positive Kooperation. Besonders gedankt sei dabei Herrn Dr. Adalbert Huber sowie Dr. Matthias Stöter für die stets angenehme und produktive Zusammenarbeit sowie die Hilfestellung bei fachlichen Fragen aller Art. Bei Herrn Florian Burger bedanke ich mich für die Koloristikkmessungen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Rudolf Hoffmann sowie Dr. Jörg Engstler für alle im Laufe der Jahre gegebene Unterstützung, von der Hilfe bei der Einarbeitung bis zur fachlichen und persönlichen Beratung bei allen möglichen Fragestellungen.

Herrn M.Sc. Silvio Heinschke danke ich für die zahlreichen XRD-Messungen.

Den Mitarbeitern des Instituts danke ich für die Tätigkeiten im Bereich der Chemikalienbeschaffung und -entsorgung, ganz besonders Herrn Fred Toran, Frau Annette Przewosnik sowie Herrn Ralf Huber.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an alle weiteren aktuellen und ehemaligen Kollegen und Kolleginnen, hervorzuheben sind dabei M.Sc. Inga Dönges, M.Sc. Daniel Deckenbach, Dr. Jonathan Stott, Dr. Tim Herdt, M.Sc. Silvio Heinschke, M.Sc. Isabelle Büschges, M.Sc. Nico Koslowski, Dr. Mathias Nowotny, Dr. Sandeep Yadav, Dipl.-Ing. Ildiko Balog, Dr. Sherif Okeil, Dr. Shawn Sanctis. Frau Ute Schmidt danke ich ebenfalls für die administrativen Tätigkeiten. Ihr alle habt für eine unvergessliche Zeit mit viel Spaß gesorgt und mit eurer steten bedingungslosen Hilfsbereitschaft einen entscheidenden Beitrag zu dieser Arbeit geleistet.

Weiterhin danke ich auch allen Studierenden, die im Rahmen von Praktika zu dieser Arbeit beigetragen haben. Auch hier sei noch einmal M.Sc. Inga Dönges hervorgehoben, die mir mit ihrer Arbeit eine große Hilfe und stets eine nette Laborpartnerin war.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester und meiner ganzen Familie für die unschätzbare bedingungslose Unterstützung auf allen meinen Wegen. Auch meinen Freunden, ohne deren moralische Unterstützung ich diese Arbeit niemals hätte fertig stellen können.

Zuletzt danke ich meiner Freundin Meike für alles. Du bist mein größter Schatz.



---

## Kurzfassung

---

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Synthese von Spezialeffektpigmenten durch Erzeugung von Oxidfilmen auf Metalleffektpigmenten auf Aluminiumbasis. Um die Nachteile etablierter Prozesse zu überwinden, wird dafür der Ansatz der thermischen Degradation in Lösung gewählt, welcher eine umweltfreundliche, unkomplizierte Prozessführung unter Verzicht auf toxische Komponenten und pH-Kontrolle ermöglicht. Die dafür verwendeten Vorläufer sind Harnstoffnitratkomplexe, welche durch die intrinsische Kombination von Harnstoff und Nitrat als Treibstoff und Zündquelle in einer Verbindung optimale Voraussetzungen für eine Zersetzungsreaktion bei möglichst niedrigen Temperaturen liefern. Zudem kann durch ihre große Vielfalt eine ganze Reihe an Metalloxiden zugänglich gemacht werden. Konkret wird in dieser Arbeit die Bildung von Eisen-, Zink-, Cobalt- und Kupferoxid aus den entsprechenden Vorläuferkomplexen untersucht. Zum Schutz der zu beschichtenden Aluminiumsubstrate findet die Umsetzung in einem organischen Lösemittel (1-Methoxy-2-Propanol) bei moderaten Temperaturen (120 °C) statt. Die Analyse der dabei gefällten Präzipitate mittels Infrarotspektroskopie, Röntgendiffraktometrie und Thermogravimetrie bestätigt die Degradation der Vorläufer unter Bildung verschiedener Zwischenstufen. Sofern die chemische Beschaffenheit des anwesenden Metallkations es ermöglicht, kommt es unter Zersetzung der Harnstoffliganden zur Bildung von Amminkomplexen. Ist dies wie beispielsweise beim Hexakis(urea)eisen(III)nitrat nicht möglich, so entsteht ein Gemisch aus Eisenhydroxiden und weitestgehend intaktem, aber nicht mehr komplexierendem Harnstoff. Bei weiterer Erwärmung entstehen daraus Harnstoffpolymere und Triazine. Diese Reaktionen können durch Wassergabe zum initialen Reaktionsgemisch inhibiert werden. Zur Reduktion der organischen Verunreinigungen und Bildung der finalen oxidischen Phasen bewährt sich ein thermisches Behandlungsverfahren in einem temperaturstabilen, organischen Lösemittel (Diphenylether, 259 °C). Die Reinheit der erhaltenen Oxide reicht von knapp 80 % (Eisen- und Zinkoxid) über 88 % (Kupferoxid) bis zu 96 % (Cobaltoxid), in Abhängigkeit des durchlaufenen Reaktionsmechanismus sowie der Zersetzungstemperatur der gebildeten Zwischenstufen. Findet die Umsetzung der Vorläufer in Anwesenheit von Aluminiumsubstraten statt, so kommt es zur Bildung eines dichten und weitestgehend homogenen Films, wie mittels Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden kann. Die optische Charakterisierung der erhaltenen Pigmente wird mittels spektroskopischer Messung der in einer Lackschicht mittels Rakeltechnik aufgetragenen Pigmente durchgeführt. Da das hier entwickelte Verfahren die Direktbeschichtung von nur 10-30 nm dicken Aluminiumsubstraten erlaubt, wird eine für solche Pigmente bisher unerreichte Deckkraft mit einem Farbstand von 0.3 zwischen weißem und schwarzem Hintergrund bei einem Pigmentierungsgrad von nur 3 % erreicht. Ein Glanz von bis zu 101 sowie ein Flopindex im Bereich von 20-30 deuten großes Potential für optisch hochwertige Anwendungen an, lediglich die Farbsättigung im Bereich von 0.2-0.4 bedarf noch weiterer Optimierung. Neben den koloristischen Anwendungen besitzen die gefällten Oxidfilme auch Potential für die Erzeugung von funktionalen Beschichtungen aus metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs). Die so erhaltenen, aus ZIF-8 bzw. HKUST-1 bestehenden Beschichtungen können mittels Infrarotspektroskopie, Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen werden. Die BET-Oberfläche der HKUST-1-beschichteten Pigmente beträgt 132.5 m<sup>2</sup>/g, im Falle der ZIF-8-Beschichtungen sogar 736.2 m<sup>2</sup>/g.

---

---

## Abstract

---

The scope of this work is the development of a new process for the synthesis of special effect pigments by generating oxidic films on metallic effect pigments based on aluminum. In order to overcome the disadvantages of established state-of-the-art processes, the approach of thermal degradation in solution is chosen, enabling environmentally friendly, uncomplicated process management without toxic components and pH control. The precursors used are urea nitrate complexes, which, through the combination of urea and nitrate as fuel and oxidizer, provide optimal conditions for transformation in a combustion reaction at comparatively low temperatures and, thanks to their wide variety, make a whole range of metal oxides accessible. Specifically, the formation of iron, zinc, cobalt and copper oxide derived from corresponding molecular precursors is successfully demonstrated in this work. For the protection of the aluminum substrates to be coated, the reaction takes place in an organic solvent (1-methoxy-2-propanol) at moderate temperatures (120 ° C). The analysis of the obtained precipitates by infrared spectroscopy, X-ray diffractometry and thermogravimetry confirms the degradation of the precursors accompanied by the formation of varying intermediates. If the chemical nature of the cation present allows it, the decomposition of the urea ligands leads to the formation of ammine complexes. If this is not possible, as is the case with hexakis(urea)iron(III)nitrate, a mixture of iron hydroxides and largely intact, but no longer complexing urea is formed. When heated further, urea polymers and triazines are observed. These reactions can be inhibited by adding water to the initial reaction mixture. A thermal treatment process in a temperature-stable organic solvent (diphenyl ether, 259 ° C) proves suitable for the reduction of the organic impurities and the formation of the final oxidic phases. The purity of the oxides obtained ranges from almost 80 % (iron and zinc oxide) to 88 % (copper oxide) up to 96 % (cobalt oxide), depending on the reaction mechanism and the decomposition temperature of the intermediates formed. If the precursor degradation takes place in the presence of aluminum substrates, a dense and largely homogeneous film is formed, as can be demonstrated by means of scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffractometry. The optical characterization of the pigments obtained is carried out by means of spectroscopic measurements of the particles applied out of a lacquer by doctor blade technique. Since the process developed here allows the direct coating of aluminum substrates only 10-30 nm thick, a so far unmatched hiding strength for such pigments is achieved, accompanied by a color difference of 0.3 between white and black background measured with a degree of pigmentation of only 3%. A gloss of up to 101 and a flop index in the range of 20-30 indicate great potential for high-quality optical applications; only the color saturation with a value of 0.2-0.4 could still be improved. Besides the coloristic applications, the precipitated oxidic films also have the potential to produce functional metal-organic framework (MOF) coatings. The suitability of this approach, in this work exemplary shown for ZIF-8 and HKUST-1, can be verified by means of infrared spectroscopy, X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The BET surface area of the HKUST-1 coated pigments is 132.5 m<sup>2</sup>/g, in the case of the ZIF-8 coatings it even reaches a value as high as 736.2 m<sup>2</sup>/g.

---

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

A	Absorbanz
a*	Rot-Grün-Achse im CIELAB-Farbraum
$\alpha$	Parameter in der Mie-Theorie: $\alpha = \frac{D\pi n_0}{\lambda}$ mit D=Teilchendurchmesser, n=Brechungsindex und $\lambda$ =Wellenlänge des einfallenden Lichts
b*	Blau-Gelb-Achse im CIELAB-Farbraum
C*	Buntheit (Chroma)
CSD	Chemical Solution Deposition (chemische Lösungsabscheidung)
CVD	Chemical Vapor Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
c	Lichtgeschwindigkeit
CIE	Commission <i>Internationale de l'Eclairage</i>
CIELAB	Koloristisches System zur Farbprüfung; zusammengesetzt aus CIE (Commission <i>Internationale de l'Eclairage</i> ) und den Koeffizienten L* (Helligkeit), a* (rot-grün-Achse) und b* (Blau-Gelb-Achse)
CoUN	Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat
CuUN	Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat
D	Teilchendurchmesser
d	Schichtdicke
$\Delta E_{a,b}^*$	Farbabstand
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
f	Frequenz
FeUCl	Hexakis(urea)eisen(III)chlorid
FeUN	Hexakis(urea)eisen(III)nitrat
h	Buntonwinkel (hue)
H <sub>3</sub> BTC	1,3,5-Benzoltricarbonsäure
HMIIm	2-Methylimidazol
IR	infrarot
K	Absorptionskoeffizient in der Kubelka-Munk Theorie
$\kappa$	Absorptionskoeffizient
L*	Helligkeit im CIELAB-Farbraum

---

MS	Massenspektrometrie
$n$	Brechungsindex
$n_0$	Brechungsindex eines ein Teilchen umgebenden Mediums
NiUN	Hexakis(urea)nickel(II)nitrat
$\lambda$	Wellenlänge
PVD	Physical Vapor Deposition (physikalische Gasphasenabscheidung)
$R$	Reflexionsgrad
$R_d$	Reflexionsgrad einer Schicht der Dicke $d$
$R_\infty$	Reflexionsgrad einer unendlich dicken Schicht
$R_0$	Reflexionsgrad eines Untergrundes
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Streukoeffizient in der Kubelka-Munk Theorie Farbsättigung im CIELAB-Farbraum
SLS	Statische Lichtstreuung
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TG	Thermogravimetrie
$\vartheta$	Einfallswinkel in der Bragg-Gleichung
w.E.	willkürliche Einheiten
$X, Y, Z$	Normfarbwerte in der CIE-Theorie
$X_n, Y_n, Z_n$	Normfarbwerte in der verwendeten Lichtquelle für die CIELAB-Berechnungen
$x, y, z$	Normfarbwertanteile in der CIE-Theorie
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZnSCZ	Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat
ZnUN	Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat

---

## 1. Einleitung und wissenschaftliche Aufgabenstellung

---

Um die gestiegenen Anforderungen von Kunden zu erfüllen, haben sich Pigmente in den letzten Dekaden stark weiterentwickelt. Früher wurden vor allem anorganische Materialien eingesetzt, deren Farbgebung auf Absorption beruht. Beispiele dafür sind Eisenoxid für rote, Chromoxid für (blau)grüne und Titanoxid für Weißpigmente.<sup>[1]</sup> Zwar sind diese Absorptionspigmente auch heute noch stark verbreitet, inzwischen werden sie aber durch andere Stoffe ergänzt, welche das Spektrum an erzielbaren Effekten über die bloße Farbgebung hinaus erweitern. Besondere Bedeutung vor allem für den Automobilsektor haben dabei Metalleffektpigmente erlangt. Diese bestehen aus mikrometergroßen Metallplättchen, in der Regel aus Aluminium, welche gleichmäßig ausgerichtet in einem Lack verteilt vorliegen. Durch diese homogene Verteilung kommt es zu gerichteter Reflexion und damit zum typischen Metallglanz. In der Folge erscheint die Oberfläche aus dem Glanzwinkel deutlich heller als aus anderen Blickrichtungen.<sup>[1-5]</sup>

Eine besondere Spielart, welche die Vorteile von Metalleffektpigmenten mit farbgebenden Eigenschaften kombiniert, ist die Entwicklung von Interferenzpigmenten. Die Grundlage dieser Pigmente bilden Substrate, welche sowohl transparent als auch reflektiv sein können. Auf deren Oberflächen wird ein Material mit anderem Brechungsindex, meist ein Metalloxid, aufgebracht. Die daraus entstehende Schichtstruktur bedingt Interferenzeffekte, welche zur Färbung des Materials führen. Werden dabei Aluminiumpigmente als Basismaterial eingesetzt, so kann der Glanzeffekt der Metallpigmente mit der Erzeugung einer bestimmten Farbe kombiniert werden. Diese Färbung kann unabhängig vom Material nur durch Variation der Schichtdicke in einer großen Bandbreite eingestellt werden. Besonders interessant hierbei ist, dass nicht bloß eine matte Grundfarbe erscheint, sondern je nach Betrachtungswinkel verschiedene Farb- und Glanzöne vorliegen (Flop). Diese einzigartigen Eigenschaften haben dafür gesorgt, dass Interferenzpigmente eine große Bedeutung in der Lackindustrie errungen haben und aus dem Gebiet der Speziallacke nicht mehr wegzudenken sind.<sup>[1,4-6]</sup>

Das gängigste Verfahren zur Erzeugung von Metalloxidbeschichtungen ist die basische Fällung ausgehend von einem Metallsalz.<sup>[3,6]</sup> Die Schichtdicke kann dabei gezielt über die Menge an eingesetztem Vorläufer eingestellt werden. Zudem ist eine Kontrolle der Fällung über den pH-Wert möglich, worin jedoch auch ein entscheidendes Problem dieser Methode liegt. Da bei der Hydrolyse der Salze Säuren gebildet werden, ist eine ständige Überwachung und Nachjustierung des pH-Wertes durch kontinuierliche Basenzugabe notwendig. Eine weitere Problematik liegt darin begründet, dass als Substratmaterial für glänzende Interferenzpigmente in der Regel Aluminium verwendet wird. Dieses ist unter den für die Fällung benötigten Bedingungen nicht stabil, weshalb die Aufbringung einer protektiven Zwischenschicht vor der Metalloxidbeschichtung zwingend notwendig ist (Abbildung 1). Als Material für diese Inhibitionsschicht wird in der Regel SiO<sub>2</sub> verwendet. Problematisch ist, dass diese zusätzliche Schicht keinen positiven Effekt auf die Koloristik hat und aus optischer Sicht sogar nachteilig sein kann. Durch die erhöhte Pigmentdicke wird das nicht zur Oberfläche beitragende Volumen erhöht und damit die Deckkraft verringert. Zudem werden der Material- und Verfahrensaufwand erhöht, was die wirtschaftliche Rentabilität eintrübt.<sup>[4,6,7]</sup>

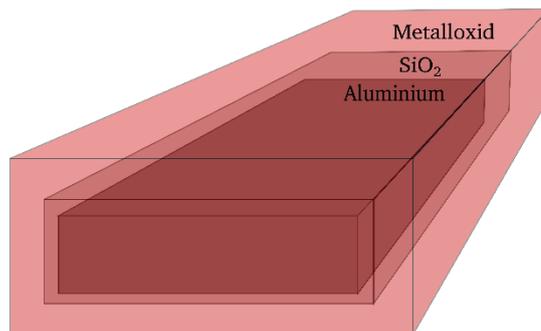
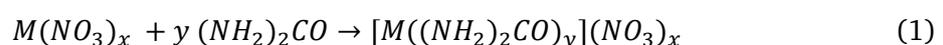


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines mit einem konventionellen Sol-Gel-Beschichtungsverfahren erhaltenen Spezialfleckpigmentes auf Aluminiumbasis. Der Aluminiumkern ist zum Schutz vor Degradation während der Fällungsreaktionen mit einer SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht überzogen, welche wiederum mit der farbgebenden Oxidschicht belegt ist.

Ein zur Umgehung dieser Problematiken entwickeltes Verfahren ist die Wirbelschichtabscheidung.<sup>[8]</sup> In diesem Prozess wird zu den fluidisierten Aluminiumpigmenten Eisenpentacarbonyl gegeben und bei bis zu 400 °C zersetzt, sodass eine reine Eisenoxidschicht gebildet wird. Auch hier ist es möglich, die gewünschte Schichtdicke über die Menge an zugegebenem Vorläufer einzustellen. Ein großes Problem dieses Verfahrens besteht in dem verwendeten Vorläufer. Eisenpentacarbonyl ist eine toxikologisch sehr bedenkliche Verbindung. Zusätzlich ist die Handhabung durch die bedingte Sauerstoffempfindlichkeit sicherheitstechnisch nicht trivial.<sup>[9]</sup> Basierend auf den Problemstellungen der etablierten Verfahren ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen neuen Prozess für die Beschichtung von Aluminiumpigmenten mit Metalloxiden zu entwickeln. Um auch für industrielle Anforderungen interessant zu sein, soll dieser Prozess apparativ möglichst einfach sein, kostengünstig und ohne die Verwendung toxikologisch bedenklicher Materialien auskommen. Aus diesen Gründen wird der Ansatz eines lösungsbasierenden Verfahrens verfolgt, bei welchem die Oxidschicht durch thermische Degradation eines monomolekularen Vorläufers möglichst ohne Zugabe weiterer Additive erfolgen soll. Solch eine Prozedur könnte unter Nutzung der üblicherweise bereits vorhandenen Infrastruktur weitestgehend unkompliziert industriell adaptiert werden. Um auf die bei Fällungsbeschichtungen übliche Schutzschicht zur Vermeidung von Beschädigungen des Aluminiumsubstrates verzichten zu können, soll der Prozess bei moderaten Bedingungen und neutralem pH-Wert ablaufen. Daraus folgend sollten die nach dem neuen Verfahren behandelten Pigmente dünner werden und eine höhere Deckkraft als marktübliche Systeme erreichen.<sup>[10-12]</sup> Der erste Schritt der im Rahmen der Prozessentwicklung durchgeführten Arbeiten besteht aus der Synthese und Charakterisierung literaturbekannter und potenziell geeigneter Vorläuferverbindungen. Mögliche Präkursoren, die alle Anforderungen für solch einen Prozess erfüllen, sind Harnstoffnitratkomplexe, welche sich durch Umsetzung von Metallnitraten mit Harnstoff erzeugen lassen (Gleichung 1). Sie zeichnen sich durch einen sauberen exothermen Zerfall bei vergleichsweise moderaten Temperaturen aus, sind aber unter Standardbedingungen stabil und problemlos zu handhaben. Da diese Verbindungen zudem für eine ganze Bandbreite an Metallen bekannt sind, werden diverse Metalloxide zugänglich und die hier angestrebte anwendungsorientierte Prozessentwicklung vereinfacht.<sup>[13-19]</sup>



Im zweiten Teil geht es um die Untersuchung der thermischen Zersetzung der synthetisierten Komplexe in Lösung. Zwar kann der Zerfallsmechanismus an Luft durch thermogravimetrische Untersuchungen leicht aufgeklärt, jedoch nicht direkt auf die in Lösung stattfindenden Prozesse übertragen werden. Durch Lösemittelleffekte kann es hier zu deutlichen Abweichungen

---

kommen, weshalb die stattfindenden Prozesse gesondert betrachtet und untersucht werden müssen. Da nicht zu erwarten ist, dass sich aus Lösung bei moderaten Temperaturen direkt saubere Oxide thermisch erzeugen lassen, müssen erhaltene Intermediate untersucht und die Möglichkeit einer weiteren Zersetzung durch Kalzinierung evaluiert werden. Sobald ein Vorläufer gefunden ist, welcher einen vielversprechenden Zerfallsprozess in Lösung zeigt, ist dieser auf seine Eignung für eine Beschichtung von Aluminiumpigmenten zu testen. Dafür muss insbesondere mit Elektronenmikroskopie untersucht werden, ob es tatsächlich zur Ausbildung einer homogenen Schicht kommt. Zudem sollte der Ablagerungsprozess hinsichtlich Nebenfällung und Schichtqualität optimiert werden. Nachdem qualitativ hochwertige Beschichtungen erhalten werden, sind die so hergestellten Pigmente schließlich koloristisch zu untersuchen. Dies geschieht üblicherweise durch Rakeln der entsprechenden Dispersionen auf speziellen Substraten, welche mit optischer Spektroskopie untersucht werden, was schließlich Aufschluss über die koloristischen Eigenschaften gibt und eine Einordnung im Vergleich zum Stand der Technik solcher Effektpigmente erlaubt. Im Anschluss daran wird explorativ untersucht, ob die erzeugten Metalloxidschichten auch als Ausgangsmaterial zur Bildung von funktionalen MOF-Beschichtungen auf den Aluminiumpigmenten verwendet werden könnten.

## 1.1. Pigmente

Im Folgenden werden zunächst die grundsätzlichen optischen Eigenschaften von Pigmenten als zentrale in dieser Arbeit behandelten Materialien und die Bestimmung ihrer koloristischen Parameter erläutert, bevor im Weiteren ein Überblick über den Stand der Technik der Pigmentforschung und die Besonderheiten von Interferenzpigmenten gegeben wird.

### 1.1.1. Optische Eigenschaften von Materie

Um vom menschlichen Auge wahrgenommen werden zu können, muss elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen ultravioletter und infraroter Strahlung vorliegen, also circa im Bereich zwischen 400 und 750 nm.<sup>[20]</sup> Wie diese Wahrnehmung eines Objektes genau aussieht, hängt dementsprechend davon ab, wie dieses mit Licht im entsprechenden Spektralbereich interagiert. Grundsätzlich gibt es drei verschiedene Arten, wie Strahlung mit Materie wechselwirken kann. Zum einen kann Strahlung einen Festkörper einfach ohne weitere Beeinflussung durchdringen; es kommt zu Transmission (Abbildung 2). Da diese damit keine koloristische Bedeutung hat, wird versucht, sie in Pigmenten zu minimieren und ist für die weiteren Betrachtungen nicht wesentlich von Bedeutung. Zum anderen kann es beim Treffen von Licht auf eine Oberfläche zur Reflexion eines Teils der Strahlung kommen, welcher also nicht ins Material eindringt, sondern direkt reflektiert wird. Handelt es sich um eine glatte, homogene Oberfläche, so ist diese Reflexion gerichtet; existieren Unebenheiten oder Kanten, kommt es zu diffuser Streuung.<sup>[1]</sup>

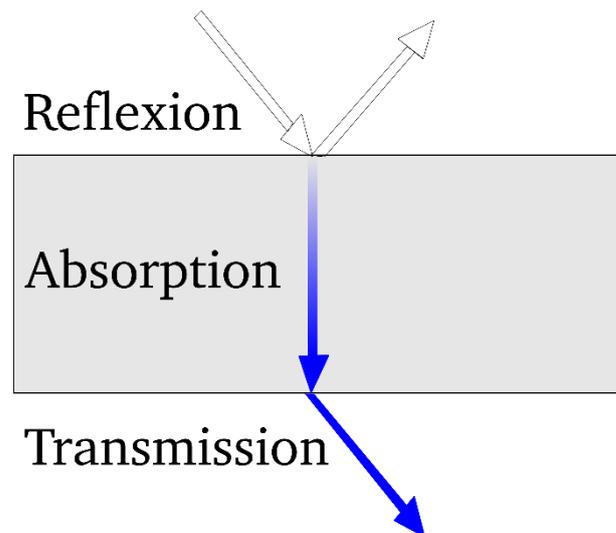


Abbildung 2: Wechselwirkung von Materie mit Licht. Gezeigt sind schematisch die direkte Reflexion an der Oberfläche sowie Absorption im Körper am Beispiel eines Stoffes, der im gelben Bereich absorbiert und somit blau erscheint. Den Austritt der übrigen Strahlung auf der anderen Seite des Körpers bezeichnet man als Transmission.

Nicht zurück gestreutes Licht dringt daraufhin ins Material ein, wo es zur Absorption von Energie kommt (Abbildung 2). Ein Maß für die daraus folgende Abschwächung von Energie ist der Absorptionskoeffizient  $\kappa$ . Die optische Erscheinung des Körpers hängt dann von den aufgenommenen Wellenlängen ab. Erstreckt sich die Absorption über das gesamte sichtbare Spektrum, so erscheint das Material schwarz; findet in den entsprechenden Wellenlängenbereichen keine Energieaufnahme statt, so erscheint er je nachdem, ob Streuung auftritt, transparent oder opak.<sup>[20,21]</sup> Die visuelle Wahrnehmung eines Körpers hängt somit immer von dem genauen Zusammenspiel der hier beschriebenen Vorgänge der Reflexion, Absorption und Transmission ab.

Die Lichtbeugung hängt wesentlich vom Brechungsindex  $n$  ab. Dieser beschreibt, inwiefern sich die Lichtgeschwindigkeit in einem bestimmten Medium von der im Vakuum unterscheidet. Als Folge der Änderung der Geschwindigkeit bei Überqueren einer Grenzfläche zwischen Materialien verschiedener optischer Dichte kommt es darum auch zu einer Richtungsänderung, die als Refraktion bezeichnet wird. Diese Ablenkung lässt sich erklären, wenn man Licht als Welle betrachtet. Die Lichtgeschwindigkeit ( $c$ ), Wellenlänge ( $\lambda$ ) und Frequenz ( $f$ ) hängen über folgende Gleichung 2 zusammen<sup>[22]</sup>:

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (2)$$

Wie zuvor erwähnt, ändert sich die Geschwindigkeit bei Überschreiten einer Grenzfläche zwischen verschiedenen optischen Medien. Da die Frequenz dabei konstant bleibt, muss sich die Wellenlänge proportional zur Geschwindigkeit des Lichtes ändern. Dadurch kommt es zu einer Stauchung oder Streckung der Welle und dementsprechend zu einer Richtungsänderung. Diese wird durch das Snelliussche Brechungsgesetz (Gleichung 3) beschrieben:

$$\frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3)$$

$\alpha$  ist dabei der Einfallswinkel,  $\beta$  der Ausfallwinkel,  $n_1$  und  $n_2$  sind die Brechungsindizes der beteiligten optischen Medien (Abbildung 3). Als Grenzfall der Beugung kann die Reflexion verstanden werden, bei der beide optischen Medien aus dem gleichen Material bestehen. Damit gilt in diesem Fall  $n_1 = n_2$  und  $\frac{n_2}{n_1} = 1$ , womit zwangsläufig  $\sin(\alpha) = \sin(\beta)$  gilt und die bekannte physikalische Regel Einfallswinkel = Ausfallwinkel hergeleitet werden kann.<sup>[22-25]</sup>

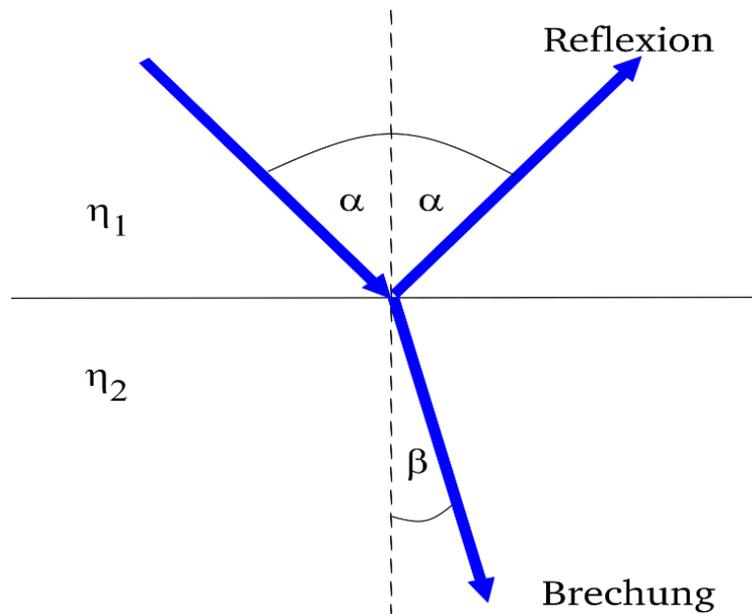


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Lichtbrechung entsprechend dem Gesetz nach Snellius. Wird ein mit dem Einfallswinkel  $\alpha$  eintreffender Strahl an einer Grenzfläche zwischen zwei optischen Medien mit den Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  gebrochen, so wird er mit dem Ausfallwinkel  $\beta$  transmittiert. Bei der Reflexion ins gleiche optische Medium bleibt der Winkel unverändert.

---

## Mie Theorie

Die Betrachtung intrinsischer Parameter ist für die realistische Beschreibung von Objekten und ihrem Streuverhalten nicht ausreichend, da dieses in entscheidendem Maße von der Geometrie des Streukörpers abhängt. Die wichtigste Theorie, die die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Partikelgröße beschreibt, ist die Mie-Theorie.<sup>[26]</sup> Dabei wird grundsätzlich von der Annahme ausgegangen, dass eine ebene Wellenfront auf ein sphärisches, dielektrisches Teilchen trifft. Dadurch wird es selbst in Schwingungen versetzt und beginnt mit der Emission neuer Wellen. Die Beschreibung der daraus resultierenden Phänomene und Lösung der entsprechenden Wellengleichungen ist Gegenstand der Mie-Theorie. Auf diese überaus komplexen mathematischen Funktionen wird im Folgenden nicht näher eingegangen, sondern lediglich die Folgen daraus für die optischen Eigenschaften von Objekten in Abhängigkeit der Partikelgröße diskutiert.<sup>[1,27,28]</sup>

Die zentrale Größe ist der für die Berechnungen der Mie-Theorie eingeführte Faktor  $\alpha$ , für welchen Gleichung 4<sup>[27]</sup> gilt:

$$\alpha = \frac{D\pi n_0}{\lambda} \quad (4)$$

$D$  ist der Teilchendurchmesser,  $n_0$  der Brechungsindex des Mediums, in dem sich das Teilchen befindet, und  $\lambda$  die Wellenlänge des eintreffenden Lichts. Aus diesem kann durch Lösen der Wellengleichungen unter Berücksichtigung der Brechungsindices ( $n$  des Partikels,  $n_0$  des Mediums) der Streuquerschnitt  $Q_s$  berechnet werden, der ein Maß für die Intensität der Streuung ist. Damit gilt der folgende von van de Hulst gefundene Zusammenhang (Gleichung 5)<sup>[29]</sup>:

$$Q_s \sim \frac{D\pi n_0}{\lambda} |n - 1| \quad (5)$$

Trägt man diesen Zusammenhang auf, so erhält man eine wellenförmige Funktion. Daraus können nun diverse Beziehungen abgeleitet werden. Wenn man ein bekanntes Material betrachtet, hat man den Brechungsindex gegeben. Wird die Probe mit monochromatischem Licht bekannter Wellenlänge bestrahlt, so kann man den Streuquerschnitt in Abhängigkeit der Teilchengröße betrachten. Dies wird zum Beispiel in der statischen Lichtstreuung<sup>[30]</sup> genutzt, indem eine Probe mit ebensolchem Licht bestrahlt und die Intensität des gestreuten Lichts aus verschiedenen Winkeln gemessen wird. Aus Intensität und Richtung des gestreuten Lichts, welche vom Verhältnis des Partikeldurchmessers zur Wellenlänge der Strahlung abhängig sind (Abbildung 4), kann dann direkt die Teilchengröße berechnet werden. Für die Pigmentforschung ist dieser Zusammenhang ebenfalls essenziell, da bei der Evaluierung eines neuen Materials, dessen Brechungsindex bekannt ist, im vornherein berechnet werden kann, wie groß die Partikel werden müssen, um für eine gewünschte Wellenlänge, also zu erhaltende Farbe, ein Maximum für den Streuquerschnitt zu erhalten. Dies ist vor allem für Weißpigmente relevant, da ihre optischen Eigenschaften von der Streuung dominiert werden und Absorption im sichtbaren Spektrum nicht stattfindet.<sup>[31]</sup> Ebenso kann, wenn die Teilchengröße konstant gehalten wird, die Streuung in Abhängigkeit der einfallenden Wellenlänge ermittelt werden. Es ist also möglich zu bestimmen, Licht welcher Wellenlänge von einem bekannten Material stärker oder weniger stark gestreut wird. Gleichzeitig kann andersrum auch für eine gewünschte Wellenlänge berechnet werden, wie der Brechungsindex für optimale Streuung sein sollte und damit, welches Material für die Verwendung geeignet wäre.<sup>[1,27,32,33]</sup>

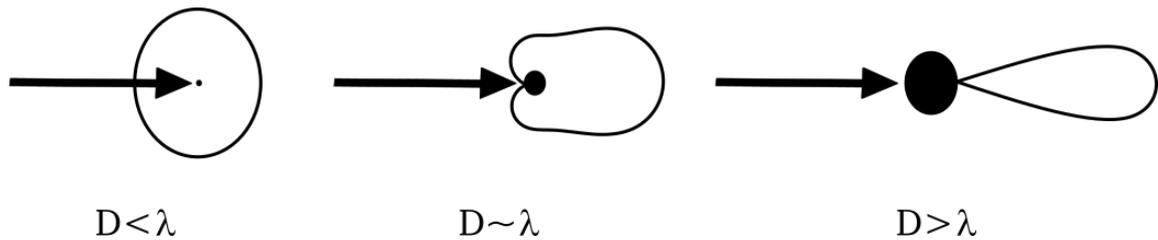


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Streurichtung von der Teilchengröße. Ist das streuende Partikel deutlich kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichts, so kommt es zu gleichmäßiger Rayleigh-Streuung in alle Richtungen (links). Wenn das bestrahlte Teilchen in etwa der Größe der Wellenlänge entspricht, so tritt der Mie-Effekt auf, welcher sich vor allem durch Streuung nach vorne auszeichnet (Mitte). Wird der Teilchendurchmesser weiter erhöht, ist eine Zunahme der Vorwärtstreuung unter Verlust der Strahlung in andere Richtungen zu beobachten.<sup>[25,30]</sup>

Neben der Streuung wird auch die Absorption von der Partikelgröße beeinflusst, was ebenfalls mit Hilfe der Theorie von Mie beschrieben werden kann. Dafür muss der reale Brechungsindex  $n$  um einen Imaginärteil in Form des Absorptionskoeffizienten  $\kappa$  erweitert werden, um den komplexen Brechungsindex  $n^*$  zu erhalten (Gleichung 6):

$$n^* = n(1 - i\kappa) \quad (6)$$

Die Einführung dieses Faktors in die Gleichungen der Mie-Theorie und damit die Berechnung der Abhängigkeit der Absorption von der Teilchengröße wurde von Brookes durchgeführt.<sup>[34]</sup> Zunächst ergibt sich daraus der offensichtliche Zusammenhang, dass bei gleich bleibender Partikelgröße die Absorption mit zunehmendem Absorptionskoeffizienten zunimmt. Bei Betrachtung der Grenzfälle für ein Material mit bekannten optischen Parametern fällt auf, dass es bei sehr kleinen Partikelgrößen keine Abhängigkeit der Absorption von der Partikelgröße mehr gibt. Bei sehr großen Teilchen dagegen ist sie vor allem von der Partikelgröße abhängig und weitestgehend unabhängig von intrinsischen Parametern. Der Verlauf des Absorptionsquerschnitts in Abhängigkeit der Partikelgröße für mittlere Durchmesser hängt davon ab, wie das Verhältnis zwischen den optischen Parametern ist. Dominiert vor allem die Absorption und ist wenig Streuung vorhanden, so startet der Querschnitt bei großen Werten und fällt mit zunehmender Partikelgröße ab. Ist wiederum der Brechungsindex sehr groß und der Absorptionskoeffizient klein, so beginnt der Querschnitt bei kleinen Werten, steigt dann bis zu einem Maximum an und sinkt schließlich mit zunehmender Größe wieder. Mit Kenntnis dieser Zusammenhänge und des Zusammenspiels von Absorption und Reflexion in Abhängigkeit der Partikelgröße ist es schließlich möglich, die optischen Eigenschaften von Materialien komplett zu berechnen und Vorhersagen über optimale Materialien für gewünschte Farbpigmente zu machen.<sup>[1,27,33]</sup> Kritisch muss dabei aber beachtet werden, dass es nicht trivial ist, die benötigten optischen Parameter  $n$  und  $\kappa$  zu bestimmen. Der komplexe Brechungsindex ist wellenlängenabhängig, was umfangreiche Untersuchungen für alle Spektralbereiche notwendig macht. Zudem können bestimmte optische Parameter immer nur unter Vorbehalt verwendet werden, da sie auch eine gewisse Abhängigkeit von der Kristallinität und Dichte eines Materials besitzen.<sup>[22,24,35,36]</sup>

---

## Mehrfachstreuung

Die Theorie von Mie erlaubt es, die optischen Eigenschaften von einzelnen Partikeln aus ihren intrinsischen Parametern sowie Geometrie relativ genau einzuschätzen. Für die realistische Betrachtung von Pigmentsystemen ist dies jedoch nicht ausreichend, da es sich um eine idealisierte Vorstellung handelt und Partikel nie isoliert vorliegen. Aus diesem Grund ist es notwendig, auch die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen in einem Film untereinander zu betrachten.

Für die Absorption von Pigmenten können die sich daraus ergebenden Beziehungen mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes<sup>[20,37]</sup> (Gleichung 7) erklärt werden:

$$A = c\kappa d \quad (7)$$

$A$  ist dabei die Absorbanz,  $c$  die Pigmentkonzentration,  $\kappa$  der Absorptionskoeffizient und  $d$  die Schichtdicke des durchstrahlten Körpers. Gemäß der Gleichung verhält sich die Menge an absorbiertem Strahlung direkt linear zur Menge an Pigment. Verstärkende oder abschwächende Effekte durch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln sind nicht existent.<sup>[1,27]</sup>

Komplizierter ist das System bei Betrachtung von Streuung. Ein einzelnes Pigment wird von Strahlung getroffen und bricht diese in einem bestimmten Winkel. Liegen mehrere Partikel in einem Film vor, so besteht je nach Pigmentdichte eine Wahrscheinlichkeit, dass das abgestrahlte Licht wieder auf ein anderes Teilchen trifft und erneut gestreut wird. Im Grenzfall geringer Pigmentkonzentrationen sind die Verhältnisse noch vergleichbar mit den für die Absorption erläuterten und folgen ebenfalls dem Lambert-Beerschen Gesetz. Die gesamte Streuung steigt also linear mit der Partikelkonzentration an. Ab einer Pigmentvolumenkonzentration von circa 10 % kommt es jedoch zu einer Verringerung der Steigung.<sup>[27]</sup> Dies ist damit zu erklären, dass der Abstand zwischen den Teilchen immer geringer wird, sodass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Lichtstrahl auf mehrere Partikel trifft und mehrfach gestreut wird, zunimmt (Abbildung 5). Zudem findet auch bei jeder Beugung wieder ein gewisser Anteil an Absorption statt, was dann wiederum zu einer Abnahme des gesamten Anteils an gestreuter Strahlung führt und die negative Abweichung vom linearen Verlauf erklärt. Letztendlich erreicht der Streuquerschnitt, also der Anteil an gestreuter Strahlung im Verhältnis zur gesamten eintreffenden, dadurch bei einer bestimmten Volumenkonzentration ein Maximum und fällt bei noch höheren Konzentrationen sogar wieder ab. Dies liegt daran, dass sich die Pigmente irgendwann nicht mehr wie viele separate Teilchen verhalten, sondern zunehmend wie wenige größere, da der Abstand zwischen ihnen so klein wird, dass er unterhalb der Wellenlänge des einfallenden Lichtes liegt. Die einzelnen, jedoch sehr kleinen Pigmente werden in der Folge als wenige große Pigmente wahrgenommen. Die Dichte wird also so hoch, dass nicht mehr jedes Teilchen zur Streuung beiträgt.<sup>[1,38]</sup> Mit Kenntnis dieser Zusammenhänge ist es somit möglich, die Erkenntnisse der Mie-Theorie zu erweitern und den Streu- sowie Absorptionskoeffizienten nicht nur in Abhängigkeit der Eigenschaften eines einzelnen Teilchens sondern auch der Pigmentkonzentration zu beschreiben.

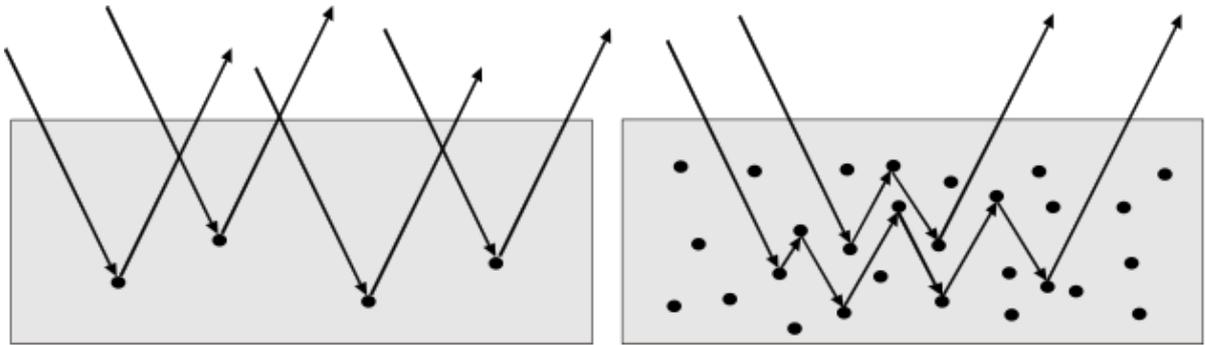


Abbildung 5: Weg eines Lichtstrahls durch einen Lack mit geringer (links) und hoher (rechts) Pigmentkonzentration. Ist der Feststoffanteil gering, so trifft jeder Strahl nur auf ein einzelnes Teilchen und wird dort gestreut. Bei Erhöhung der Konzentration wird das Licht an zahlreichen Partikeln gebrochen, sodass diese in ihrer Gesamtheit durch ihr Zusammenwirken einen größeren Effekt haben. Gleichzeitig ist die Dichte so hoch, dass nicht mehr jedes Teilchen zur Streuung beiträgt.

### Kubelka-Munk Theorie

Die am meisten verbreitete Theorie zur Beschreibung optischer Phänomene an Festkörpern stellt die Kubelka-Munk Theorie dar.<sup>[27,39]</sup> Diese nimmt an, dass ein Lichtstrahl bei Kontakt mit einer Probe durch Absorption und Streuung abgeschwächt wird. In gleichem Ausmaß kommt es dabei zu einer Stärkung von Strahlung in die entgegengesetzte Richtung. Nach Kubelka-Munk gilt, dass diese optischen Vorgänge in einem Material allein durch seinen Absorptionskoeffizient  $K$  und den Streukoeffizient  $S$ , welche wellenlängenabhängig sind, beschrieben werden können. Im Zentrum steht dabei die Kubelka-Munk-Funktion (Gleichung 8)<sup>[27]</sup>:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (8)$$

$R_\infty$  ist der Reflexionsgrad unter der Annahme, dass eine unendlich dicke Schicht vorliegt. Damit ist es möglich, das Verhältnis von Absorption und Streuung in einem Material allein aus der Reflexion der Schicht zu bestimmen. Die Voraussetzung der Theorie, dass eine unendlich dicke Schicht vorliegen soll, kann man praktisch dadurch erreichen, dass man einen Film produziert, der so dick ist, dass eine weitere Erhöhung der Schichtdicke zu keiner Veränderung der gemessenen Reflexion mehr führt. Führt man zusätzlich noch eine Messung an einer weiteren Schicht mit bekannter Schichtdicke  $d$  durch, so ist es möglich, die beiden Koeffizienten direkt zu berechnen (Gleichung 9 und 10)<sup>[27]</sup>:

$$S = \frac{1}{d \left( \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right)} \coth^{-1} \frac{1 - \left( \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) \right) (R_d + R_0) + R_d R_0}{\left( \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right) (R_d - R_0)} \quad (9)$$

$$K = S \left( \left( \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) \right) - 1 \right) \quad (10)$$

$R_d$  ist dabei der Reflexionsgrad der Schicht mit bekannter Dicke  $d$  und  $R_0$  der des Untergrundes. Wie den Gleichungen zu entnehmen ist, hängen die Koeffizienten allein von den verschiedenen Reflexionen ab, welche sich leicht experimentell ermitteln lassen. Die besondere Bedeutung für die Pigmentforschung besteht darin, dass sich so aus nur zwei ohne großen Aufwand bestimmbar Parametern zum Beispiel berechnen lässt, wie dick eine Schicht sein muss, um einen hohen Reflexionsgrad und optimale Farbwirkung zu erhalten. Zudem lassen sich auch die optischen Wirkungen von Mischungen verschiedener Pigmente vorhersagen, da sich die entsprechenden Koeffizienten der Mischungen additiv aus denen der Komponenten in Abhängigkeit ihrer vorliegenden Konzentration angeben lassen.<sup>[1,27,40,41]</sup>

---

Für die praktische Anwendung in der Pigmentforschung ist letztendlich ein Zusammenspiel der drei hier beschriebenen theoretischen Betrachtungsweisen von Nöten. Die Grundlage bildet die Mie-Theorie, welche es ermöglicht, Streuung und Absorption eines Teilchens wellenlängenabhängig aus seiner Größe sowie intrinsischen Parametern zu bestimmen. Die theoretischen Betrachtungen zur Mehrfachstreuung erlauben es, die optischen Effekte zusätzlich zu den Eigenschaften eines einzelnen Teilchens auch in Abhängigkeit der Pigmentkonzentration unter Beachtung der Wechselwirkungen zwischen diesen zu bestimmen. Der zentrale Schritt der Untersuchungen findet mit der Kubelka-Munk-Theorie statt, welche es erlaubt, gemessene Reflexionsspektren einer pigmentierten Schicht direkt auf die optischen Parameter Streu- und Absorptionskoeffizient zurückzuführen. Diese Reflexionsmessungen bilden die Grundlage für die im folgenden Kapitel beschriebenen kolorimetrischen Untersuchungen, welche schließlich die realistische Beschreibung von konkreten optischen Erscheinungen ermöglichen. So ist es durch Verknüpfung aller Theorien möglich, makroskopische Wahrnehmungen wie z.B. Farberscheinungen mit den optischen Parametern einzelner Teilchen in einer pigmentierten Schicht in Verbindung zu bringen.<sup>[27,42]</sup>

---

### 1.1.2. Koloristische Charakterisierung von Pigmenten

Um Pigmente miteinander vergleichen zu können, ist es notwendig, ihre optische Erscheinung genau zu definieren. Die Ermöglichung der genauen Beschreibung dieser Gestalt ist Aufgabe der Koloristik. Das verbreitetste System zur Erfüllung dieser Anforderung ist das CIE-System. CIE steht für die *Commission International de l'Éclairage*, welche dieses Verfahren 1931 etabliert hat.<sup>[43]</sup> Die Grundlage bildet die Dreifarbentheorie oder auch Young-Helmholtz-Theorie<sup>[44,45]</sup>, die besagt, dass das menschliche Auge nur die drei Farben rot, grün und blau wahrnehmen kann. Alle anderen Töne sind dementsprechend aus diesen dreien in verschiedener Kombination zusammengesetzt (Abbildung 6). Liegen alle drei Grundfarben in gleichem Anteil zu je einem Drittel vor, so erscheint das Material weiß.

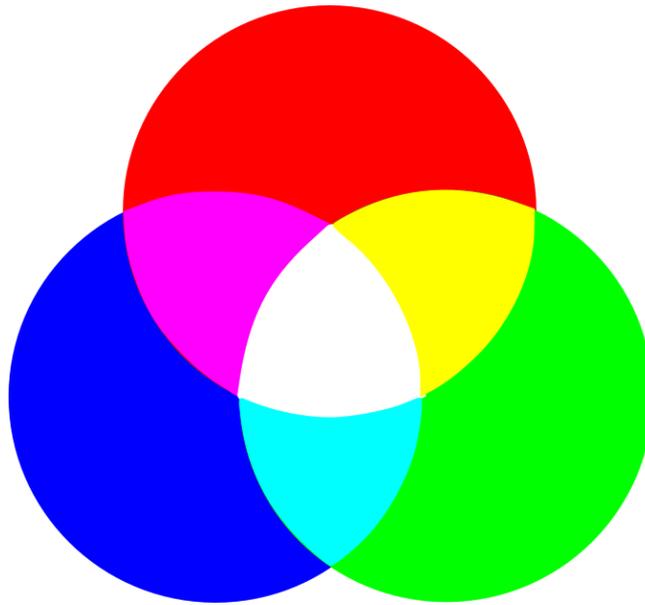


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Farbraums entsprechend der Helmholtz-Young Theorie. In diesem Modell lassen sich alle Farben durch Kombination der drei Primärfarben rot, grün und blau erklären. So ergibt eine Mischung aus blau und grün beispielsweise cyan, aus rot und grün wird gelb. Bei Überlagerung aller drei Grundfarben wird weiß erhalten.<sup>[24,45]</sup>

Basierend auf dieser Überlegung hat die CIE-Theorie drei Normfarbwerte  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  eingeführt, die den drei grundlegenden Spektralfarben entsprechen. Um diese zu bestimmen, wird eine Reflexionsmessung durchgeführt. Daraufhin können sowohl  $X$ ,  $Y$  als auch  $Z$  durch gewichtete Integration bestimmt werden. Wie diese Gewichtung über den Spektralverlauf jeweils aussieht und auch, was für eine Stärke die Leuchtquelle aufweisen muss, ist von der CIE definiert. Aus den Normfarbwerten lassen sich die jeweiligen Normwertanteile  $x$ ,  $y$  und  $z$  berechnen, wie in Gleichung 11 exemplarisch für  $x$  gezeigt ist:

$$x = \frac{X}{(X+Y+Z)} \quad (11)$$

Diese drei Farbanteile ergeben addiert 1. Um praktisch gesehene Farben zu definieren, wird ein Koordinatensystem aus  $x$  als X-Achse und  $y$  als Y-Achse erstellt und ein Farbraum dargestellt, der alle Farben in Abhängigkeit ihrer  $x$ - und  $y$ -Werte beinhaltet. Die  $z$ -Koordinate kann durch Kenntnis der  $x$ - und  $y$ -Daten aus der Beziehung  $x+y+z=1$  nur noch einen festen Wert annehmen und daher vernachlässigt werden.<sup>[1,27,46]</sup> Somit erlaubt das CIE-System die Beurteilung von Farben anhand von Reflexionsmessungen. Problematisch ist allerdings, dass die Abstände zwischen Farben in diesem Farbraum nicht realistisch dargestellt sind, sodass keine objektiv

aussagekräftigen Vergleiche zwischen Pigmenten verschiedener Farbtöne möglich sind. Zudem ist das System nicht besonders anschaulich, da die Koeffizienten alle Werte zwischen 0 und 1 annehmen und nicht wirklich intuitiv gesagt werden kann, was für Daten welcher optischen Erscheinung entsprechen. Um die Vergleichbarkeit zu verbessern, wurde das Verfahren erweitert und das CIELAB-System eingeführt. Dieses basiert auf dem CIE-System, überführt die Normfarbwerte aber in ein neues Koordinatensystem mit den Koeffizienten  $L^*$  (Helligkeit),  $a^*$  (grün-rot-Achse) und  $b^*$  (blau-gelb-Achse), welches in Abbildung 7 gezeigt ist.<sup>[1,27]</sup>

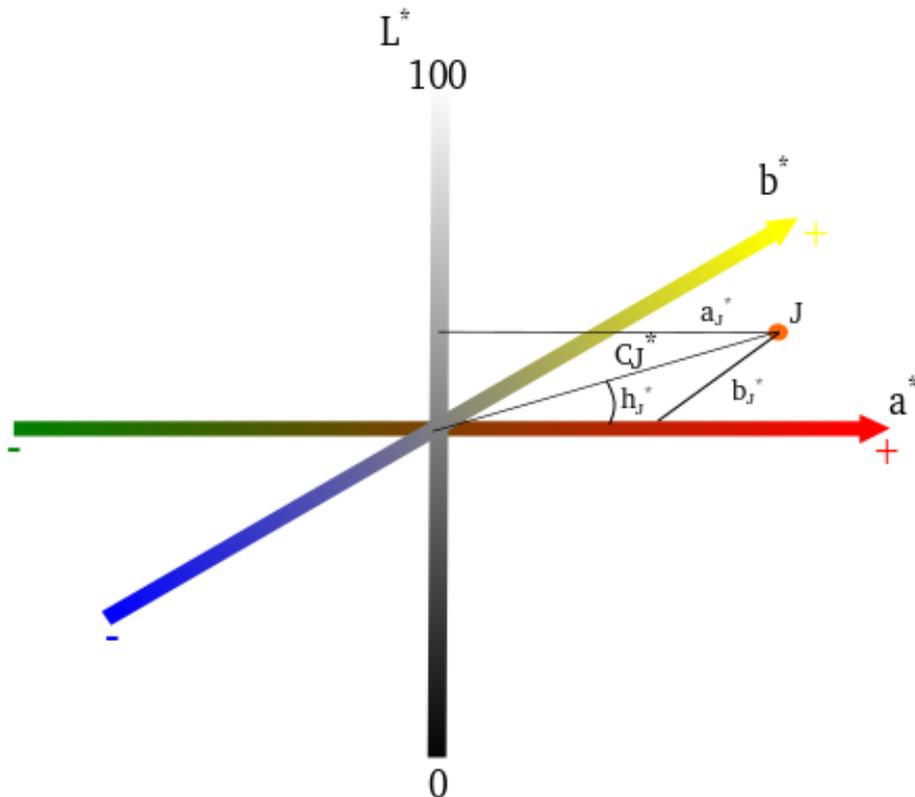


Abbildung 7: Koordinative Darstellung des CIELAB-Farbraums. Die Farbachsen  $a^*$  und  $b^*$  liegen in der Ebene, die Helligkeitsachse  $L^*$  ist dazu orthogonal. Der Punkt J stellt ein Beispiel für eine orange Probe dar, deren koloristische Eigenschaften von den Parametern,  $a_J^*$ ,  $b_J^*$ ,  $C_J^*$  und  $h_J$  beschrieben werden.<sup>[27]</sup>

Um die CIELAB-Koordinaten zu erhalten, müssen die Normfarbwerte noch korrigiert werden. Dazu werden sie auf die Normfarbwerte  $X_n$ ,  $Y_n$  und  $Z_n$  der für die Messung verwendeten Lichtquelle normiert. Um zu realistischen Farbabständen zu kommen und so diese Schwäche des CIE-Systems zu eliminieren, werden noch Korrekturwerte eingeführt. Exemplarisch zeigt Gleichung 12<sup>[27,46]</sup> diese Korrektur für X:

$$X^* = 7.787 \frac{X}{X_n} + 0.138 \quad (12)$$

Für die anderen Koeffizienten gilt diese Beziehung ebenso unter Ersetzung von X durch Y bzw. Z. Die CIELAB-Koordinaten lassen sich daraus nach Gleichung 13-15<sup>[27,46]</sup> bestimmen:

$$a^* = 500(X^* - Y^*) \quad (13)$$

$$b^* = 200(Y^* - Z^*) \quad (14)$$

$$L^* = 116(Y^* - 16) \quad (15)$$

Durch Einführung dieser Korrekturwerte ist es so möglich, die Farbwerte mit realistischen Differenzen in den CIELAB Farbraum einzutragen. Um zwei Farben zu vergleichen, kann der Farb-  
abstand  $\Delta E_{a,b}^*$  zwischen ihnen aus den Koordinatendifferenzen nach Gleichung 16 berechnet werden:

$$\Delta E_{a,b}^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \quad (16)$$

1 ist dabei die Grenze der mit dem menschlichen Auge wahrnehmbaren Unterschiede.<sup>[47]</sup> Farben, deren Abstand kleiner als 1 ist, wirken optisch identisch. Dies ist für die Untersuchung der Deckkraft eines Films unerlässlich. Um diese zu untersuchen, wird das zu untersuchende Pigment auf je einem weißen und einem schwarzen Untergrund aufgebracht und jeweils die koloristischen Daten bestimmt. Daraufhin wird der Farbabstand zwischen dem Pigment auf den beiden Untergründen ermittelt; ist dieser kleiner als 1, so kann der Film als vollständig deckend angesehen werden.<sup>[48]</sup> Um einen Farbton zu beschreiben, wurden noch Werte für die Buntheit und den Bunttonwinkel eingeführt. Die Buntheit  $C^*$  ist die Gerade zwischen dem Ursprung und dem für die gemessene Probe eingetragenen Punkt im von den  $a^*$ - und  $b^*$ -Achsen aufgespannten Raum (Abbildung 7), wie seine Berechnung nach Gleichung 17 zeigt:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (17)$$

Zur vollständigen Beschreibung der Lage im Raum wird zuletzt noch der Bunttonwinkel  $h$  benötigt, der nach Gleichung 18 bestimmt wird:

$$h = \tan^{-1} \frac{b^*}{a^*} \quad (18)$$

Der Bunttonwinkel beschreibt den Winkel zwischen der Buntheitsgerade und der  $a^*$ -Achse entgegen dem Uhrzeigersinn (Abbildung 7). Mit diesen Werten ist es durch das CIELAB-System schließlich möglich, verschiedene Materialien hinsichtlich ihrer Färbung zu beurteilen und zu vergleichen.<sup>[1,27,47,49]</sup> Zur vollständigen koloristischen Beurteilung eines Pigments reichen diese Daten allerdings noch nicht aus. Um die Leistungsfähigkeit eines Materials zu bewerten, ist die Farbsättigung  $S$  von entscheidender Bedeutung. Diese gibt an, wie viel der optischen Wahrnehmung von der Buntheit bestimmt wird und wie hoch der Einfluss der Helligkeit ist (Gleichung 19):

$$S = \frac{C^*}{\sqrt{C^{*2} + L^{*2}}} \quad (19)$$

Sie gibt also an, wie hoch der Weißanteil ist und wie effizient einfallendes Licht gefärbt wird. Je heller eine Farbe wird, desto geringer ist ihre Sättigung. Um im CIELAB-Farbraum zu bleiben, kann man die Farbstärke auch näherungsweise als Abstand der gemessenen Probe vom Weißpunkt definieren.<sup>[27,50]</sup>

Eine weitere wichtige Größe entspringt der Tatsache, dass nicht sämtliche Strahlung in die Probe eindringt, sondern ein Teil auch direkt an der Oberfläche reflektiert wird. Die ganzen bisher beschriebenen, innerhalb des Materials ablaufenden Effekte, gelten für diesen nicht. Bei rauen oder inhomogenen Oberflächen ist diese Reflexion diffus und spielt für die optische Gesamterscheinung nur noch eine eher untergeordnete Rolle. Handelt es sich dagegen um glatte und homogene Oberflächen, so kommt es zu gerichteter Reflexion und der vor allem für Metalleffektpigmente typische Glanz tritt auf (Abbildung 8). Das bedeutet, aus einem bestimmten Winkel, dem so genannten Glanzwinkel, erscheint das Pigment deutlich heller als aus anderen.

---

Für die Messung des Glanzes wird eine Probe mit Licht aus einem festgelegten Winkel bestrahlt und auf der anderen Seite die Intensität der Reflexion aus dem gleichen Winkel gemessen. Diese wird auf ein Referenzmaterial normiert, um vergleichbare Glanzwerte zu erhalten.<sup>[27,51]</sup> Aus diesen Zusammenhängen lässt sich bereits ein bedeutsames Gütekriterium für technologisch interessante Hochglanzpigmente ableiten. Für die Erzeugung visuell besonders ansprechender, hochwertiger Interferenzpigmente ist die genaue Kontrolle der Abscheidung entscheidend, um homogene Belegungen zu erreichen und damit die hochglänzenden Eigenschaften der Aluminiumbasispigmente zu erhalten. Eine inhomogene Beschichtung mit einem großen Anteil an Nebenfallung wäre in diesem Zusammenhang durch zunehmende diffuse Reflexion deutlich nachteilig.

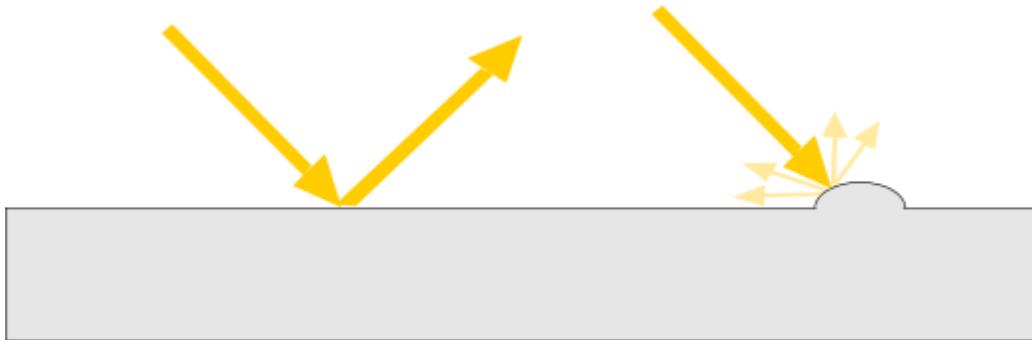


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Reflexion von Lichtstrahlen an einer Oberfläche in Abhängigkeit der Homogenität. Ist die Reflexionsfläche komplett glatt (links), so findet gerichtete Reflexion mit hoher Intensität statt, welche zu dem bekannten Glanzeffekt führt. Ist die Oberfläche inhomogen (rechts), kommt es zu diffuser Streuung in viele Richtungen, wodurch die Gesamtintensität aufgeteilt und kein Glanz mehr beobachtet wird.

### 1.1.3. Kategorisierung von Pigmenten

Wie in Kapitel 1 erwähnt, gibt es heutzutage vielfältige Anwendungen für farbgebende Substanzen. Da diese Zwecke teilweise unterschiedlichste Anforderungen besitzen, wurde im Laufe der Zeit eine ganze Bandbreite an verschiedenen Materialien, jeweils angepasst an die angestrebte Nutzung, entwickelt. Im Hinblick auf Übersichtlichkeit ist es sinnvoll, eine Klassifizierung vorzunehmen. Diese ist im Rahmen der DIN EN ISO 18451 durchgeführt worden (Abbildung 9).<sup>[52]</sup> Alle farbgebenden Substanzen werden zunächst unter dem Begriff Farbmittel zusammengefasst und unterteilt in anorganisch und organisch. Weiter wird unterschieden zwischen Farbstoffen, die im Anwendungsmedium gelöst sind, und Pigmenten, welche im Selbigen ungelöst vorliegen. Die wichtigsten anorganischen Pigmente sind Weißpigmente, Buntpigmente und Schwarzpigmente, deren hervorstechendsten Eigenschaften und üblichen Synthesemethoden nachstehend kurz vorgestellt werden sollen. Auf die Effektpigmente, die für diese Arbeit von besonderem Interesse sind, wird in Kapitel 1.1.4 näher eingegangen. Daneben gibt es auch funktionale und IR-aktive sowie Leuchtpigmente, die aber eher für Spezialanwendungen interessant sind und im Kontext dieser Dissertation nicht weiter ausgeführt werden.

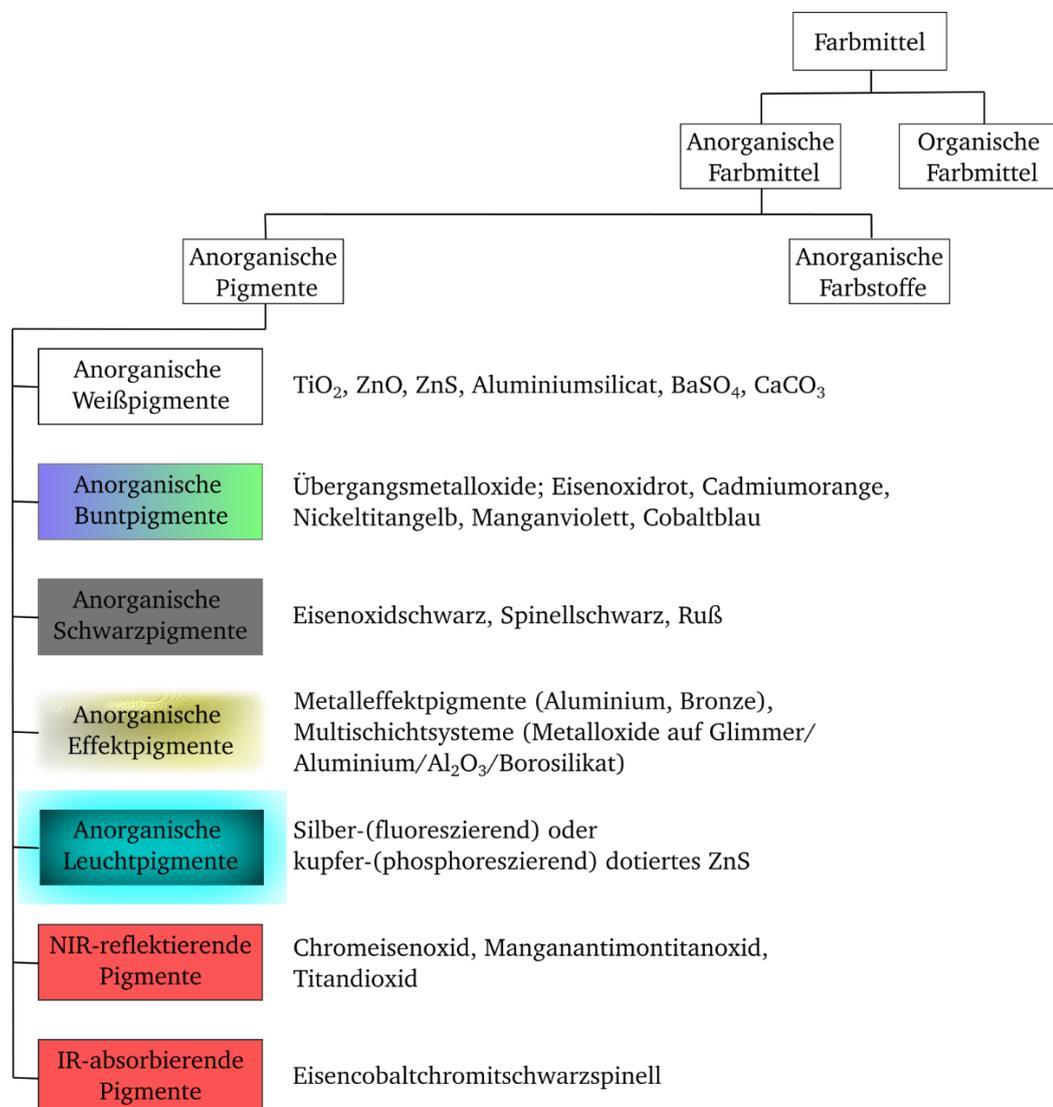


Abbildung 9: Einteilung der anorganischen Pigmente im Kontext der koloristischen Klassifizierung von Farbmitteln nach DIN EN ISO 18451 sowie einige Beispiele der verschiedenen Kategorien.<sup>[52]</sup>

## Weißpigmente

In Kapitel 1.1.1 wurde gezeigt, dass die optischen Eigenschaften von Materialien auf den Phänomenen der Reflexion, Absorption und Transmission beruhen. Weißpigmente zeichnen sich in Bezug auf diese Eigenschaften durch nichtselektive Streuung von Licht aus. Der Brechungsindex sollte dabei für eine optimale Streukraft möglichst hoch sein. Absorption im sichtbaren Spektrum findet gleichzeitig nicht statt, wie in Abbildung 10 an einem optischen Beispielspektrum gezeigt. Die gängigsten Materialien, auf die diese Anforderungen zutreffen, sind einfache farblose Oxide wie Zinkoxid ZnO oder Antimonoxid  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .<sup>[53–57]</sup> Die Verwendung von Salzen wie Calciumcarbonat oder auch Bariumsulfat ist ebenfalls möglich.<sup>[42,58–61]</sup> Das am meisten verbreitete Weißpigment ist aber Titandioxid  $\text{TiO}_2$ ; seine enorme Bedeutung zeigt sich schon daran, dass es 2018 ca. 60 % der weltweiten Pigmentnachfrage insgesamt ausgemacht hat.<sup>[1,62–65]</sup>

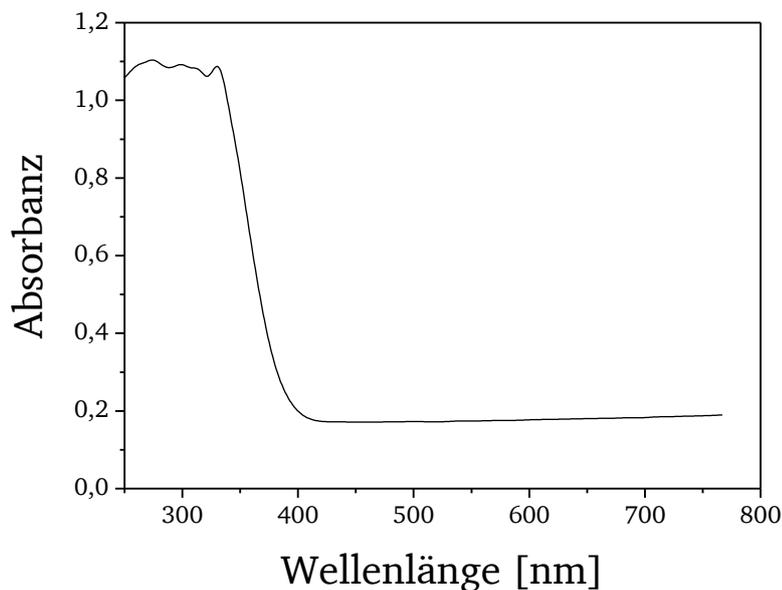


Abbildung 10: UV/VIS-Absorptionsspektrum von  $\text{TiO}_2$ .

Die Bedeutung von  $\text{TiO}_2$  ergibt sich aus dem besonders hohen Brechungsindex, der je nach Kristallstruktur im Bereich 2,5–2,9 liegt.<sup>[1]</sup> Dadurch kommt es zu einer enormen Streukraft und daraus resultierend zu intensiv weißen Farben. Zudem zeigt es kaum Absorption im sichtbaren Bereich, wie in Abbildung 10 im UV/VIS-Spektrum von  $\text{TiO}_2$  zu sehen ist. Relevant sind die Modifikationen Rutil und Anatas, welche auf molekularer Ebene aus Titanatomen bestehen, die verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind. In der Rutilstruktur bildet der Sauerstoff eine hexagonal dichteste Kugelpackung, deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Titan besetzt sind. In der Anatasstruktur dagegen bilden die Sauerstoffatome eine kubisch dichteste Kugelpackung und Titan besetzt die Hälfte der Tetraederlücken. Die thermodynamisch stabile Modifikation ist Rutil, welches auch die höchste Dichte und damit den größten Brechungsindex aufweist.<sup>[21,66]</sup>

Ein verbreitetes Verfahren zur Synthese von Titandioxid-Nanopartikeln ist die Sol-Gel-Synthese. Diese beruht auf der Hydrolyse und Polymerisation von Metalloxidvorläufern. Verbreitete Präkursoren für die  $\text{TiO}_2$ -Synthese sind dabei vor allem Salze wie  $\text{TiCl}_4$ <sup>[67]</sup> und  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ <sup>[68]</sup>, aber auch Alkoxide wie Titanisopropoxid<sup>[69]</sup>. Diese werden im Lösemittel vorgelegt, mit Wasser in der Regel säurekatalysiert behandelt und das entstehende Titanhydroxidnetzwerk im Anschluss durch Trocknung und Kalzinierung in  $\text{TiO}_2$  konvertiert. Durch Variation der

---

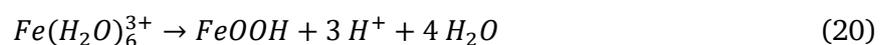
Reaktionsparameter sowie Zugabe von verschiedenen Komplexbildnern, wie z.B. Diethylamin, ist es möglich, die Morphologie und Größe der Partikel zu variieren.<sup>[70-72]</sup> Zur großtechnischen Synthese von Titandioxidpartikeln mit dem Sulfat-Verfahren wird ein Titanroherz in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und durch Wasserzugabe bei ca. 100 °C wässriges Titanoxid gefällt. Anschließend wird durch Kalzinierung reines TiO<sub>2</sub> erhalten. Eine Alternative stellt das Chlorid-Verfahren dar, bei welchem das Ausgangsmaterial direkt bei 800-1200 °C mit Chlorgas in Anwesenheit von Koks zu TiCl<sub>4</sub> reagiert. Durch Zugabe von Sauerstoff wird dieses zu TiO<sub>2</sub> oxidiert.<sup>[21,66]</sup>

### *Absorptionspigmente*

Im Gegensatz zu Weißpigmenten, deren Wirkung primär auf Reflexion beruht, zeigen Buntpigmente eine selektive Lichtabsorption. Durch die daraus resultierende Auslöschung von Licht einer spezifischen Wellenlänge erscheint das Material in der Komplementärfarbe der absorbierten Strahlung. Zu diesem Zweck werden in der Regel Übergangsmetalloxide verwendet, welche aufgrund ihrer Elektronenstruktur charakteristische Farben zeigen.<sup>[21]</sup> Da diese in großem Maßstab natürlich vorkommen, finden sie schon seit Jahrtausenden Anwendung.<sup>[73-76]</sup> Wenn die Absorption nicht selektiv ist sondern sich über den gesamten sichtbaren Spektralbereich erstreckt, so wird kein sichtbares Licht mehr abgestrahlt und das Pigment erscheint schwarz.<sup>[1]</sup>

Das bedeutendste Buntpigment ist Eisenoxid, welches auch absolut bezogen auf alle Pigmente nach TiO<sub>2</sub> das kommerziell bedeutendste ist.<sup>[62]</sup> Aufgrund der vielfältigen Farben können Eisenoxide/-hydroxide in Abhängigkeit ihrer Phase und Partikelgröße vor allem für gelbe, rote, violette, braune und schwarze Lacke angewendet werden.<sup>[77,78]</sup> Die wichtigsten Phasen sind Goethit ( $\alpha$ -FeO(OH)), Lepidokrokit ( $\gamma$ -FeO(OH)), Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und als Schwarzpigment Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).<sup>[1,79,80]</sup> Goethit und Lepidokrokit sind beide orthorhombisch. Beim  $\alpha$ -FeO(OH) bilden die Anionen eine hexagonal dichteste Packung, die Eisenatome besetzen die Hälfte der Oktaederlücken. Die sich daraus bildenden Oktaeder sind eckenverknüpft.<sup>[81]</sup> Die Struktur des Lepidokrokits ist ähnlich, hier bilden die Anionen jedoch eine kubisch dichteste Packung.<sup>[82]</sup> Hämatit liegt in der Korund-Struktur vor und ist trigonal. Die Anionen bilden eine hexagonal dichte Packung, Eisen besetzt zwei Drittel der Oktaederlücken. Die so entstehenden Oktaeder sind mit je drei anderen ecken- und mit einem weiteren flächenverknüpft, was für eine leichte Verzerrung der Struktur sorgt.<sup>[83]</sup> Magnetit kristallisiert in einem kubischen Kristallsystem und bildet eine inverse Spinellstruktur. Die Sauerstoffatome bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die Hälfte der dreiwertigen Eisenatome besetzt Tetraederlücken, die andere Hälfte besetzt zusammen mit den zweiwertigen im Verhältnis 1:1 die Oktaederlücken.<sup>[84]</sup> Maghemit ist dem Magnetit sehr ähnlich und entsteht aus diesem durch komplette Oxidation der Kationen, was zur Ausbildung von Fehlstellen in den Oktaederlücken führt.<sup>[79,85]</sup>

Das klassische Verfahren zur Herstellung von Eisen(hydroxid)oxiden sind Fällungsreaktionen ausgehend von Eisensalzen in wässriger Lösung durch Hydrolyse und Kondensation des sich bildenden Eisenhexaquaions. Gleichung 20<sup>[79]</sup> zeigt die Reaktion am Beispiel eines Eisenhydroxidoxides:



Da es durch die ablaufende Reaktion zu einer stetigen Absenkung des pH-Wertes durch die entstehenden Protonen kommt, kann die Reaktion durch kontinuierliche Zugabe von Basen katalysiert werden. Eine weitere Beschleunigung ist durch Erhitzung möglich.<sup>[1,79,86]</sup> Durch Steuerung der Reaktionsparameter ist es möglich, gezielt Eisenoxidphasen zu erhalten und die

---

Partikelgröße zu beeinflussen.<sup>[78,87]</sup> Rotes Hämatit (Abbildung 11) bildet sich beispielsweise bei stark saurem pH-Wert, Temperaturen von ca. 100 °C und einer hohen Eisenkonzentration in der Lösung. Bei niedrigeren Temperaturen, nicht ganz so niedrigem pH-Wert und geringeren Konzentrationen bildet sich hingegen Goethit.<sup>[88,89]</sup>



Abbildung 11: Fotografische Aufnahme von Hämatit. Durch seine rote Farbe, hervorgerufen durch selektive Absorption, ist es als Buntpigment von großer Bedeutung.<sup>[1,62,79]</sup>

Des Weiteren ist es möglich, die vielfältigen Eisen(hydroxid)oxidphasen ineinander zu transformieren. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind in der Regel (De-)hydratationen, (De-)hydroxylierungen, Oxidationen, Reduktionen oder strukturelle Konversionen. So lassen sich zum Beispiel alle Phasen durch thermische Behandlung in Hämatit als thermodynamisch stabilster Phase umwandeln.<sup>[90]</sup> Goethit wandelt sich beim Erhitzen direkt in Hämatit um, während Lepidokrokit zunächst zu Maghemit wird und erst danach weiter zum  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>[91,92]</sup> Durch Kontrolle der Kalzinierungsbedingungen können so gezielt Phasen erhalten werden.<sup>[79]</sup>

Als Schwarzpigmente können neben dem oben erwähnten Magnetit auch Mischungen anderer Metalloxide wie NiO, CuO und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  verwendet werden.<sup>[1,93–96]</sup> Das bedeutendste Material ist jedoch Industrieruß. Dieser wird industriell durch Pyrolyse aus Kohlenwasserstoffen synthetisiert und besteht somit überwiegend aus Kohlenstoff.<sup>[97]</sup>

#### 1.1.4. Effektpigmente

Bei den zuvor vorgestellten Pigmenten handelt es sich um klassische Materialien, welche einfarbig oder farblos sind. Von Interesse im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch die Synthese von Effektpigmenten, welche sich durch besonderen Glanz und winkelabhängige Farbeffekte (so genannter „Flop“) auszeichnen. Im Folgenden werden zunächst Metalleffektpigmente vorgestellt, im Anschluss sollen die Besonderheiten von Interferenzpigmenten sowie der State of the Art in diesem Gebiet diskutiert werden.

##### *Metalleffektpigmente*

Metalleffektpigmente bestehen aus Metallpartikeln, welche sich durch ihre Plättchenform in einem Lack parallel zueinander ausrichten, sodass sie gerichtete Reflexion von Licht zeigen und makroskopisch ähnlich wie ein großer Spiegel wirken. Wichtig für die Ausrichtung ist das Aspektverhältnis von Dicke und Durchmesser. Je dünner die Pigmente werden, desto eher neigen sie dazu, sich perfekt parallel anzuordnen.<sup>[3]</sup> Dies ist weiterhin erwünscht, da kleinere und feinere Pigmente zu einer verbesserten Deckkraft führen.<sup>[3]</sup> Um eine optimale gerichtete Reflexion zu erreichen, ist es wichtig, dass die Partikel möglichst homogen, gleichmäßig verteilt und defektfrei sind. Unebenheiten auf der Oberfläche würden zu diffuser Reflexion führen und den Glanz vermindern. Dieser tritt auf, da die Pigmente durch die gerichtete Reflexion sehr viel heller erscheinen, wenn der Betrachtungswinkel steil und gleich dem Bestrahlungswinkel ist. Kompletต์ vermeiden lässt sich diffuse Streuung allerdings nicht, da diese unweigerlich an den Pigmentkanten auftritt. Diese dominiert aus flacheren Winkeln, wodurch ein Lack mit Metalleffektpigmenten aus diesen dunkler erscheint. Diesen winkelabhängigen Wechsel aus heller und dunkler Erscheinung bezeichnet man als „Flop-Effekt“.<sup>[1,3]</sup>

Eine Unterscheidung in ihren Eigenschaften gibt es zwischen „Leafing“ und „Non-Leafing“ Pigmenten (Abbildung 12). Leafing-Pigmente sammeln sich an der Oberfläche des Films, wodurch sie eine nahezu ebene Fläche bilden und einen besonders hohen Glanz erzeugen. Gleichzeitig sind sie durch ihre Ansammlung am äußersten Rand des Films sehr anfällig gegen Beschädigungen durch Kratzen und Reibung. Um einen Leafing-Effekt zu erhalten, sollte das Bindemittel eine hohe Oberflächenspannung und wenig Wechselwirkungen mit dem Pigment besitzen. Ist dies nicht der Fall und die Partikel sind gut dispergierbar, so werden Non-Leafing-Pigmente erhalten. Diese sind gleichmäßig im Lack verteilt, woraus eine bessere Abriebfestigkeit resultiert. Zudem besteht die Möglichkeit, dem Film noch Buntpigmente beizumischen. Dadurch ist es möglich, die brillanten Eigenschaften von Metalleffektpigmenten mit den farbgebenden Eigenschaften von Absorptionpigmenten zu kombinieren. Nachteilig an Non-Leafing Pigmenten ist allerdings der stärkere Einfluss der Kanten einhergehend mit einer Verschlechterung der Glanzeigenschaften durch die Verteilung im Lack.<sup>[1,10,98,99]</sup>

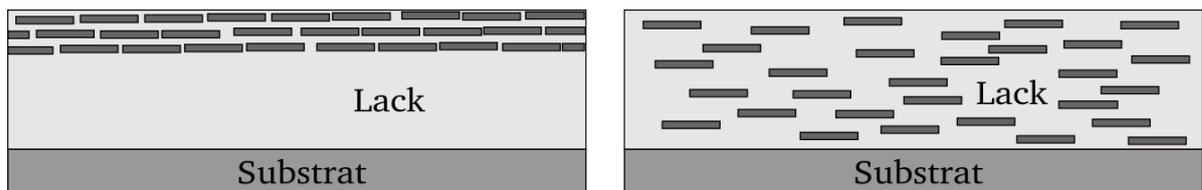


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Struktur von *Leafing* (links) und *Non-Leafing* (rechts) Pigmenten. Leafing bedeutet, dass sich die Partikel primär an der Lackoberfläche als homogener Film anordnen. Im Gegensatz dazu sind Non-Leafing Pigmente im ganzen Medium verteilt.

Metalleffektpigmente können aus Kupfer oder Kupfer/Zink-Legierungen bestehen, das verbreitetste Material für diese Anwendung ist aufgrund seines hohen Reflexionsvermögens aber Aluminium.<sup>[1,100]</sup> Das übliche Verfahren zur Herstellung von Aluminiumpigmenten ist der Hall-Prozess.<sup>[101]</sup> Dabei wird Aluminiumoxid mittels einer Düse versprüht, sodass ein feines Granulat entsteht. Um daraus die gewünschten Flakes zu bekommen, wird das Pulver in einer Kugelmühle in Anwesenheit eines Schmiermittels zermahlen. Auf der daraus resultierenden hohen Oberfläche bildet sich sofort eine native Oxidschicht, an welcher das Schmiermittel adsorbiert, so eine Schutzschicht bildet und Agglomeration verhindert. Die Prozessparameter können gezielt eingestellt werden, um bestimmte Partikelgrößen und -formen herzustellen. Die üblichen Formen sind der Cornflaketypp, welcher sehr rau und uneben ist, und für höherwertige Glanzeffekte der Silberdollar, der sich durch eine sehr glatte und homogene Oberfläche auszeichnet. Der Umfang dieser Pigmente beträgt in der Regel ca. 20  $\mu\text{m}$ , die Dicke 100-300 nm.<sup>[1,101-103]</sup> Zur Erzeugung besonders dünner Pigmente mit einer Dicke von nur ca. 20 nm (Abbildung 13) werden PVD-Verfahren (physikalische Gasphasenabscheidung) eingesetzt. Dabei wird das Aluminium im Vakuum in einer dünnen Schicht auf einen Polymerfilm gedampft. Anschließend wird das System in ein Lösemittel gegeben, in welchem es zur Abtrennung des Films kommt und sich feine Partikel bilden. Dadurch werden extrem dünne Pigmente mit außergewöhnlicher Deckkraft erhalten.<sup>[5,104]</sup>



Abbildung 13: Photographische Aufnahme (links) einer Paste mit durch physikalische Gasphasenabscheidung erhaltenen Aluminiumpigmenten der Marke Decomet® von Schlenk Metallic Pigments GmbH sowie REM-Aufnahme (rechts) der Pigmente nach Trocknung, welche hervorgerufen durch ihr hohes Aspektverhältnis intensive Agglomeration nach Trocknung zeigen.

## Interferenzpigmente

Die namensgebende Grundlage von Interferenzpigmenten ist das Phänomen der *Interferenz*. Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, kann Licht als elektromagnetische Welle angesehen werden. Als solche schwingt es in einer bestimmten Phase. Treffen phasenverschobene Wellen aufeinander, so kommt es zu konstruktiver Interferenz, wenn sie in Phase schwingen und sich ihre Maxima überlagern. Dadurch wird die Amplitude verstärkt und sie gewinnen massiv an Intensität. Schwingen sie direkt entgegengesetzt, so kommt es zur Auslöschung durch destruktive Interferenz, wie in Abbildung 14 gezeigt. <sup>[24,25,42]</sup>

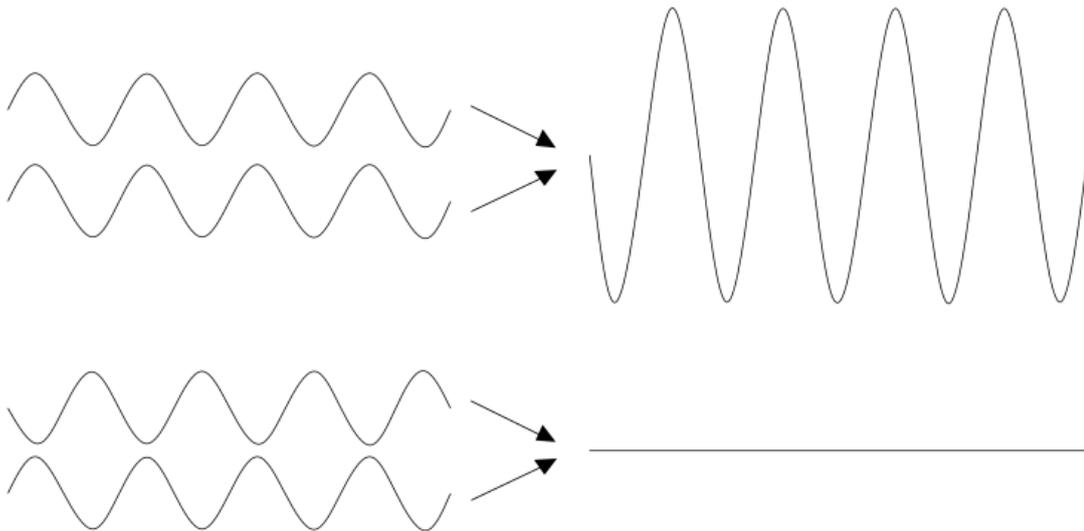


Abbildung 14: Darstellung konstruktiver (oben) und destruktiver (unten) Interferenz. Bei konstruktiver Interferenz schwingen die Wellen in Phase oder sind um ein ganzzahliges Vielfaches verschoben; daraus folgt eine Verstärkung der Amplituden. Bei der destruktiven Interferenz sind die Phasen um eine halbe Wellenlänge verschoben, sodass es zur Auslöschung kommt.

Diese Interferenzeffekte sind auch entscheidend für Analysen mittels Röntgenbeugung. Dabei macht man sich zunutze, dass der Netzebenenabstand im Kristall eines Festkörpers in der Größenordnung von Röntgenstrahlung liegt. Dadurch wirken diese wie Dünnschichten und die an benachbarten Netzebenen reflektierten Strahlen interferieren miteinander. Die Differenz der zurückgelegten Weglänge dieser Strahlen muss ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge der Röntgenstrahlung sein, damit es zu konstruktiver Interferenz kommt und sich diese nicht auslöschen, wie durch das Bragg-Gesetz beschrieben wird (Gleichung 21):

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (21)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  der Netzebenenabstand und  $\vartheta$  der Einfallswinkel. Daraus ergibt sich ein für jeden Kristall einzigartiges charakteristisches Streumuster, wodurch die Röntgenbeugung heutzutage für die Analytik von Festkörpern unverzichtbar geworden ist. <sup>[21]</sup>

Interferenzpigmente basieren auf einem schichtartigen Aufbau von Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindices (Abbildung 15). Dadurch wird an jeder Grenzfläche ein Teil des Lichtes reflektiert und ein weiterer Teil in die Schicht hinein gebrochen, wie im Folgenden anhand eines Beispiels eines total reflektierenden Substrates mit einer lichtdurchlässigen Beschichtung erläutert wird, deren Brechungsindex sich von dem der Umgebung unterscheidet. Der in die Schicht gebrochene Teil des Lichts wird am Substrat reflektiert und verlässt das Material wieder an der äußeren Grenzfläche. Dabei kommt es zu Interaktionen mit der Strahlung, die dort direkt

reflektiert wird, und somit zu den eben beschriebenen Interferenzen. Dadurch werden bestimmte Wellenlängen ausgelöscht, woraus eine Farbänderung der im Endeffekt in den Raum reflektierten Strahlung resultiert. Die dazugehörige Komplementärfarbe wird dabei in das Material hinein gestrahlt, wodurch hier auch der von den Metalleffektpigmenten bekannte Flop-Effekt auftritt. Dieser macht sich jetzt jedoch nicht nur in Hell-/Dunkel-Unterschieden bemerkbar; wird das Pigment im Glanzwinkel betrachtet, so wird die reflektierte Interferenzfarbe wahrgenommen, aus anderen Winkeln dominiert dagegen die in die Schicht gestreute Komplementärfarbe. Dadurch ergeben sich besonders gefragte koloristische Erscheinungsformen. Wie sich diese farbgebenden Effekte genau darstellen, kann über die Schichtparameter eingestellt werden. Bedeutend sind dabei die Brechungsindices der beteiligten Materialien sowie vor allem die Schichtdicke, von welcher der Gangunterschied der interferierenden Wellen direkt abhängig ist. Das farbgebende Verhalten hängt jedoch nicht nur von den Interferenzeffekten ab; auch das Absorptionsverhalten des Schichtmaterials hat einen großen Einfluss. Je nach Lage der Absorptionsmaxima können die entstehenden Farben durch die Körperfarbe des Materials selbst noch verstärkt oder auch ausgelöscht werden.<sup>[1,5,6,105]</sup> Werden statt total reflektierender metallischer Substrate transparente wie z.B. Mica verwendet, so kommt es auch zur Streuung von Licht durch die Pigmente hindurch, sodass die Strahlung erst am Untergrund reflektiert wird. Dadurch kommt diesem eine größere Bedeutung zu und es ist möglich, die Farbe zusätzlich durch Wahl eines total oder selektiv absorbierenden Untergrundlackes zu beeinflussen.<sup>[1]</sup> Zudem verursachen die transparenten Substrate Brechung an mehreren Pigmenten. So kann auch Licht gesehen werden, welches an im Lack tiefer liegenden Teilchen reflektiert wurde, sodass nicht der zuvor beobachtete intensiv metallische, sondern mehr ein aus der Tiefe kommender Perlglanz wahrnehmbar ist. Deshalb werden diese transparenten Pigmente auch als „Perlglanzpigmente“ bezeichnet.<sup>[1,5,106]</sup> Die Deckkraft ist bei transparenten Substraten naturgemäß geringer als bei Verwendung von beispielsweise solchen auf Aluminiumbasis.

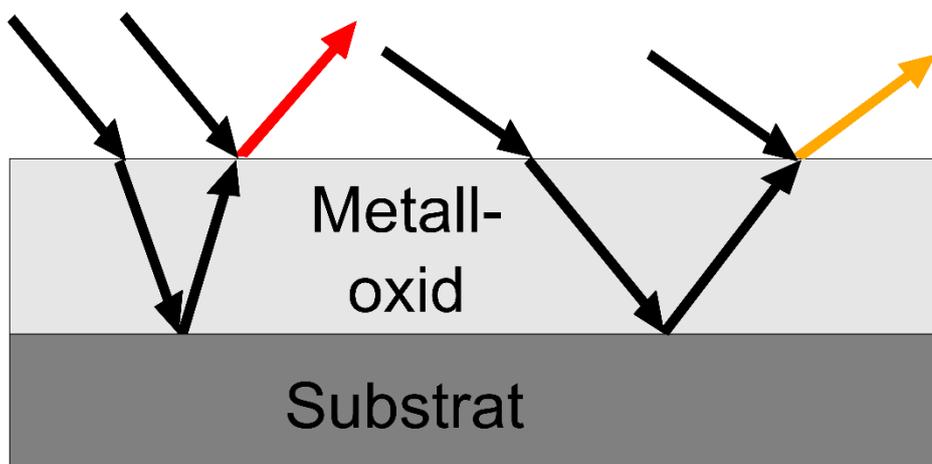


Abbildung 15: Darstellung der farbgebenden Brechungseffekte in Interferenzpigmenten, bestehend aus einem reflektierenden Aluminiumsubstrat mit einer Metalloxydbeschichtung. An der äußeren Grenzfläche eintreffendes Licht wird teilweise in die Schicht hinein gebrochen und am Substrat reflektiert. An der äußeren Grenzfläche kommt es zu Interaktion durch neu eintreffendes mit direkt reflektiertem Licht, sodass es zu Interferenzeffekten und damit einer Farbänderung kommt. Die Farbe hängt vom Gangunterschied der Strahlung ab und ändert sich mit dem Betrachtungswinkel.

Weit verbreitet sind auf metallischen Aluminiumsubstraten basierende und mit Metalloxiden, vor allem Eisenoxid, beschichtete Interferenzpigmente (Abbildung 16).<sup>[6,7,106,107]</sup> Diese werden vor allem für intensiv rot/goldene Pigmente verwendet, da das Eisenoxid selbst durch seine Absorption bereits rot erscheint. Dadurch besitzt es eine rote Körperfarbe und ein roter oder goldener Ton wird dadurch verstärkt, dass die blaue/cyane bei der Überlagerung der

Wellenlängen an der äußeren Grenzfläche ins Material zurück gestreute Komplementärfarbe von der Schicht absorbiert wird. Andererseits ist es dadurch aber auch unmöglich, intensiv blaue Pigmente basierend auf Eisenoxidbeschichtungen zu erhalten. Diese auf metallischen Substraten basierenden Pigmente zeichnen sich vor allem durch ihren intensiven Glanz aus.

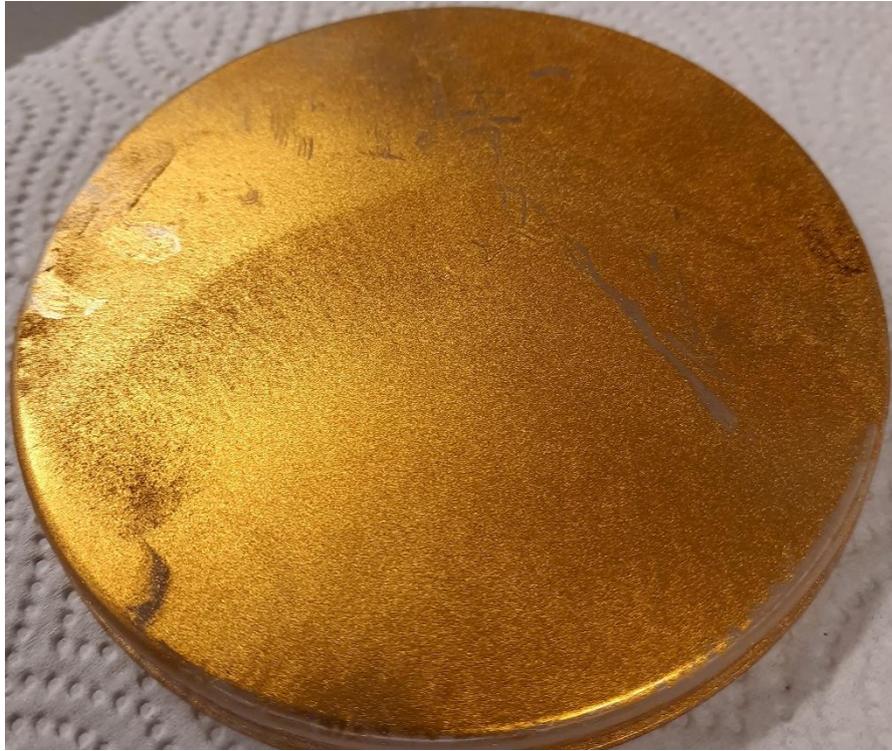
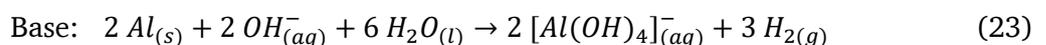
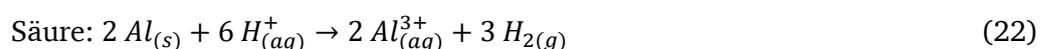


Abbildung 16: Fotografische Aufnahme von Effektpigmenten, welche durch Beschichtung von Aluminiumpigmenten mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schutzschicht und 80 nm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in einem Sol-Gel-Prozess erhalten wurden.

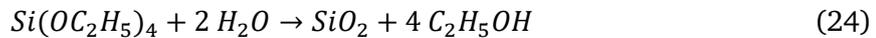
Die Synthese solcher Metalleffektpigmente mit dielektrischen Schichten basierend auf Hydrolyse ist bereits seit langem etabliert. Diese Reaktionen laufen grundsätzlich ähnlich wie die in Abschnitt 1.1.3 für Buntpigmente gezeigten ab. Als Vorläufer dienen Metallsalze wie Chloride, Sulfate oder Nitrate, die zusammen mit den grundlegenden Aluminiumpigmenten in wässriger Lösung vorgelegt werden. Alternativ kann der Vorläufer auch zugetropft werden. Um eine homogene Beschichtung zu erreichen, ist eine langsame kontinuierliche Zugabe von Wasser und Katalysator notwendig. Dies erfordert ein hohes Maß an Überwachung und Kontrolle der Reaktionsparameter. Weicht der pH-Wert nur gering vom erforderlichen ab, so kann es zum Beispiel zur Bildung anderer Eisen(hydroxid)oxidphasen als der gewünschten kommen. Bei diesem Verfahren kommt es zur Ausbildung einer Hydroxidschicht, welche durch Trocknen und Kalzinieren der Pigmente bei ca. 250-500 °C in die gewünschte Oxidschicht überführt wird.<sup>[6,7,106,107]</sup>

Ein großes Problem dieses Prozesses besteht darin, dass die Aluminiumkerne unter den Beschichtungsbedingungen nicht stabil sind und sich unter Bildung von Wasserstoff sowohl in starken Säuren als auch Basen nach Gleichung 22 bzw. 23 auflösen:<sup>[21]</sup>



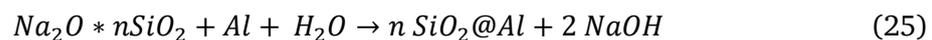
Um dies zu verhindern, ist es notwendig, vorher eine Schutzschicht aufzubringen. Diese wird in der Regel in Form einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht realisiert, welche mittels Sol-Gel-Verfahren ausgehend

von organischen Siliciumverbindungen, normalerweise Tetraethylorthosilikat (TEOS), gefällt wird; dieses Verfahren ist inspiriert vom Stöber-Prozess.<sup>[108]</sup> Dafür werden die Aluminiumpigmente in einem organischen Lösemittel unter Zugabe von Wasser und katalytischer Mengen an Säure oder Base dispergiert, der SiO<sub>2</sub>-Vorläufer zugegeben und erwärmt (ca. 75 °C)(Gleichung 24)<sup>[6,100,109–111]</sup>:



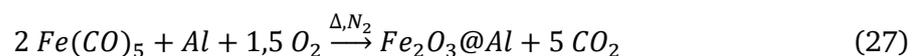
Der erste Schritt besteht dabei aus der Hydrolyse des Tetraethylorthosilikats, deren Geschwindigkeit mit abnehmender Anzahl der Ethoxygruppen zunimmt. Durch Kondensation der dabei entstehenden Hydroxyfunktionen kommt es je nach den vorhandenen Reaktionsbedingungen zur Bildung von Mikropartikeln oder auch Gelen durch Quervernetzung. Die häufig als Zwischenprodukt formulierte Orthokieselsäure tritt dabei nie auf, da der Kondensationsschritt schneller abläuft als die Hydrolyse.<sup>[100,108–111]</sup>

Ein alternatives Verfahren ist die Beschichtung ausgehend von Natronwasserglaslösung. Dieses kann bei neutralem pH-Wert hydrolysiert werden; da dabei kontinuierlich Natronlauge entsteht, ist eine ständige Neutralisation durch Zudosierung von Salzsäure notwendig (Gleichung 25 und 26)<sup>[107]</sup>:



Das so gebildete SiO<sub>2</sub> bildet eine Schutzschicht und schützt den Aluminiumkern im weiteren Prozess vor Angriffen. Alles in allem sind diese Verfahren nicht optimal. Zwar ist es möglich, zuverlässig homogene Beschichtungen mit guten koloristischen Eigenschaften zu erhalten, jedoch ist die Prozessführung durch die ständige Kontrolle der Reaktionsparameter sehr aufwändig. Zudem ist die protektive SiO<sub>2</sub>-Schicht nur aufgrund der Reaktionsparameter notwendig, erfüllt aber keinen wesentlichen koloristischen Zweck. Ganz im Gegenteil führt sie zu einer Verdickung der Pigmente und damit zu einer verschlechterten Deckkraft und höherem Materialaufwand, ganz zu schweigen von dem Aufwand für die Erstellung der Zwischenschicht selbst.<sup>[10–12]</sup>

Ein als Alternative zur Umgehung dieser Probleme entwickeltes Verfahren ist die Beschichtung mittels Wirbelschichtabscheidung (Abbildung 17). Bei diesem Prozess wird ein metallhaltiger Vorläufer verwendet, welcher sich stabil in die Gasphase überführen lässt. Dieser wird zusammen mit dem zu beschichtenden Pigment in einen Wirbelschichtreaktor zunächst unter Inertgas eingebracht, nach Bildung einer fluiden Phase auf 150-400 °C erhitzt und Sauerstoff oder Wasser als Oxidationsmittel zudosiert. Dadurch kommt es zum Zerfall des Vorläufers und der Bildung einer Oxidschicht auf dem Pigment, wie Gleichung 27 beispielhaft für die Bildung von Eisenoxid aus Eisenpentacarbonyl zeigt<sup>[112,113]</sup>:



Dieses Verfahren erlaubt es, kontrolliert über die Menge an zugegebenem Vorläufer gezielte Schichtdicken und damit Pigmenteigenschaften zu synthetisieren. Die im nasschemischen Verfahren nötige SiO<sub>2</sub>-Schicht entfällt, was für eine einfachere Prozessführung und weniger Materialaufwand sorgt. Unproblematisch ist aber auch die Wirbelschichtabscheidung nicht, da neben den hohen Prozesstemperaturen vor allem die Vorläufer kritisch zu sehen sind; Metallorganyle im Allgemeinen und speziell das in großem Maßstab verwendete Eisenpentacarbonyl besitzen

häufig eine hohe Reaktivität und sind toxikologisch bedenklich, was ihre Handhabung erschwert.<sup>[9,114,115]</sup>

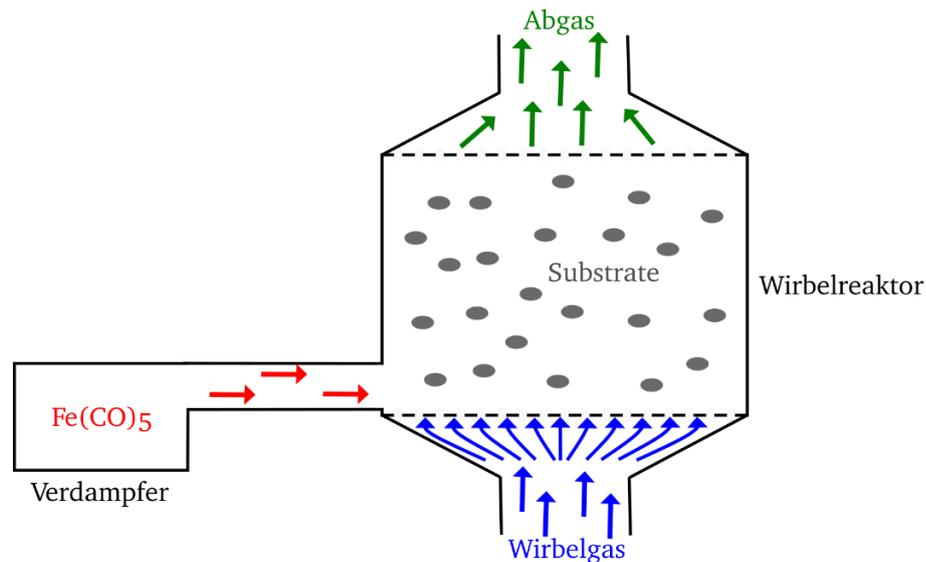


Abbildung 17: Schematische Illustration des Systems zur Beschichtung von Pigmenten im Wirbelschichtreaktor. Die Substrate werden im Reaktor mit Hilfe von Wirbelgas fluidisiert und auf 150-400 °C erhitzt. Eisenpentacarbonyl wird in einem Verdampfer in die Gasphase überführt, in den Reaktor geleitet und dort zersetzt, wodurch es zur Bildung einer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht auf den Pigmenten kommt. Dabei entstehendes  $\text{CO}_2$  wird als Abgas abgeleitet.<sup>[112]</sup>

Somit weisen alle zurzeit im Stand der Technik üblichen Verfahren zur Erzeugung homogener beschichteter Interferenzpigmente basierend auf Aluminiumsubstraten diverse Nachteile auf. Deshalb ist es das Ziel dieser Arbeit, unter Verwendung eines umweltfreundlichen, einfach zu handhabenden und zu synthetisierenden Eduktes ein alternatives Verfahren basierend auf thermischer Degradation in Lösung zu entwickeln. Die Prozessführung sollte dafür möglichst unkompliziert und leicht zu kontrollieren sein und die Problematiken der etablierten Ansätze vermeiden. Die Grundlagen des geplanten zugrunde liegenden Verfahrens sowie der verwendeten Vorläufer dafür werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

## 1.2. Chemische Lösungsabscheidung

Der Begriff chemische Lösungsabscheidung (Chemical Solution Deposition, CSD) fasst Verfahren zusammen, bei denen nasschemisch Vorläufer von Oxidschichten auf Substrate aufgebracht werden.<sup>[116,117]</sup> Die abzuscheidenden Oxide liegen dabei nicht schon in Lösung vor, sondern werden in situ durch chemische Reaktionen aus Vorläufern, meist Metallkomplexe, in Lösung und anschließender Kalzinierung gebildet. Eine typische Form von solchen Reaktionen sind Sol-Gel-Prozesse, häufig Hydrolysen, welche in der Pigmentindustrie, wie im vorigen Abschnitt gezeigt, weit verbreitet sind. Die Vorläufer sind hier Komplexe wie Alkoxide, Carboxylate oder auch einfache Salze, welche zunächst durch Hydrolyse zu Hydroxiden werden und anschließend weiter kondensieren, sodass es zur Ausbildung eines Sols, bestehend aus feinen kolloidal verteilten Partikeln, kommt. Diese kondensieren weiter und bilden schließlich ein Gel in Form eines anorganischen Netzwerkes umgeben vom Lösemittel (Abbildung 18). Dieses Vorgehen wird unter anderem eingesetzt für die Synthese von  $\text{SiO}_2$  aus Tetraethoxysilan<sup>[118]</sup>,  $\text{ZrO}_2$  aus Zirconiumtetrabutoxid<sup>[119]</sup>,  $\text{TiO}_2$  aus  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ <sup>[68]</sup> oder auch Eisenoxid aus Eisenethoxid.<sup>[120]</sup> Im Anschluss an die Gelbildung wird dieses getrocknet und kalziniert, um das gewünschte Oxid zu erhalten. Der Prozess kann über die Reaktionsparameter sehr gut kontrolliert werden; Säuren und Basen können als Katalysatoren dienen und die Reaktion beschleunigen, Komplexbildner

wie Acetylaceton und Diethanolamin dagegen können die Reaktionsstellen besetzen und so für eine Verlangsamung sorgen. Die Kinetik lässt sich auch über die Art des Vorläufers beeinflussen; so sind Komplexe mit langkettigen und sterisch anspruchsvollen Liganden in der Regel durch die Abschirmung des Metallzentrums weniger reaktiv als solche mit kleinen, kurzkettigen Liganden.<sup>[116,121–124]</sup>

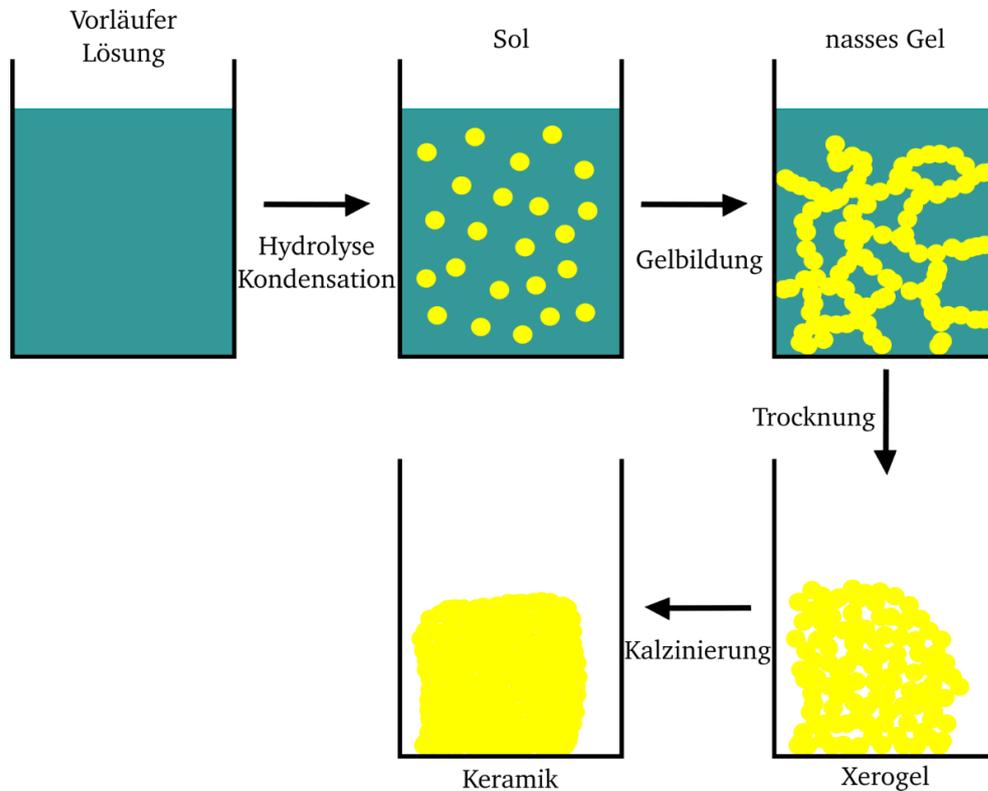


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses. Eine Vorläuferlösung wird durch Wasserzugabe zur Hydrolyse gebracht. Die entstehenden Hydroxyde kondensieren, wodurch es zur Bildung feiner Partikel und eines Sols kommt. Weitere Polykondensation führt zur Bildung eines Gels. Wird dieses getrocknet, kommt es durch das entfernte Lösemittel zu einem Schrumpfprozess unter weitestgehendem Verlust der Porosität und ein Xerogel entsteht. Durch Kalzinierung wird schließlich das gewünschte Oxid erhalten.<sup>[22,123]</sup>

Ein anderer Mechanismus der chemischen Lösungsabscheidung läuft über die thermische Zersetzung.<sup>[125]</sup> Im Gegensatz zu den in Sol-Gel-Synthesen eingesetzten, sind die bei dieser thermischen Reaktion verwendeten Vorläufer in Lösung weitestgehend stabil und lassen sich nicht einfach durch Wasserzugabe zersetzen, auch Säuren oder Basen als Katalysatoren werden in der Regel nicht verwendet. Dies vereinfacht das Reaktionssystem enorm, da lediglich Vorläufer, Lösemittel und Substrat beteiligt sind. Eine Herausforderung stellt das Finden eines Vorläufers dar, der sich bei in Lösung oft nur vergleichsweise moderaten zu erreichenden Temperaturen rückstandsfrei zersetzt. Gleichzeitig besteht die besondere Anforderung an das Lösemittel, dass sich dieses bei den gewählten Bedingungen nicht auch zersetzt. Diese Problematiken führen dazu, dass sich häufig noch organische Reste im synthetisierten Material befinden. Diese müssen durch gründliches Trocknen und Kalzinieren entfernt werden.<sup>[116,123,124]</sup>

Einen Spezialfall stellen Präkursoren dar, welche sich durch die Kombination von für die thermische Zersetzungsreaktion benötigtem Treibstoff und Oxidationsmittel in einer Verbindung auszeichnen, wodurch eine homogene Durchmischung sichergestellt wird. Daraus folgt beim Erwärmen eine stark exotherme Zersetzungsreaktion, wodurch die Oxidbildung schon bei moderatem Temperatureintrag von 200-300 °C stattfinden kann.<sup>[125]</sup> Dabei wird der gesamte

Vorläufer schlagartig umgesetzt, da die für die Degradation notwendige Energie durch die Reaktion selbst geliefert wird; der notwendige externe Energieeintrag wird also verringert (Abbildung 19)<sup>[126]</sup> Der als Treibstoff fungierende Teil besteht in der Regel aus Verbindungen wie Harnstoff, Glycin oder auch Acetylaceton, als Oxidationsmittel finden fast ausschließlich Formen von Nitraten Anwendung.<sup>[125,127,128]</sup> So ist es beispielsweise möglich, durch Erwärmung einer Mischung aus Aluminiumnitrat und Harnstoff auf 750 °C Aluminiumoxid zu erhalten, wofür normalerweise Temperaturen über 1000 °C benötigt werden.<sup>[129,130]</sup> Grundsätzlich gibt es kein thermodynamisch stabiles Oxid, welches durch dieses Verfahren nicht präparativ zugänglich wäre; über die Erzeugung von verschiedensten Produkten wie MgO, NiO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und vieler weiterer wurden bereits berichtet.<sup>[131–138]</sup>

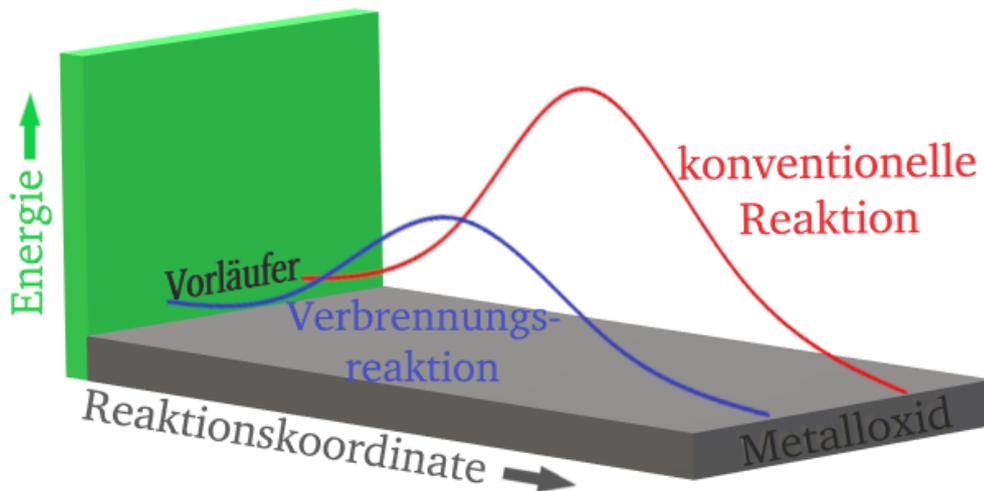


Abbildung 19: Energieprofil der Reaktion eines Vorläufers zu einem Metalloxid. Im Vergleich zu einer konventionellen Reaktion (rot) ist der Energiebeitrag bei der hier gewünschten thermischen Zersetzungsreaktion (blau) durch die Kombination von Treibstoff und Oxidationsmittel innerhalb des verwendeten Komplexes deutlich verringert.

Für viele Anwendungen ist es interessant, die so in Lösung erhaltenen Oxide nicht nur als Pulver, sondern als Film direkt auf einem Substrat erhalten zu können. Zu diesem Zweck haben sich mehrere Verfahren etabliert (Abbildung 20). Für die Herstellung besonders homogener Filme hat sich das Spin Coating bewährt. Dabei wird die Precursorlösung auf das Substrat getropft und dieses schnell rotieren gelassen. Durch die Fliehkräfte wird die Lösung nach außen gedrückt und verteilt sich auf der Oberfläche; das Lösemittel wird dabei vom Substrat geschleudert und der gewünschte Feststoff verbleibt als Film auf der Oberfläche. Die Schichtdicke kann über die Rotationsgeschwindigkeit und die Viskosität des verwendeten Lösemittels genau eingestellt werden. Dieser Prozess ist gut kontrollier- und reproduzierbar; problematisch ist jedoch, dass durch die Verfahrensführung viel Material verloren geht. Zudem ist die Substratgeometrie stark eingeschränkt, da dieses flach sein und eine homogene Oberfläche besitzen muss. Deshalb wird das Spin Coating vor allem für das Aufbringen dielektrischer Schichten unter anderem für Transistoren eingesetzt.<sup>[18,116,139–144]</sup>

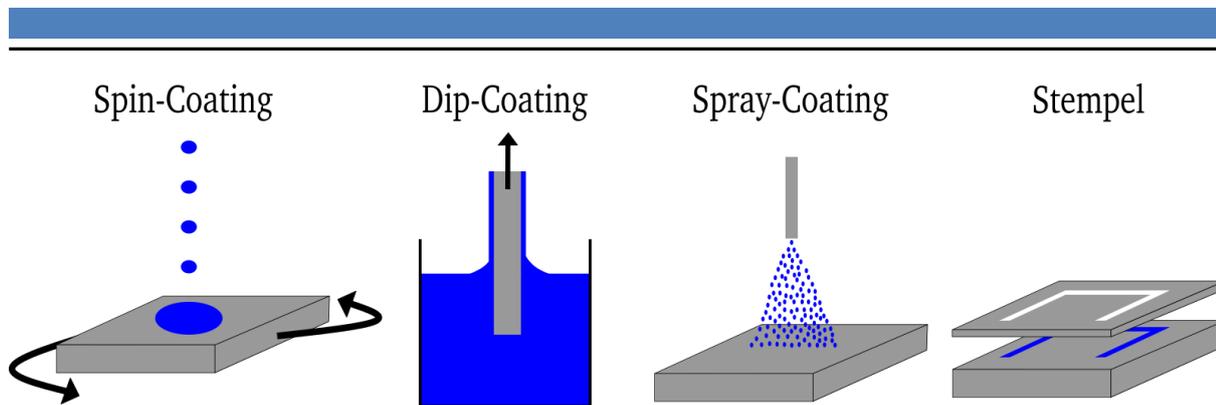


Abbildung 20: Schematische Übersicht über die verbreitetsten Methoden zur Beschichtung von Substraten mittels Spin-, Dip- oder Spray-Coating sowie der selektiv strukturierten Abscheidung mit Hilfe eines Stempels.<sup>[123]</sup>

Für komplexe Substratgeometrien bietet sich vor allem das Dip Coating an. Dabei wird das zu beschichtende Material in die Precursorlösung getaucht und langsam wieder herausgezogen, wobei die Lösung an der Oberfläche haften bleibt. Durch Wärmebehandlung kann das Lösemittel abgedampft und der Vorläufer in das gewünschte Oxid umgesetzt werden. Entscheidende Faktoren sind hier die Lösemiteleigenschaften wie Dichte und Viskosität sowie die Geschwindigkeit, mit der das Substrat in die Lösung getaucht und wieder herausgezogen wird. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass die Beschichtung nicht so homogen ist wie beim Spin Coating. Zudem besteht die Gefahr von Lufteinschlüssen, die die Schichtqualität negativ beeinflussen.<sup>[145,146]</sup> Eine weitere Möglichkeit für die Beschichtung komplexer Bauteile ist das Spray Coating. Dabei wird das zu beschichtende Substrat mit einem feinen Nebel besprüht. Die Tröpfchen setzen sich auf der Oberfläche ab und können analog zu den anderen Verfahren weiterverarbeitet werden. Ein entscheidender Faktor neben der Lösemittelviskosität ist hier die Beschaffenheit beziehungsweise Porengröße der Düse sowie der Sprühdruck, da über diese Parameter die Tröpfchengröße und damit die Schichtqualität eingestellt werden können.<sup>[147,148]</sup> Die Qualität und Kontrolle ist in der Regel besser als beim Dip Coating, dafür ist das Spray Coating aber auch teurer und apparativ aufwendiger. Deshalb ist es für jede Anwendung ratsam, eine Abwägung zwischen benötigter Qualität und apparativem Aufwand durchzuführen, um das jeweils optimale Verfahren auswählen zu können.<sup>[116]</sup> Zuletzt ist es auch möglich, mit Hilfe eines Stempels selektiv bestimmte Areale zu benetzen und die Schicht und die Oberfläche zu strukturieren.<sup>[149–152]</sup>

---

### 1.3. Harnstoffkomplexe der Metalle als Vorläuferverbindungen

Im Zuge dieser Arbeit sollen Metalloxidschichten mittels chemischer Lösungsabscheidung basierend auf thermischer Zersetzung von metallhaltigen Vorläuferkomplexen auf Aluminiumpigmenten abgeschieden werden. Ein entscheidender Faktor für diese Prozessentwicklung ist das Finden eines geeigneten Präkursors, welcher eine ganze Reihe von Anforderungen erfüllen muss. So muss er unter Normalbedingungen stabil und einfach zu handhaben sein, sich gleichzeitig aber durch thermische Behandlung bei möglichst moderaten Temperaturen zersetzen lassen. Für eine mögliche praktische industrielle Anwendung ist zudem wichtig, dass er kostengünstig ist und keine toxikologischen Bedenklichkeiten aufweist. Da die hier durchgeführte Entwicklung anwendungsgetrieben ist, wäre es zudem von Vorteil, wenn die Vorläufer möglichst einfach aufgebaut und synthetisierbar ist und seine Struktur sowie Eigenschaften größtenteils bereits bekannt sind. Geeignete Kandidaten, die diese Bedingungen grundsätzlich erfüllen, sind Harnstoffkomplexe. Harnstoff gilt generell als ungefährliche Chemikalie und wird auch in der Kosmetikindustrie unter anderem für Hautcremes vielfach eingesetzt.<sup>[153]</sup>

Harnstoffkomplexe bilden eine sehr vielfältige Verbindungsklasse und werden bereits seit einigen Jahrzehnten untersucht.<sup>[19]</sup> Es sind unter anderem Komplexe bekannt mit Alkalimetallen wie Lithium<sup>[154]</sup>, Erdalkalimetallen wie Magnesium<sup>[155]</sup> und Calcium<sup>[156]</sup>, vor allem aber mit Übergangsmetallen wie Mangan<sup>[157,158]</sup>, Platin<sup>[159]</sup>, Silber<sup>[160]</sup>, Palladium<sup>[161]</sup>, Chrom<sup>[162]</sup>, Cobalt<sup>[163]</sup>, Nickel<sup>[164]</sup> und Eisen<sup>[165]</sup>. Heller et al konnten sogar Komplexe mit Europium und Curium nachweisen, welche allerdings nicht sonderlich stabil sind.<sup>[166]</sup> Für die Synthese ist es in den allermeisten Fällen ausreichend, die entsprechenden Edukte (Metallsalz und Harnstoff) in stöchiometrischem Verhältnis in einem Lösemittel zu mischen, nach einer Zeit von wenigen Stunden oder auch einigen Tagen und gegebenenfalls etwas erhöhter Temperatur kann die Verbindung als Feststoff isoliert werden.<sup>[13,15,167]</sup>

Abbildung 21 zeigt exemplarisch die Struktur eines entsprechenden Cobaltharnstoffkomplexes. Das zentrale Metallion ist in einer oktaedrischen Koordinationssphäre von sechs Harnstoffliganden umgeben.<sup>[163]</sup> Diese sind über ihr Sauerstoffatom gebunden. In der Folge kommt es zu einer leichten Verformung der Liganden durch Abstoßung vom Metallzentrum; der O=C-N Winkel wird etwas größer und der gegenüberliegende N-C-N Winkel kleiner. Weitere Auswirkungen gibt es auf das Schwingungsverhalten und die Bindungslängen im koordinierten Harnstoff im Vergleich zum freien Molekül. Die Bildung der M-O-Bindung führt zu einer Störung der Resonanz, welche sich darin äußert, dass die Energie der C=O-Schwingung erniedrigt wird. Die C-N-Schwingung hingegen wird verstärkt und erhält einen größeren Doppelbindungscharakter.<sup>[168]</sup> Diese Art der Koordination ist für die allermeisten Harnstoffkomplexe typisch.<sup>[19]</sup> Daneben wurden allerdings auch bereits Komplexe beschrieben, in denen eine tetraedrische Koordination vorliegt<sup>[169]</sup>, und auch exotischere Spezies, in denen Harnstoff beispielsweise als bidentater Ligand fungiert.<sup>[170]</sup>

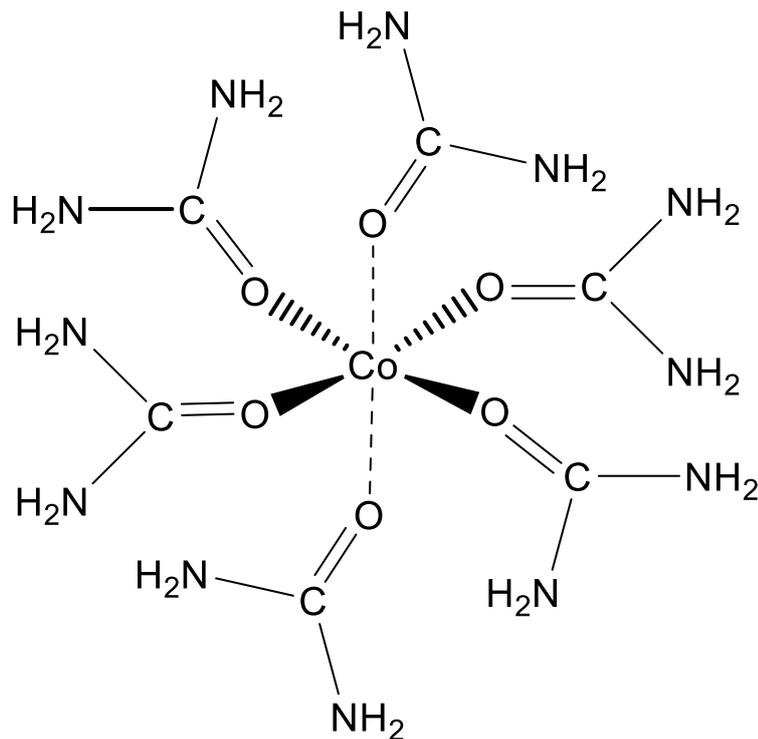


Abbildung 21: Strukturformel des Hexakis(urea)cobalt(II) Kations. Das zentrale Cobaltatom ist dabei oktaedrisch von sechs Harnstoffliganden koordiniert.<sup>[163]</sup>

Als Gegenionen in den Harnstoffkomplexen finden übliche Ionen wie  $I_3^{3-}$ <sup>[171]</sup>,  $BF_4^-$ <sup>[172]</sup>,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , oder  $ClO_4^-$ <sup>[173]</sup> Verwendung. Weit verbreitet und vor allem relevant für Anwendungen, in denen es auf die thermische Zersetzung ankommt, sind Nitratkomplexe.<sup>[14-16]</sup> Diese sind vor allem aufgrund der intrinsischen Kombination von Treibstoff und Oxidationsmittel für eine thermische Zersetzung in einem Material zur Synthese von Oxiden aus den entsprechenden Komplexen interessant.<sup>[18]</sup> Die bei dieser Reaktion frei werdende Energie senkt den nötigen externen Energieeintrag im Vergleich zu üblichen Oxidsyntheserouten deutlich.<sup>[125]</sup> Solche Prozesse sind unter anderem für die Bildung von Indium-, Gallium-, Zink-<sup>[18]</sup>, Eisen-<sup>[174]</sup> und Nickeloxiden<sup>[175]</sup> bekannt.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines neuartigen Beschichtungsverfahrens für die homogene Belegung von Aluminiumpigmenten mit Metalloxiden basierend auf thermischer Zersetzung von Vorläuferverbindungen in Lösung. Ausgangspunkt sind Metallkomplexe, welche im Folgenden zunächst in Bezug auf ihre erfolgreiche Synthese sowie ihr thermisches Verhalten charakterisiert werden. Konkret werden in dieser Arbeit Hexakis(urea)eisen(III)nitrat (FeUN), Hexakis(urea)eisen(III)chlorid (FeUCl), Tetrakis(urea)-kupfer(II)nitrat (CuUN), Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat (CoUN), Hexakis(urea)nickel(II)nitrat (NiUN), Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat (ZnUN) und Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat (ZnSCZ) untersucht. Im Anschluss werden die Reaktionsprodukte der thermischen Behandlung in Lösung sowie das Beschichtungsverhalten in Anwesenheit von Aluminiumpigmenten betrachtet. Schließlich werden die erhaltenen Spezialeffektpigmente im Hinblick auf ihre koloristischen Eigenschaften charakterisiert und eine Einschätzung ihrer Leistungsfähigkeit im Vergleich mit üblichen, kommerziell erhältlichen Materialien gegeben.

### 2.1. Charakterisierung der Vorläuferkomplexe

Als Vorläufer werden in dieser Arbeit Harnstoffkomplexe verwendet, da sie sowohl eine Metallquelle als auch Treibstoff und Oxidationsmittel für die Synthese durch thermische Degradation in einem Material vereinen (vgl. Kapitel 1.3).<sup>[18]</sup> Dies ermöglicht die Verwendung eines monomolekularen Präkursors, was für eine unkomplizierte Reaktionsführung und -kontrolle sorgt und somit auch eine Aufskalierung im potentiellen industriellen Maßstab mit vergleichsweise geringem Aufwand ermöglicht. Grundvoraussetzung dafür ist die Sicherstellung einer phasenreinen Synthese. Die hier verwendeten Koordinationsverbindungen sind literaturbekannt, weswegen an dieser Stelle nur auf die wichtigsten Charakteristika eingegangen wird.<sup>[16,18,163,164,169,176–182]</sup> Die Synthesen beruhen auf der Umsetzung der entsprechenden Edukte (Metallsalz und Harnstoff) in einem Lösemittel (Ethanol oder Butanol) (Abbildung 22).

Auf einem neuen alternativen Syntheseweg wurde ein Harnstoffkomplex in dieser Arbeit direkt ausgehend von elementarem Eisen durch Umsetzung mit Salpetersäure und anschließender Zugabe von Harnstoff in einer einstufigen Reaktion erhalten. Dieser Ansatz bietet das Potential, z.B. direkt auf recyceltes Eisen als Ausgangsmaterial zurückzugreifen und erschließt somit kostengünstige und umweltschonende Reststoffquellen. Die Reinheit der synthetisierten Verbindungen wurde mittels NMR, Elementaranalyse, IR und TG nachgewiesen. Die genauen Ergebnisse dieser Analysen sowie die expliziten Synthesebedingungen sind im Experimenterteil (vgl. Kapitel 3.3) aufgeführt.

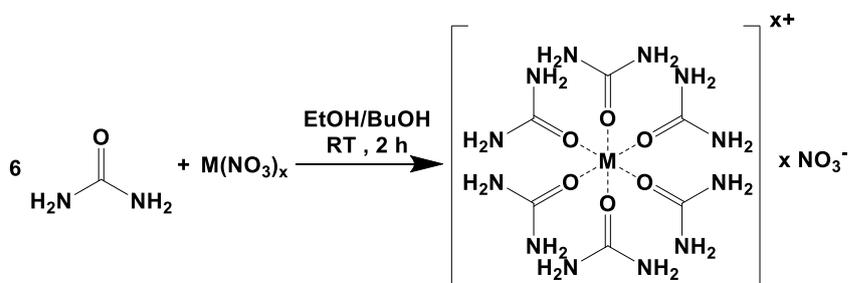


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Synthese eines Harnstoffkomplexes mit sechs Liganden. Beim verwendeten Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat sind die beiden axialen Harnstoffliganden durch Wasser ersetzt, beim Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat fehlen sie ganz.

### 2.1.1. Infrarotspektroskopische Charakterisierung

Die Infrarotspektroskopie ist durch die Messung charakteristischer Banden eine wichtige Methode zur Untersuchung vor allem organischer Verbindungen. Da auch die hier verwendeten Vorläufer charakteristische organische Banden zeigen, ist dies die Methode der Wahl, um die Zersetzung der Liganden während der thermischen Behandlung sowie gegebenenfalls die Bildung neuer Verbindungen zu untersuchen. Grundlegend dafür ist die Kenntnis der Spektren der verwendeten Koordinationsverbindungen unerlässlich (Abbildung 23).

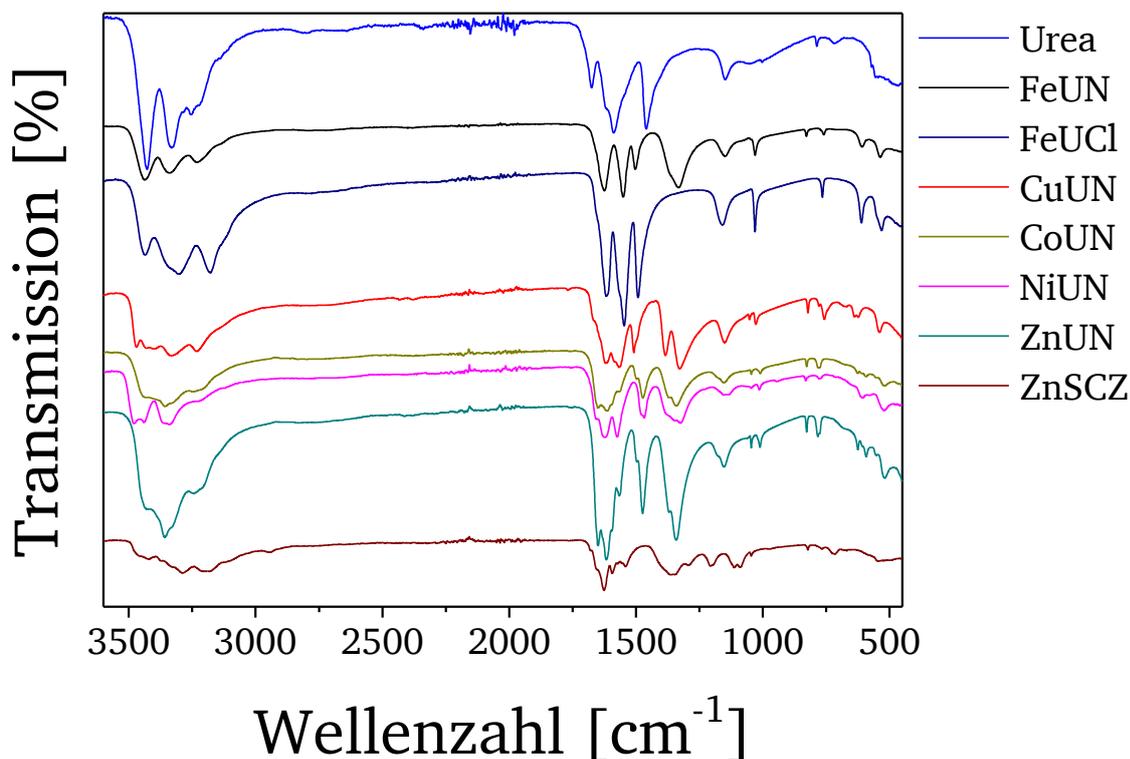


Abbildung 23: Infrarotspektren von unkoordiniertem Harnstoff (Urea, blau) sowie der verwendeten Vorläuferkomplexe Hexakis(urea)eisen(III)nitrat (FeUN, schwarz), Hexakis(urea)eisen(III)chlorid (FeUCl, violett), Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat (CuUN, rot), Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat (CoUN, beige), Hexakis(urea)nickel(II)nitrat (NiUN, magenta), Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat (ZnUN, cyan) und Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat (ZnSCZ, braun).

Die charakteristischen Harnstoffbanden sind auch eindeutig in den synthetisierten Komplexen identifizierbar. Auffällig ist jedoch vor allem die durch die Komplexbildung über das Sauerstoffatom hervorgerufene Verschiebung der C=O Valenzschwingung von 1675 cm<sup>-1</sup> in freiem Harnstoff zu 1610-1645 cm<sup>-1</sup> in den Koordinationsverbindungen. Im Gegenzug nimmt die Energie der CN-Valenzschwingung durch den steigenden Doppelbindungscharakter zu, so dass sich die Wellenzahl von 1458 cm<sup>-1</sup> vor der Koordination zu 1472-1510 cm<sup>-1</sup> erhöht. Dasselbe gilt für den Zinksemicarbazidkomplex, welcher als bidentater Ligand über eine Amino- und die Carbonylgruppe gebunden ist, sodass sich die Lagen der Schwingungen im Vergleich zu freiem Semicarbazid erniedrigen, während sich die Energie der CN-Valenzschwingung erhöht. Des Weiteren ist in jedem der Nitratkomplexe eine NO-Valenzschwingung um 1330 cm<sup>-1</sup> zu beobachten; beim Eisenchloridkomplex fehlt diese. Der Zinkharnstoffnitratkomplex zeigt OH-Biegeschwingungen bei 1614 cm<sup>-1</sup>, hervorgerufen durch die koordinierten Wasserliganden. Alles in allem entsprechen die Spektren den aus der Literatur erwarteten und zeigen charakteristische Banden, die eine Einschätzung der Zersetzung nach der thermischen Behandlung erlauben. [15,19,168,176,179,182]

## 2.1.2. Thermogravimetrische Charakterisierung

Für die Kontrolle des Beschichtungsprozesses ist die Kenntnis des thermischen Zersetzungsverhaltens unerlässlich. Aus diesem Grund wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt, um Informationen über die Bildung möglicher Zwischenprodukte und kritische Temperaturen zu erlangen sowie die Reinheit der synthetisierten Komplexe über die keramische Ausbeute zu kontrollieren.

### *Hexakis(urea)eisen(III)nitrat und -chlorid*

Die thermische Degradation von Hexakis(urea)eisen(III)nitrat (FeUN) wurde in der Literatur bereits beschrieben<sup>[14,176]</sup>, weshalb hier nur in Kürze darauf eingegangen wird. So wurde gefunden, dass die Reaktion bei 170 °C mit einem Masseverlust von 75 % beginnt, welche auf die Abspaltung des überwiegenden Anteils an Harnstoff und Nitrat in Verbindung gebracht werden kann. Dabei kommt es zu Bildung von Eisenoxyhydroxid, welches sich in einem zweiten Zersetzungsschritt von 200-250 °C unter Abspaltung von Wasser und der restlichen organischen Bestandteile zu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zersetzt.<sup>[176]</sup> Die hier durchgeführten Untersuchungen bestätigen diesen Mechanismus (Abbildung 24).

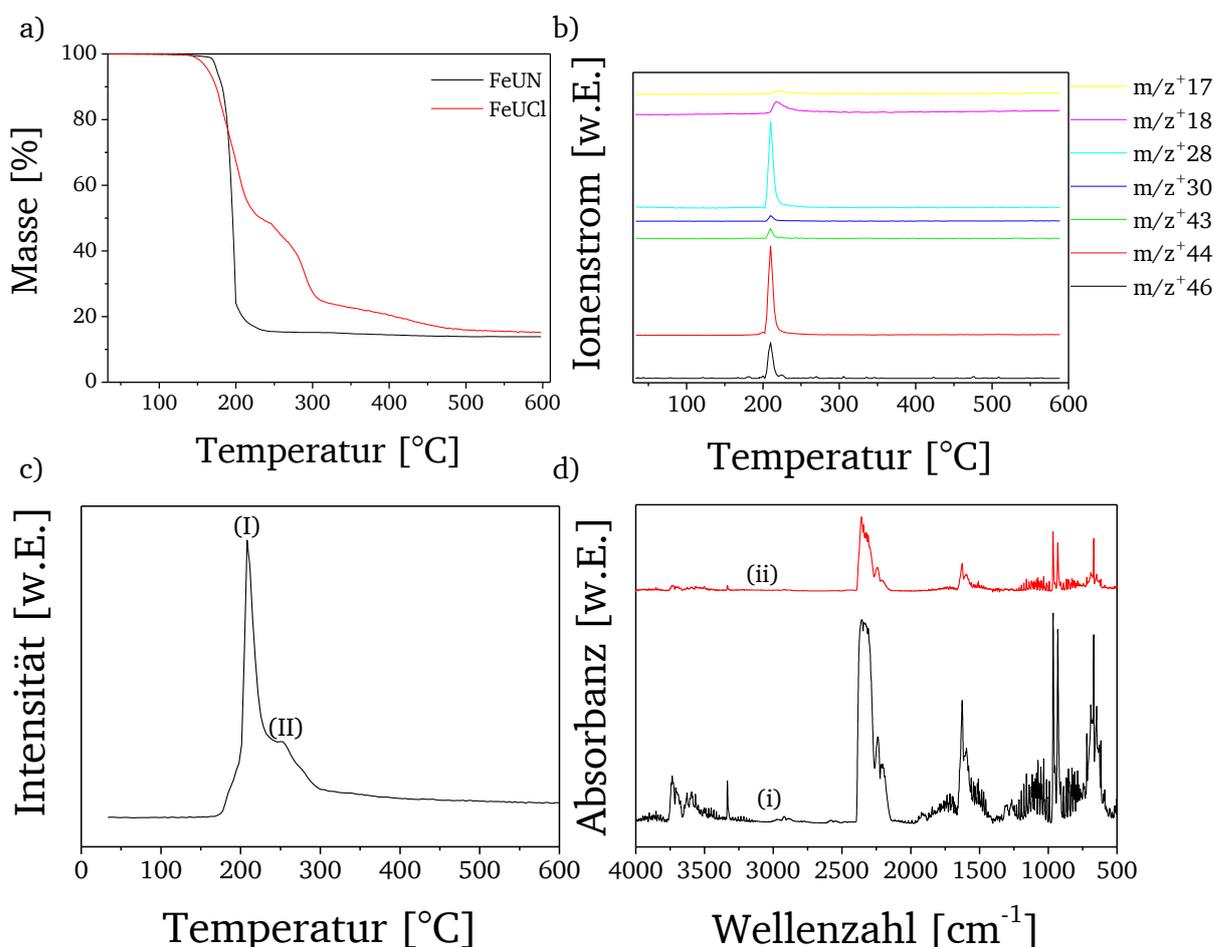


Abbildung 24: Thermogravimetrische Untersuchungen (a) von FeUN (schwarz) und FeUCl (rot) unter Sauerstoffatmosphäre. Gezeigt sind zudem die Ionenströme der detektierten Fragmente der FeUN-Zersetzung (b); die Intensität von  $m/z=43$  multipliziert mit 10 und von  $m/z=46$  mal 100 für bessere Klarheit; sowie die entsprechenden Gram-Schmidt-Intensitäten (c) und die an den Maxima gemessenen IR-Signale (d).

Neben der TG-Messung, welche dieselben Masseverluste in denselben Temperaturregionen zeigt, bestätigen die erhaltenen Gram-Schmidt-Intensitäten den zweistufigen Prozess (Abbildung 24c). Die an den Maxima detektierten Signale deuten auf die Freisetzung von Isocyan-säure (2283, 2252, 3535  $\text{cm}^{-1}$ ), Stickstoffmonoxid (2243 und 2212  $\text{cm}^{-1}$ ), Kohlenstoffdioxid (2358, 2327, 668  $\text{cm}^{-1}$ ) und Ammoniak (3331, 1625, 966, 930  $\text{cm}^{-1}$ ) hin, welche typisch für die Zersetzung von Harnstoffnitrat sind (Abbildung 24d).<sup>[183]</sup> Selbiges gilt für die gemessenen Mas-senspektren während der thermischen Degradation, welche die Bildung der Fragmente Ammo-niak ( $m/z^+$  17), Wasser ( $m/z^+$  18), Kohlenstoffmonoxid/Stickstoff ( $m/z^+$  28), Stickstoffmono-oxid ( $m/z^+$  30), Isocyan-säure ( $m/z^+$  43), Kohlenstoffdioxid ( $m/z^+$  44) und Stickstoffdioxid ( $m/z^+$  46) bestätigt (Abbildung 24b). Das leicht verschobene Signal für Wasser bestätigt dabei die Bildung von Eisenoxyhydroxid im ersten Schritt und erst verzögerte Dehydratisierung in der zweiten Stufe.

Zur Untersuchung des Einflusses des Gegenions auf das thermische Verhalten wurde ein dem Harnstoffnitrat analoger Harnstoffchloridkomplex synthetisiert. Bei der thermogravimetrischen Untersuchung (Abbildung 24a) wird deutlich, dass dem Gegenion eine zentrale Rolle zukommt. Statt des schlagartigen Zersetzungsprozesses um 200 °C, wie er für den Nitratkomplex beobach-tet wurde, zeigt der Chloridkomplex eine mehrstufige Reaktion. Beginnend bei 140 °C bis 230 °C gibt es einen Masseverlust von 50 %, direkt anschließend bis 310 °C von weiteren 25 % und schließlich einen weiteren konstanten Abfall um 10 % bis 500 °C. Somit verdoppelt sich die benötigte Temperatur zur vollständigen Zersetzung von 250 °C beim Nitratkomplex auf 500 °C im Chloridkomplex. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Kombination von Harn-stoff (Treibstoff) mit Nitrat (Oxidationsmittel), was die Möglichkeit einer thermischen Zerset-zungsreaktion eröffnet und somit den für die Oxidbildung notwendigen externen Energiebei-trag deutlich senkt (vgl. Kapitel 1.3). Somit ist aufgrund des beobachteten thermischen Verhal- tens davon auszugehen, dass ein Austausch des Gegenions gravierende Folgen hat und der Nit-ratkomplex aufgrund der rapiden Zersetzung deutlich besser für eine möglichst rückstandsfreie Degradation des Vorläufers geeignet sein sollte. Für die Beschichtung von Substraten kann die-ses Verhalten allerdings auch negativ sein, da die große, bei der thermischen Degradation frei-werdende Energie auch für eine sehr schnelle Reaktion und damit schwierige Kontrolle der Nukleation im späteren Prozess sorgen könnte. Um diese Kontrolle trotzdem zu gewährleisten und die Bildung homogener Beschichtungen zu erreichen, sollte die während der Beschichtung der Aluminiumbasispigmente verwendete Temperatur daher unter der hier ermittelten kriti-schen Temperatur von 170 °C bleiben.

#### *Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat*

Die thermische Zersetzung von Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat (CuUN) wurde in der Literatur noch nicht untersucht. Die Degradation von CuUN läuft in drei Schritten ab (Abbildung 25). Beginnend bei 115 °C bis 160 °C gibt es einen ersten Masseverlust von 4 %, im Anschluss bis 300 °C einen schlagartigen Abfall um 64 %. Im letzten Schritt bis 415 °C gehen weitere 14 % verloren. Die im Massenspektrometer detektierten Fragmente sind Ammoniak ( $m/z^+$  17), Was-ser ( $m/z^+$  18), Kohlenstoffmonoxid/Stickstoff ( $m/z^+$  28), Stickstoffmonoxid ( $m/z^+$  30), Iso-cyan-säure ( $m/z^+$  43), Kohlenstoffdioxid ( $m/z^+$  44) und Stickstoffdioxid ( $m/z^+$  46), welche für den Zerfall von Harnstoffnitrat typisch sind (Abbildung 25b).<sup>[183]</sup> Die gemessene Gram-Schmidt-Kurve besitzt fünf Maxima (Abbildung 25c). Das dem ersten Maximum zuzuordnende IR-Spektrum zeigt die Entwicklung von Isocyan-säure ( $\text{HNCO} = 2283$  and  $2252 \text{ cm}^{-1}$ ), was auf die langsam beginnende Degradation von Harnstoff hindeutet. An den weiteren Maxima kön-nen ebenfalls Isocyan-säure (2283, 2252, 3535  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie die Gase Stickstoffmonoxid (2243

und  $2212\text{ cm}^{-1}$ ), Kohlenstoffdioxid ( $2358, 2327, 668\text{ cm}^{-1}$ ) und Ammoniak ( $3331, 1625, 966, 930\text{ cm}^{-1}$ ) detektiert werden. Diese Signale sind für Harnstoffnitrat zu erwarten<sup>[183]</sup> und lassen den Schluss zu, dass es in jedem der beobachteten Schritte zur Zersetzung von Harnstoffnitrat oder aber daraus entstandenen organischen Reaktionsprodukten kommt. Weiterhin kann in den IR-Spektren eine Bande bei  $1599\text{ cm}^{-1}$  keinem Gas eindeutig zugeordnet werden, stammt aber vermutlich aus einer aus Harnstoff gebildeten Carboxylverbindung. Dies erscheint plausibel, da diese Bande nur bei den Maxima iii und v auftritt, also jeweils im späteren Teil der beiden größeren Masseverluste, wenn bereits eine Reaktion des Harnstoffes stattgefunden hat. Bei  $1363\text{ cm}^{-1}$  ist zudem ein Signal zu erkennen, welches von einem NO enthaltenden Fragment stammen kann.

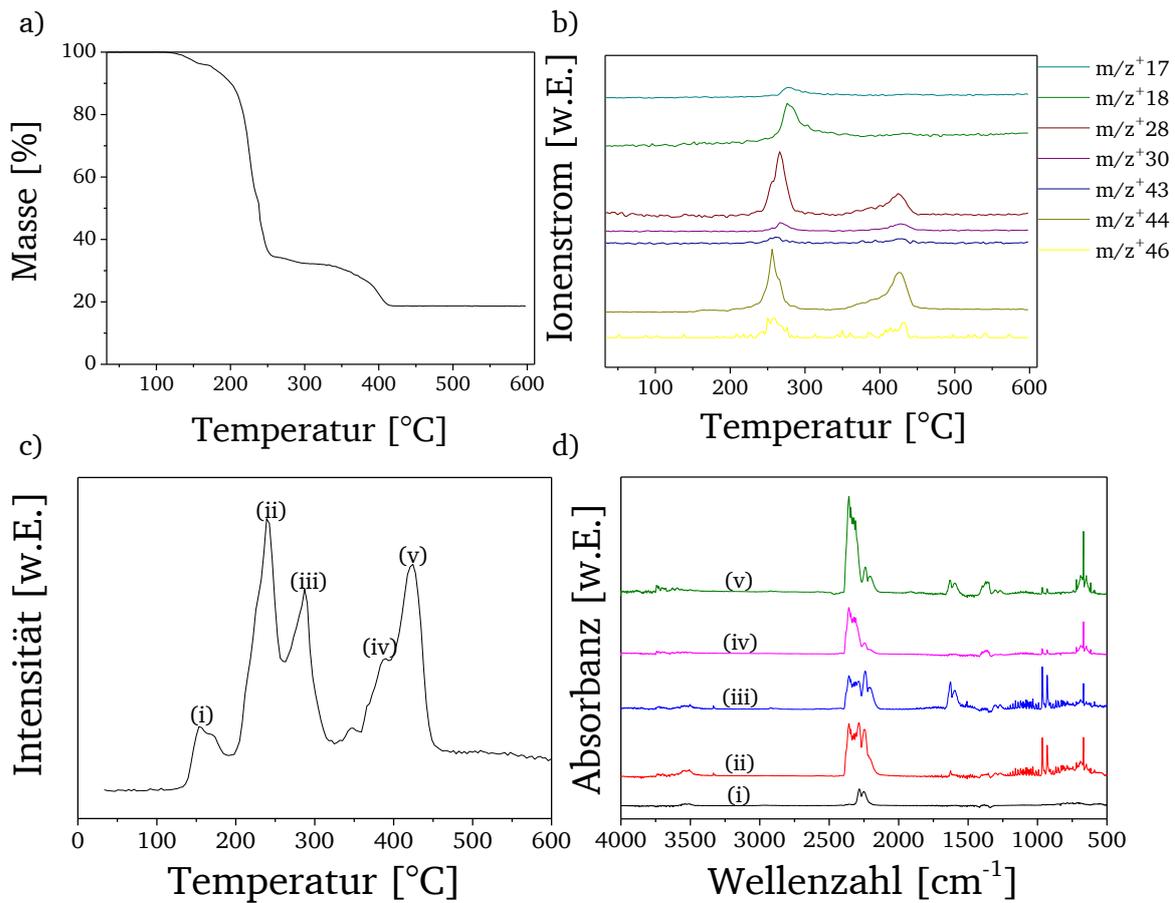


Abbildung 25: Thermogravimetrische Untersuchungen von CuUN unter Sauerstoffatmosphäre (a). Gezeigt sind zudem die Ionenströme der detektierten Fragmente der CuUN-Zersetzung (b); die Intensität von  $m/z^+=43$  multipliziert mit 10 und von  $m/z^+=46$  mal 100 für bessere Klarheit; sowie die entsprechenden Gram-Schmidt-Intensitäten (c) und die an den Maxima gemessenen IR-Signale (d).

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass die thermische Degradation von CuUN um  $140\text{ °C}$  mit langsamer Zersetzung der Harnstoffliganden beginnt. Um  $226\text{ °C}$  erreicht der Umwandlungsprozess seinen Höhepunkt und der Großteil der Liganden und Gegenionen wird abgespalten. Übrig bleibt dabei vermutlich ein Komposit aus Kupferoxid und vergleichsweise stabilen organischen Resten. Diese zersetzen sich erst um  $400\text{ °C}$ . Die dazugehörigen an den Gram-Schmidt-Maxima gemessenen IR-Spektren iv und v zeigen eine weitgehend ähnliche Form wie die Maxima ii und iii im vorigen Zersetzungsschritt (Abbildung 25c, d). Dies spricht dafür, dass es sich bei den erst bei  $400\text{ °C}$  zerfallenden Verbindungen um zuvor aus Harnstoff gebildete Polymere handelt. Es ist bekannt, dass bei der Zersetzung von Harnstoff(nitrat)

Isocyan Säure gebildet wird, welche wiederum mit noch intaktem Harnstoff zu Biuret reagiert. Dieses geht mit weiterer Isocyan Säure Polymerisationsreaktionen ein, bei denen unter anderem auch Triazine wie Ammelid, Ammelin, Cyanursäure und Melamin gebildet werden.<sup>[183–185]</sup> Diese benötigen zum vollständigen thermischen Abbau Temperaturen über 400 °C.

*Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat, Hexakis(urea)nickel(II)nitrat, Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat und Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat*

Zur Evaluierung ihrer thermischen Eigenschaften werden die weiteren in dieser Arbeit verwendeten Vorläufer Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat (CoUN), Hexakis(urea)nickel(II)nitrat (NiUN), Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat (ZnUN) und Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat (ZnSCZ) thermogravimetrisch untersucht (Abbildung 26).

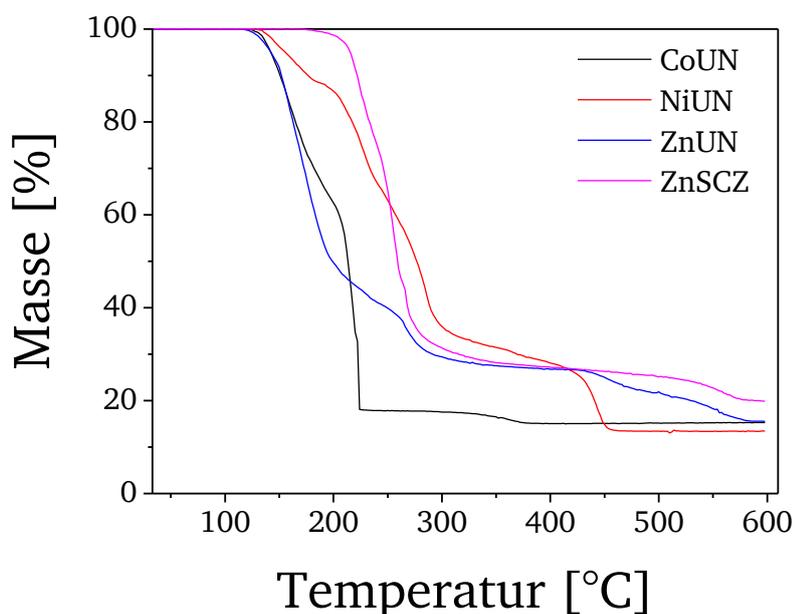


Abbildung 26: Thermogravimetrische Messungen von Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat (schwarz), Hexakis(urea)nickel(II)nitrat (rot), Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat (blau) und Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat (magenta).

Der Zerfallsprozess von CoUN beginnt bei 130 °C mit einem Masseverlust von 37 % bis 200 °C, direkt anschließend daran gibt es einen weiteren Verlust von 45 % bis 224 °C. Das dabei gebildete Produkt bleibt bis 320 °C stabil, wo es einen letzten kleinen Abfall von 3 % bis 375 °C gibt, bis Massekonstanz bei 15.27 % erreicht wird. Der Komplex zersetzt sich also größtenteils um 200 °C, ähnlich, wie es bei FeUN der Fall war. Im Gegensatz zum Eisenkomplex beginnt der Zerfall der Liganden bei CoUN allerdings etwas langsamer und läuft nicht ganz so schlagartig ab. Diese etwas langsam beginnende Zersetzung könnte der Grund für den kleinen Masseverlust um 350 °C sein, da durch die nicht explosive Reaktion mehr Zeit für Polymerisationsreaktionen des Harnstoffs und damit für die Bildung thermisch stabilerer organischer Verbindungen bleibt. Zu erwähnen ist an dieser Stelle noch, dass die thermische Zersetzung von CoUN in der Literatur bereits detailliert beschrieben wurde.<sup>[16]</sup> Dort wird ein Mechanismus beschrieben, bei dem zunächst zwei Harnstoffliganden von der inneren in die äußere Koordinationssphäre wandern und im ersten Schritt zersetzt werden. Daraufhin bildet sich bis 230 °C ein Dimer  $[\text{Co}(\text{biuret})(\text{NCO})_2]_2(\text{NO}_3)_2$ , welches bei 250 °C zu einem Oxyhydroxidnitrat weiterreagiert und schließlich bei 400 °C zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oxidiert wird.<sup>[16]</sup> Dieser Mechanismus konnte anhand der hier durchgeführten thermogravimetrischen Messung nicht bestätigt werden; hier lief der Zerfall deutlich schneller ab als in der Literatur beschrieben. Ein Grund dafür könnte in der zur

---

Messung verwendeten Heizrate liegen, die dort bei 2 K/min lag, hier wurde mit 2.5 K/min gemessen. Durch die schnellere Heizrate könnte die Reaktion insgesamt beschleunigt worden sein.

Der Zerfall von NiUN beginnt bei 133 °C. Bis 185 °C kommt es zu einem Masseverlust von 12 %, daraufhin werden bis 237 °C 20 % und weiter bis 316 °C 45 % Abnahme gemessen. Bis 411 °C kommt es zu einer konstanten Verringerung um 6 % und im letzten Schritt werden bis 456 °C 14 % abgespalten. Die Form der gemessenen thermogravimetrischen Kurve ist dabei sehr ähnlich der für CuUN gemessenen. Damit ist auch hier davon auszugehen, dass es bei 133 °C zu einer langsam beginnenden Degradation der Harnstoffliganden kommt, welche von 185 °C bis 316 °C deutlich zunimmt, wenn auch nicht ganz so schlagartig wie beim Kupferkomplex. Die dabei gebildeten thermisch stabileren organischen Triazine und Harnstoffpolymere oxidieren dann erst bei Temperaturen jenseits von 400 °C.<sup>[183–185]</sup> Bei der thermischen Behandlung von ZnUN kommt es von 120-215 °C direkt zu einem sprunghaften Masseverlust von 55 %. Bis 256 °C gibt es einen kleinen konstanten Abfall um 7 % und bis 299 °C um weitere 9 %. Im weiteren Verlauf gehen bis 425 °C 3 % verloren, bevor es bis 586 °C zu einer weiteren Abnahme um 11 % kommt. Der Zerfall unterscheidet sich hier insofern deutlich von dem der anderen Komplexe, als es direkt bei 120 °C zu einer schlagartigen Zersetzung kommt. Dies ist auf die vorhandenen Wasserliganden zurückzuführen, welche direkt zur Hydrolyse von Harnstoff führen.<sup>[14,185]</sup> Dabei wird jedoch nicht sämtlicher Harnstoff hydrolysiert, da es im Komplex einen stöchiometrischen Wassermangel gibt. Dies erklärt, warum die Form der weiteren Zersetzung ab 215 °C wieder sehr ähnlich der der anderen untersuchten Harnstoffkomplexe ist. Zunächst gibt es durch beginnende Degradation des restlichen Harnstoffes einen konstanten und von ca. 250-300 °C einen sprunghaften Masseverlust, wie er auch bei den anderen Koordinationsverbindungen zu beobachten war. Dabei werden auch hier temperaturstabile Triazine gebildet, welche erst bei höheren Temperaturen komplett zerfallen.<sup>[183–185]</sup> Um einen Rückschluss auf den Einfluss der Art des Liganden auf das thermische Verhalten ziehen zu können, wurde ein Zinkkomplex mit Semicarbazid als Harnstoffderivat als Ligand synthetisiert und untersucht. Die thermische Reaktion beginnt bei 170 °C mit einem deutlichen Masseverlust von 70 % bis 300 °C. Bis 380 °C werden weitere 3 % abgegeben und in einem letzten Schritt von 470-575 °C 17 % abgespalten. Dies spricht für denselben zugrunde liegenden Mechanismus wie bei den Harnstoffkomplexen; zunächst kommt es zu einer Abspaltung und Zersetzung der Liganden, welche dabei thermisch stabile organische Reste bilden, die erst in einem zweiten Schritt bei hohen Temperaturen oxidiert werden. Ein auffälliger Unterschied ist jedoch, dass die Dekomposition des Semicarbazidkomplexes erst bei höheren Temperaturen als die der Harnstoffkomplexe beginnt. Zwar ist Semicarbazid dem Harnstoff als Derivat sehr ähnlich und zeigt hier auch eine schlagartige Zersetzung, die explosive Wirkung in der thermischen Zersetzungsreaktion scheint jedoch anhand der thermogravimetrischen Daten mit Harnstoff als Treibstoff früher einzusetzen. Damit kann jetzt bereits die Hypothese aufgestellt werden, dass die Harnstoffkomplexe für die möglichst rückstandsfreie lösungsbasierte thermische Degradation zum Zwecke der Beschichtung von Aluminiumbasispigmenten mit möglichst reinen Oxiden besser geeignet sind.

## 2.2. Untersuchung der Degradation der Vorläuferkomplexe in Lösung

Wie die thermogravimetrischen Untersuchungen ergeben haben (vgl. Kapitel 2.1.2), zeigen alle untersuchten Komplexe eine mehr oder weniger spontane Zersetzung bei einer Temperatur von ca. 200 °C. Aus diesem Grund wird für die Beschichtungsprozesse eine Temperatur deutlich unter 200 °C gewählt. Zudem sollte in einem Lösemittel gearbeitet werden, in dem möglichst alle verwendeten Komplexe löslich sind, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Ein Lösemittel, welches diese Vorgaben erfüllt, ist 1-Methoxy-2-propanol. Die Prozess Temperatur ist durch Wahl dieses Lösungsmittels auf den Siedepunkt 120 °C begrenzt. Alle Vorläufer werden darin für zwei Stunden behandelt. Im Folgenden werden die daraus erhaltenen Reaktionsprodukte analysiert, da aufgrund der niedrigen Temperatur nicht davon auszugehen ist, dass es zu einer vollständigen Umwandlung der Präkursoren in die gewünschten Oxide kommt.

### 2.2.1. Thermische Degradation von Hexakis(urea)eisen(III)nitrat

Obwohl FeUN an Luft bei ca. 200 °C zerfällt, kann durch Refluxieren einer den Komplex enthaltenden Methoxypropanollösung bereits nach zwei Stunden bei 120 °C ein Präzipitat herrührend aus einer Zersetzungsreaktion von FeUN mit dem Lösemittel ( $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-MP}$ ) erhalten werden. Um die Natur der organischen Reste zu bestimmen, kann ein Infrarotspektrum des gefällten Produktes herangezogen werden (Abbildung 27).

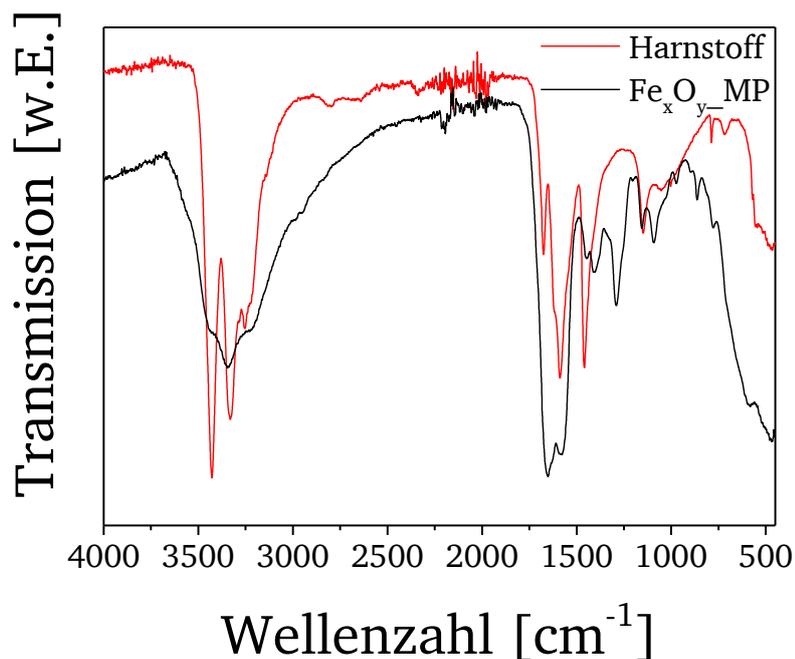


Abbildung 27: Gemessenes Infrarotspektren des erhaltenen Feststoffes aus der thermischen Behandlung von FeUN in 1-Methoxy-2-propanol ( $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-MP}$ , schwarz) im Vergleich mit reinem Harnstoff (rot).

Im gemessenen Infrarotspektrum sind deutliche Anzeichen organischer Reste zu sehen, was die angenommene unvollständige Zersetzung bestätigt. Die Banden bei 3436, 3341, 3220, 1660, 1583, 1450, 1151 und 782  $\text{cm}^{-1}$  sind typisch für Harnstoff, was auf unzersetzten Ligand in der Probe hindeutet. Die für die Harnstoffkomplexe typische Verschiebung der CO- und CN-Banden ist jedoch nicht mehr zu beobachten (vgl. Kapitel 2.1.1). Somit ist davon auszugehen, dass der Komplex sich grundsätzlich zersetzt hat und keine Koordination mehr vorhanden ist. Im Vergleich zum Harnstoffspektrum gibt es jedoch auch deutliche Unterschiede. So deuten zahlreiche Banden auf die Bildung verschiedener Eisenoxyhydroxide hin. Dies ist im Speziellen durch die

erhöhte Intensität der Banden bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{OH}}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$ ) sowie die Signale bei  $1152$  ( $\delta_{\text{OH}}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ),  $1013$  ( $\delta_{\text{OH}}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ),  $890$  und  $782\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{OH}}$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) sichtbar.<sup>[79,186-188]</sup> Diese Annahme ist in Übereinstimmung mit dem in der Literatur beschriebenen Zersetzungsmechanismus von FeUN, laut welchem es zunächst zur Bildung dieser Eisenspezies kommt, bevor diese erst bei höheren Temperaturen zu Oxiden umgewandelt werden.<sup>[14]</sup> Zusätzlich deutet die Bande bei  $1650$  ebenso wie die bei  $1292\text{ cm}^{-1}$  auf Nitratverunreinigungen hin ( $\nu_s$ ,  $\text{NO}_3$ ).<sup>[20,189,190]</sup> Weitere Signale bei  $1091$  und  $1410\text{ cm}^{-1}$  konnten nicht im Detail zugeordnet werden, wurden in der Literatur aber bereits als typisch für  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bzw. FeOOH oder weitere Nitratverunreinigungen beschrieben, ohne dass dort eine genaue Aussage über die Art der Schwingungsmodi getroffen worden wäre.<sup>[79,186,191]</sup>

Neben der Kenntnis der Art der Verunreinigungen im gefällten Feststoff ist das Wissen über ihr Ausmaß sowie das Verhalten bei weiterer thermischer Behandlung von entscheidender Bedeutung. Entsprechende Daten liefert die in Abbildung 28 gezeigte thermogravimetrische Messung unter Sauerstoffatmosphäre des in Methoxypropanol bei  $120\text{ °C}$  für 2 Stunden umgesetzten FeUN.

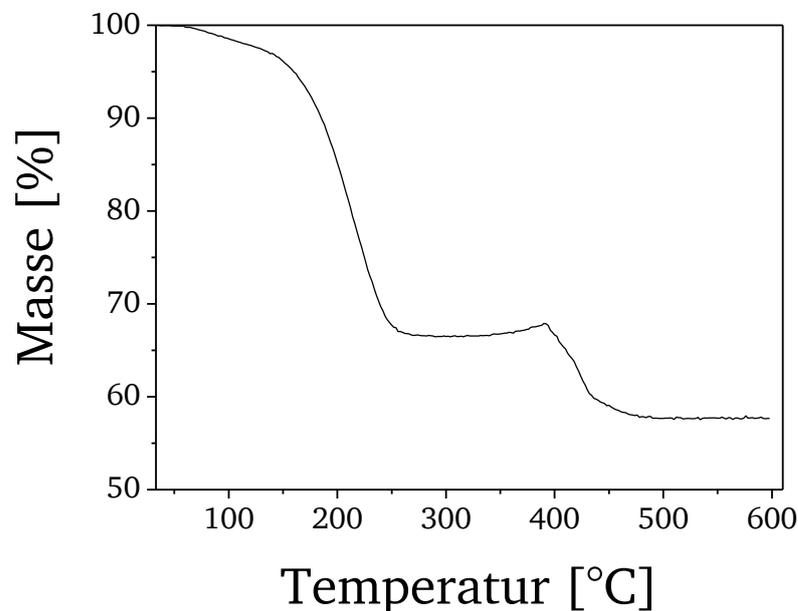


Abbildung 28: Unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführte thermogravimetrische Messung des erhaltenen Feststoffes aus der thermischen Behandlung von FeUN in 1-Methoxy-2-propanol bei  $120\text{ °C}$  für 2 h ( $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{_{MP}}$ ).

Das gefällte Präzipitat zersetzt sich unter Temperatureinwirkung in mehreren Schritten. Zunächst zeigt sich von  $100\text{-}140\text{ °C}$  ein geringer Masseverlust von  $3\%$ , im Anschluss von  $140\text{-}265\text{ °C}$  ein sprunghafter Abfall um  $30\%$ . Nach kurzer Massekonstanz gibt es von  $330\text{-}390\text{ °C}$  einen Anstieg um  $1.5\%$ . Dieser Oxidationsschritt geht direkt über in einen letzten Verlust von  $11\%$  im Temperaturbereich  $390\text{-}495\text{ °C}$ . Die Restmasse beträgt  $58\%$ , was im Umkehrschluss bedeutet, dass mit  $42\%$  noch ein sehr hoher Anteil an organischen Verunreinigungen in  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{_{MP}}$  vorhanden ist. Das ist insofern problematisch, als diese Kontaminationen für eine geringere Dichte und daraus folgend einen verringerten Brechungsindex des gefällten Materials sorgen. Dies hat potenziell negative Auswirkungen auf die koloristischen Eigenschaften der beschichteten Pigmente, welche hier durch thermische Degradation von FeUN erhalten werden sollen. Nichtsdestotrotz zeigt sich, dass eine weitgehende Zersetzung in Lösung selbst bei dieser niedrigen Temperatur durch den Lösemittel bedingten Zerfall möglich ist. Das Masse-Temperaturprofil der gemessenen TG von  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{_{MP}}$  weist große Ähnlichkeiten mit der in der Literatur

beschriebenen Pyrolyse von Harnstoff auf.<sup>[183–185]</sup> Dies deckt sich mit den im Infrarotspektrum beobachteten Signalen. Daraus kann gefolgert werden, dass der erste Masseverlust auf die Zersetzung der Harnstoffreste, langsam beginnend bei 100 °C, dann um 200 °C schlagartig, zurückzuführen ist. Dabei wird Isocyan Säure freigesetzt, welche mit noch nicht umgesetztem Harnstoff reagiert und Biuret bildet (Abbildung 29). Dieses reagiert mit weiterer Isocyan Säure, wodurch es zur Bildung höhermolekularer Triazine wie Ammelid und Cyanursäure kommt. Diese weisen eine vergleichsweise hohe Temperaturstabilität auf und sorgen damit für den zweiten Masseverlust um 400 °C. Der zwischenzeitliche Masseanstieg ist für die Harnstoffpyrolyse nicht zu erwarten, hier aber mit der Oxidation von Eisenspezies zu erklären.

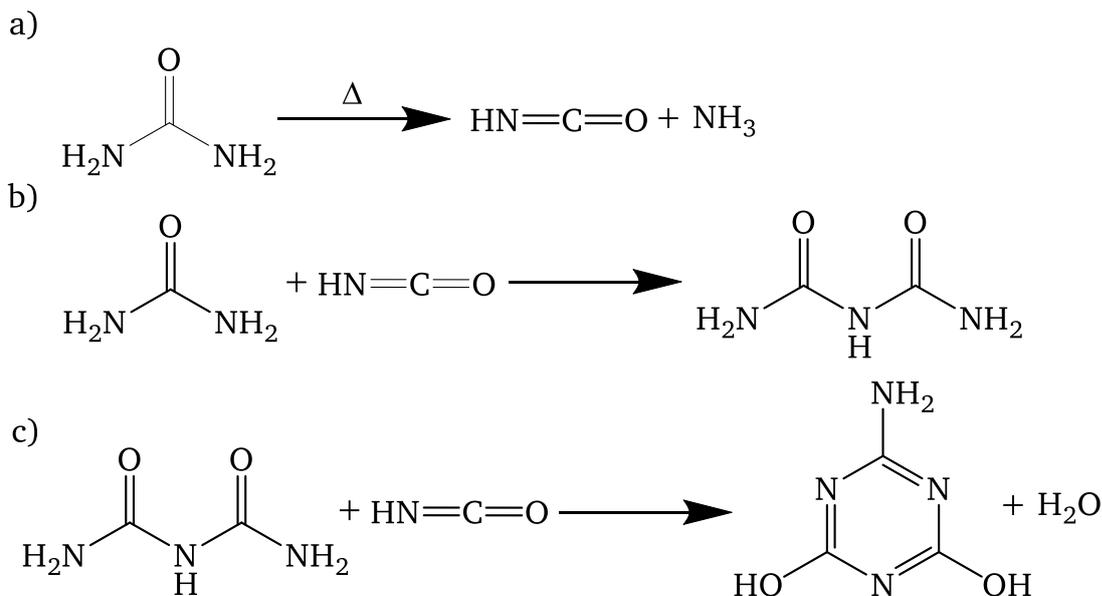


Abbildung 29: Bei der Pyrolyse von Harnstoff ablaufende Reaktionen. Gezeigt ist der zunächst stattfindende Zerfall von Harnstoff zu Isocyan Säure und Ammoniak (a). Im Anschluss reagiert die Isocyan Säure mit noch nicht umgesetztem Harnstoff zu Biuret (b), welches wiederum mit weiterer Isocyan Säure zu Triazinen reagiert, hier gezeigt am Beispiel von Ammelid (c).

#### Optimierung der lösungsbasierten thermischen Zersetzung

Wie zuvor bereits geschrieben, ist es für die spätere Anwendung als Beschichtungsmaterial in Interferenzpigmenten wichtig, möglichst reine Oxide zu erhalten. Aus diesem Grunde wurden verschiedene Ansätze verfolgt, um den Anteil an organischen Verunreinigungen zu minimieren. Ein intuitiver Ansatz wäre die Zugabe von Säuren oder Basen zur Auflösung der organischen Reste. Dies ist im Hinblick auf die spätere Anwendung aufgrund der Oxidation bzw. Auflösung der zu beschichtenden Aluminiumsubstrate jedoch nicht möglich.<sup>[21]</sup> Stattdessen werden der Reaktionslösung zunächst verschiedene andere Additive zugegeben, um die Oxidation der organischen Bestandteile zu beschleunigen. Da bekannt ist, dass Harnstoff mit Nitrat unter heftiger thermischer Zersetzung reagiert, wird Ammoniumnitrat zugegeben, um die stöchiometrischen Anteile von Liganden zu Gegenion auszugleichen, da beide im Ausgangskomplex FeUN im Verhältnis 2:1 vorliegen. Weiterhin werden Zugaben von Benzoylperoxid oder Carbamidperoxid als Oxidationsmittel getestet. Als weiterer Ansatz wird ein Luftstrom kontinuierlich während der Reaktion durch die Lösung geleitet, um diese mit Sauerstoff zu sättigen und die Degradation so zu beschleunigen. Die Effekte der verwendeten Additive werden mittels thermogravimetrischer Messungen untersucht (Abbildung 30). Es zeigt sich im Vergleich zum ohne Zusatz weiterer Additive gefällten Präzipitat, dass die Zugabe von Ammoniumnitrat einen negativen Effekt hat und den gesamten Masseverlust von 42 % sogar noch auf 47 % erhöht. Die

erhoffte verbesserte thermische Degradation durch Bereitstellung von weiterem Nitrat findet nicht statt. Die Zugabe von Carbamidperoxid als Oxidationsmittel kann den Anteil an organischen Verunreinigungen ebenfalls nicht reduzieren, der Masseverlust bleibt nahezu unverändert (44.5 %). Der Oxidationsschritt der Eisenspezies ist hier allerdings nicht mehr zu beobachten. Verringert ist dieser Schritt ebenfalls bei der Zugabe von Benzoylperoxid auf 0.5 % im Vergleich zu den ursprünglichen 1.5 % nach der Zersetzung ohne Additive. Bei Verwendung dieses Oxidationsmittels kann erstmals eine Verringerung des Masseverlustes auf 40 % beobachtet werden. Ein größerer Schritt kann durch die Verwendung eines Luftstroms erreicht werden, welcher den Masseverlust auf 35 % verringert. Die Reaktivität und Zersetzung von Harnstoff in Lösung mit Verringerung der Bildung temperaturstabilerer Triazine kann durch die Sauerstoffsättigung also verbessert werden. Möglich ist auch, dass der Luftstrom für ein Ausstreuen der gebildeten Isocyanensäure aus der Lösung sorgt und so die Bildung unerwünschter Nebenprodukte reduziert.

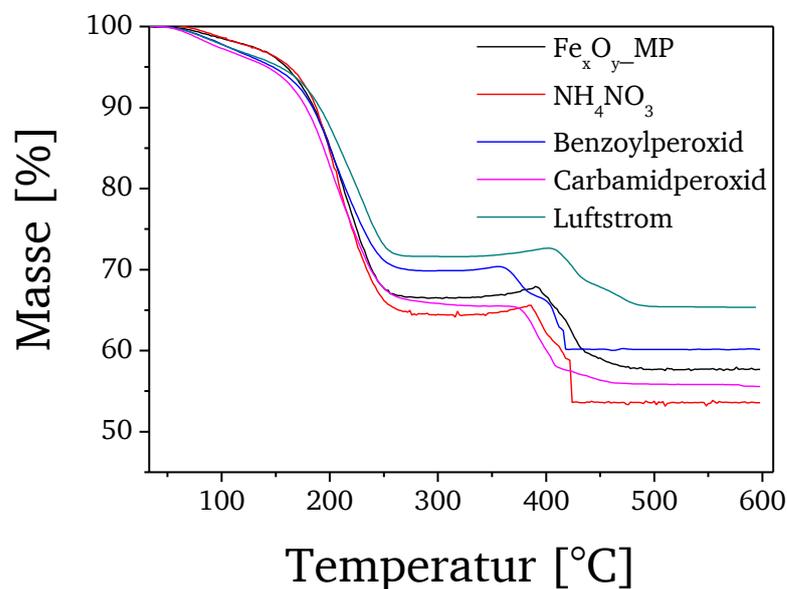


Abbildung 30: Thermogravimetrische Messungen unter Sauerstoffatmosphäre der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von FeUN in Methoxypropanol bei 120 °C für 2 h ohne Additive (schwarz), unter Zugabe von Ammoniumnitrat (rot), Benzoylperoxid (blau), Carbamidperoxid (magenta) oder Sättigung der Lösung mit Sauerstoff durch kontinuierliches Durchleiten eines Luftstroms durch die Reaktionslösung (dunkelcyan).

Neben den bereits beschriebenen Additiven wird ebenfalls die Zugabe von je 10 % verschieden polarer Lösemittel zur Reaktionslösung getestet. Die thermogravimetrischen Messungen der daraus erhaltenen Präzipitate sind in Abbildung 31 gezeigt. Im Vergleich zum Masseverlust der Probe ohne Zugabe von Additiven während der thermischen Behandlung (42 %) sinkt dieser bei allen zugefügten Lösemitteln. Der Effekt von Butanol und Isopropanol ist relativ gering mit ähnlichen gemessenen Abnahmen der Masse um 40.5 bzw. 38 %. Mit zunehmender Polarität des Additivs steigt jedoch der Einfluss auf die Degradation. Die Restmasse unter Einfluss von Ethanol sinkt auf 32 % und von Methanol auf 34 %. Die grundsätzliche Art des Zersetzungsmechanismus bleibt dabei jedoch immer unverändert. Es wird jeweils zuerst die Harnstoffzersetzung beobachtet, daraufhin eine Oxidation von Eisenspezies und am Ende bei 400-500 °C die Oxidation der restlichen organischen Verunreinigungen. Dennoch lässt sich festhalten, dass der Anteil an Verunreinigungen unter Einfluss der verschiedenen Lösemittel sinkt. Mit zunehmender Polarität steigt der Anteil an bereits in Lösung zersetztem Harnstoff. Weitere Versuche, diesen positiven Effekt durch Erhöhung des Anteils an polarem organischem Lösemittel zu

erhöhen, sind nicht zielführend. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen von Präzipitaten, die durch Verwendung verschiedener Anteile an Ethanol (10-50 %) während der thermischen Zersetzung von FeUN in Lösung erhalten wurden, zeigen, dass der Anteil an organischen Bestandteilen und die weitere thermische Zersetzung unabhängig vom Additivgehalt gleichbleiben (Abbildung 31b). Der Masseverlust schwankt zwischen 30 und 32 %. Diese Schwankungen können eher auf Messungenauigkeiten als auf Effekte durch die verschiedenen Gehälter zurückgeführt werden.

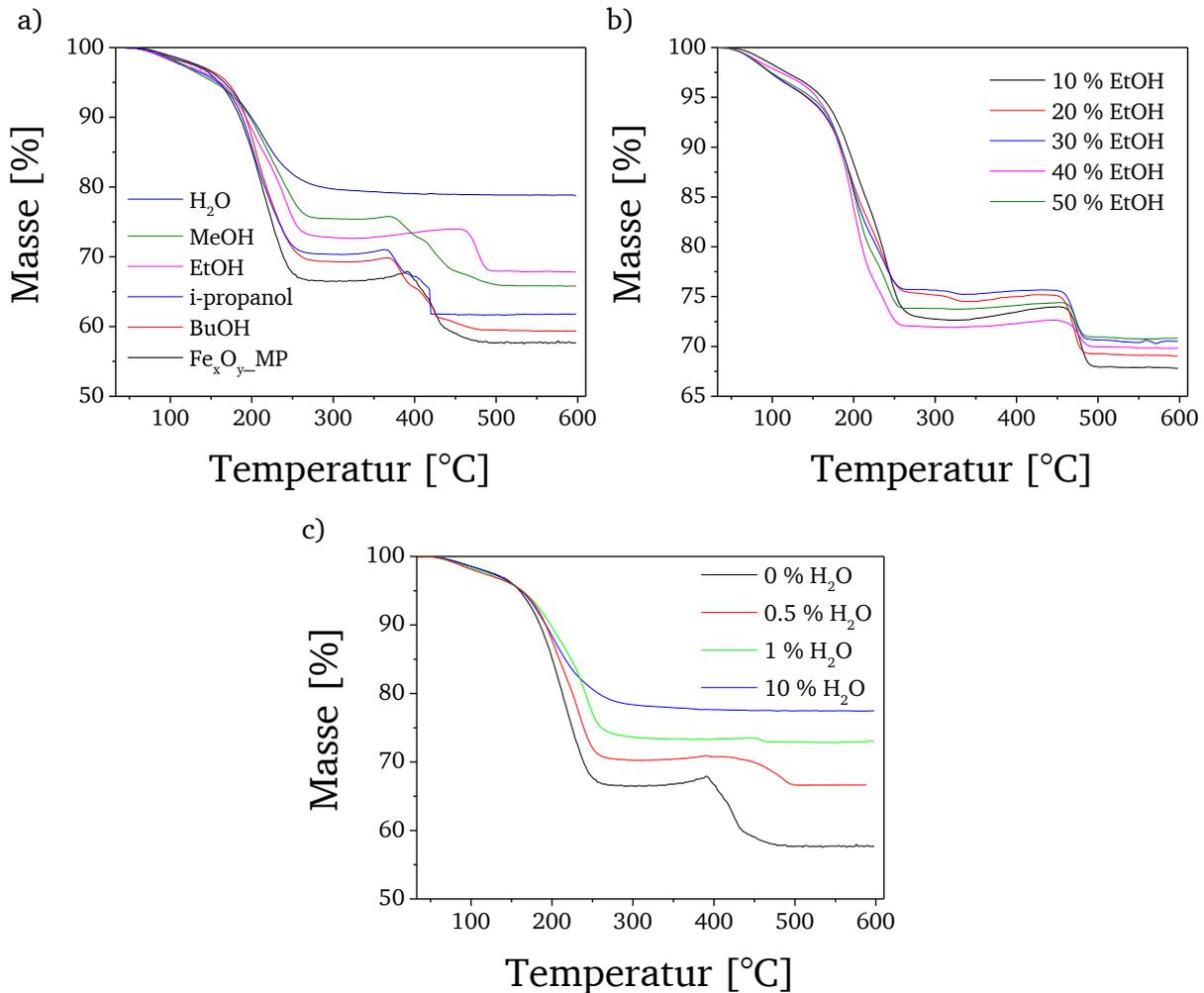


Abbildung 31: Thermogravimetrische Messungen unter Sauerstoffatmosphäre der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von FeUN in Methoxypropanol bei 120 °C für 2 h (a) ohne Lösemittelzugaben (schwarz) und unter Zugabe von 10 % Butanol (rot), Isopropanol (blau), Ethanol (magenta) Methanol (grün) oder Wasser (dunkelblau) sowie (b) unter Beigabe von 10 % (schwarz), 20 % (rot), 30 % (blau), 40 % (magenta) oder 50 % (grün) Ethanol und (c) unter Zugabe von 0 % (schwarz), 0,5 % (rot), 1 % (grün) oder 10 % (blau) H<sub>2</sub>O.

Deutlich größer als der Effekt der Zugabe organischer Lösemittel ist der durch Beigabe von Wasser. Wird der FeUN-Reaktionslösung 10 % Wasser beigemischt, so sinkt der in der TG gemessene Masseverlust des nach 2 h bei 120 °C erhaltenen Feststoffes im Vergleich deutlich auf 22 %. Darüber hinaus ist der Hochtemperaturmasseverlust um 400-500 °C nicht mehr zu beobachten, was die benötigte Energie für eine weitere Kalzinierung zur Erhaltung reiner Oxide stark senkt. Auch wenn die Wasserzugabe somit positiv in Hinblick auf den Zerfall zu sehen ist, ist eine Verwendung von zu viel Wasser für die gedachte Anwendung zur Beschichtung von Aluminiumpigmenten aufgrund der dadurch hervorgerufenen Oxidation der Substrate nicht sinnvoll. Aus diesem Grund wurden Präzipitate unter Verwendung von weniger Wasser gefällt

und im Hinblick auf ihr weiteres thermisches Verhalten untersucht (Abbildung 31c). Dabei wird deutlich, dass bereits ein Wassergehalt von 0.5 % in der Vorläuferlösung für eine Reduktion des Gehalts an organischen Bestandteilen von 42 % für die wasserfreie Synthese auf 34 % sorgt. Zudem beträgt der Hochtemperaturmasseverlust nicht mehr 11 %, sondern nur noch 4.5 %. Ab einer Wasserzugabe von 1 % ist dieser Schritt fast vollständig verschwunden; es findet lediglich eine einstufige Degradation der organischen Reste um 200 °C mit einem Masseverlust von 27 % statt. Somit kann bereits mit nur geringem Wassereinsatz eine massive Verbesserung der thermischen Behandlung in Lösung erreicht werden. Bei reiner Betrachtung des Masseverlusts schneidet eine Zugabe von 10 % Wasser zwar am besten ab, vor dem Hintergrund der gewünschten Behandlung von Aluminiumsubstraten ist ein Wasseranteil von 1 % an dieser Stelle aber als Optimum anzusehen. Die starke Verbesserung des Zersetzungsverhaltens kann damit erklärt werden, dass Wasser mit der bei der Harnstoffdegradation entstehenden Isocyan-säure zu Ammoniak und Kohlendioxid reagiert (Abbildung 32a). Dadurch steht diese nicht mehr für Polymerisationsreaktionen zur Verfügung und es werden keine temperaturstabilen Triazine gebildet.<sup>[185]</sup> Neben dieser Wirkung als Inhibitor kann Wasser auch direkt zur Hydrolyse von Harnstoff unter Bildung von Ammoniumcarbonat führen (Abbildung 32b), welches direkt weiter zu NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> zerfällt (Abbildung 32c). Dadurch wird die Bildung von Isocyan-säure direkt verhindert.<sup>[14]</sup>

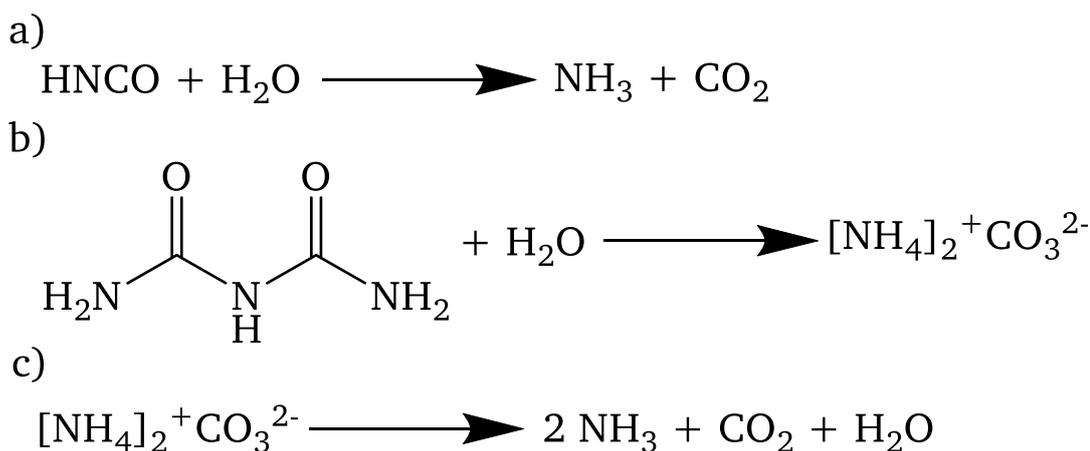


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Reaktion von Isocyan-säure mit Wasser (a) sowie der Hydrolyse von Harnstoff mit Wasser zu Ammoniumcarbonat (b) und des Zerfalls von Ammoniumcarbonat zu NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> (c).

Die Effekte der Wasserzugabe zur Vorläuferlösung bei der thermischen Behandlung sind auch im Infrarotspektrum sichtbar (Abbildung 33). So wird vor allem deutlich, dass die durch vorhandene Harnstoffverunreinigungen hervorgerufenen Banden deutlich reduziert werden. Die zuvor bei der ohne Wasserzugabe hergestellten Probe noch deutlich erkennbare NH-Schwingung bei 1588 cm<sup>-1</sup> ist bei dem unter Wasserzugabe hergestellten Feststoff maximal noch als Schulter zu erkennen. Darüber hinaus werden die Aminschnwingungen um 3300 cm<sup>-1</sup> von einer breiten OH-Valenzschwingung überlagert. Zugleich gibt es Hinweise auf eine verstärkte Anwesenheit von FeOOH, da die zugehörigen Banden von allem bei 1659 und 1410 cm<sup>-1</sup> deutlich an Intensität gewinnen. Diese könnten allerdings auch Hinweis auf bei der Harnstoffhydrolyse durch das entstandene CO<sub>2</sub> gebildete Carboxylate sein.

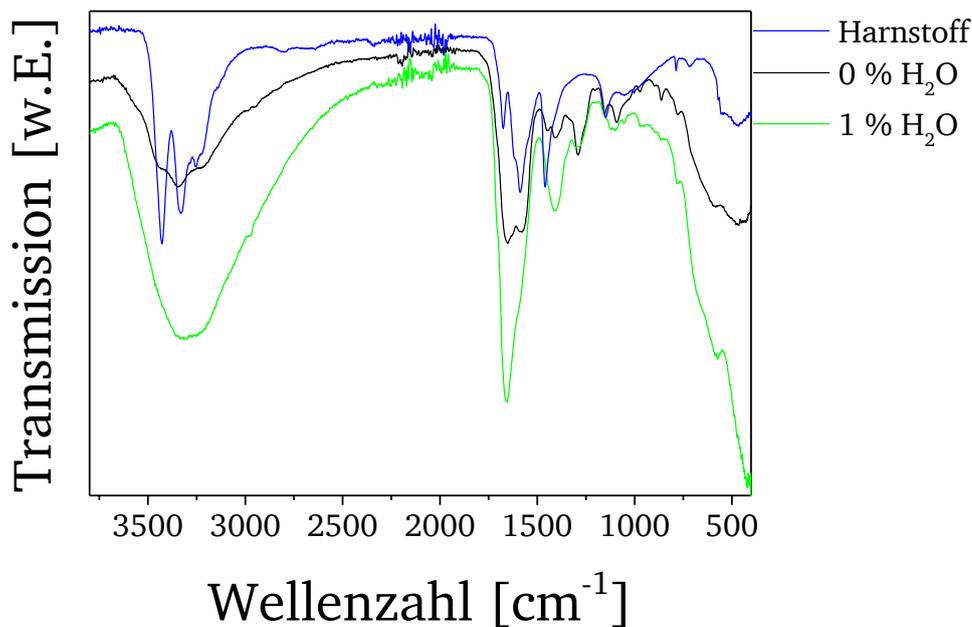


Abbildung 33: Infrarotspektren der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von FeUN bei 120 °C für 2 h in reinem Methoxypropanol (schwarz) und einer Lösung aus Methoxypropanol und 1 % Wasser (grün). Zum Vergleich ist das Spektrum von reinem Harnstoff gezeigt (blau).

Neben der Zugabe von Additiven zur Reaktionslösung stellt die Verwendung anderer Lösemittel, welche mit höheren Siedepunkten auch höhere Temperaturen zugänglich machen, ebenfalls einen grundsätzlich vielversprechenden Ansatz dar. Da die thermische Untersuchung des Vorläufers an Luft gezeigt hat, dass sich FeUN um 200 °C in einem Schritt schlagartig zersetzt, werden mit Triethylenglykol und Propylencarbonat zwei hochsiedende Lösemittel, in welchen der Komplex ebenfalls löslich ist, getestet. Diese siedend erst bei 285 bzw. 242 °C, sodass sie als Medium für eine Umsetzung bei 200 °C dienen können. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede im Zersetzungsverhalten (Abbildung 34). Bis ca. 185 °C ist das Verhalten aller drei erhaltenen Präzipitate in Bezug auf den Verlauf sehr ähnlich. In diesem Temperaturbereich beginnt bei allen Proben ein schlagartiger Masseverlust, welcher bei der in Methoxypropanol umgesetzten Probe 30 % bis 265 °C beträgt. Bei der aus Propylencarbonat erhaltenen Probe läuft dieser Schritt deutlich heftiger ab und ist bereits bei 195 °C beendet. Die Abnahme beträgt hier 46 %. In Triethylenglykol ist diese Stufe erst bei 348 °C abgeschlossen, der Masseverlust beträgt hier wie beim Methoxypropanol 30 %. Die auf diese schlagartige Zersetzung folgenden Schritte bei der Pyrolyse des Produktes aus Methoxypropanol fehlen bei den anderen Lösemitteln. Im Falle des aus Propylencarbonat erhaltenen Präzipitates fällt von 243-352 °C ein weiterer Masseverlust von 9 % an. Die gesamte Abnahme beträgt 68 % und ist damit trotz der deutlich höheren Prozesstemperatur größer als bei Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>\_MP (42 %). Daran wird deutlich, dass vor allem die Wahl des Lösemittels von entscheidender Bedeutung ist und nicht allein die Temperatur. Zuvor wurde bereits gezeigt, dass eine höhere Polarität des Lösemittels die Degradation positiv beeinflusst. Propylencarbonat ist grundsätzlich ebenfalls ein polares Lösemittel, im Gegensatz zu Methoxypropanol und den zuvor getesteten Lösemitteladditiven aber kein Alkohol. Daraus lässt sich schließen, dass die Anwesenheit von Hydroxygruppen ebenfalls von großer Wichtigkeit für den Zerfallsprozess von FeUN in Lösung ist. Dies zeigt sich in der Analyse der thermogravimetrischen Untersuchung des aus Triethylenglykol gefällten Feststoffes, welche lediglich den großen Masseverlust zwischen 200 und 300 °C zeigt. Der Oxidationsschritt und der Hochtemperaturmasseverlust von Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>\_MP fehlen, der gesamte Masseverlust ist mit 33 % ebenfalls geringer. Bei 200 °C in einem geeigneten Lösemittel gibt es also durchaus eine Verbesserung der

Zersetzung. Der gemessene Anteil an organischen Verunreinigungen war bei den in Methoxypropanol unter Wasserzugabe aus FeUN gefällten Produkten allerdings trotz der geringeren Temperatur von 120 °C noch geringer, sodass diese Bedingungen für die weiteren Untersuchungen als Optimum angenommen werden können. Es bleibt festzuhalten, dass primär die Wahl des Lösemittel(-gemisches) entscheidend ist und weniger die Umsetzungstemperatur. Alles in allem konnte die thermische Zersetzung von FeUN in Lösung so bereits deutlich verbessert werden. Für eine Anwendung ist der Anteil an organischen Verunreinigungen allerdings weiterhin zu hoch.

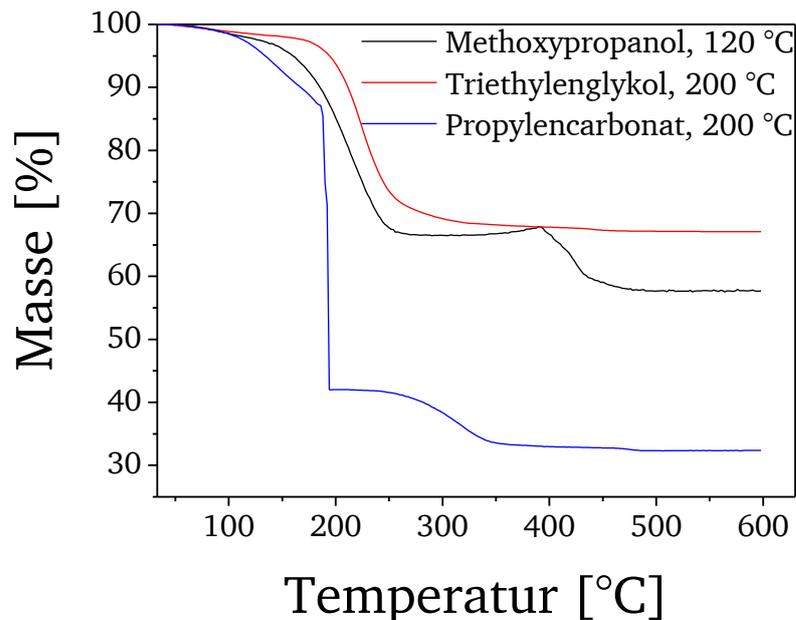


Abbildung 34: Thermogravimetrische Messungen unter Sauerstoffatmosphäre der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von FeUN für 2 h bei 120 °C in Methoxypropanol (schwarz), bei 200 °C in Triethylenglykol (rot) und in Propylencarbonat (blau).

Um einen höchstmöglichen Brechungsindex und somit optimale koloristische Eigenschaften zu erhalten, sind möglichst reine Oxide gewünscht. Am einfachsten wären diese durch Kalzinierung unter thermischer Zersetzung der organischen Verunreinigungen und Bildung von Hämatit zu erhalten (Anhang 1). Wie später bei der Prozessoptimierung in Bezug auf die Pigmentqualität gezeigt wird (vgl. Kapitel 2.3.2, Untersuchung der Pigmentagglomeration), kommt es bei der Kalzinierung mit durch Zersetzung von FeUN beschichteten Aluminiumpigmenten zu einer starken Agglomeration der Partikel. Um dies zu umgehen, wird ein Ansatz gewählt, die Pigmente in Lösung thermisch zu behandeln. Dieses Verfahren wurde in der Pigmenttechnik bereits erfolgreich zur Umwandlung von nasschemisch gefällten Hydroxidschichten in die entsprechenden Oxide angewendet.<sup>[192]</sup> Zur Evaluierung der Anwendbarkeit wird FeUN zunächst nach dem zuvor etablierten Verfahren in Methoxypropanol bei 120 °C für 2 h gefällt, der erhaltene Feststoff isoliert und anschließend in verschiedenen temperaturstabilen organischen Lösemitteln mit Siedepunkten >200 °C dispergiert und zum Sieden erhitzt. Die dabei erhaltenen thermisch behandelten Feststoffe werden wiederum isoliert und thermogravimetrisch untersucht, um den verbleibenden Anteil an organischen Verunreinigungen sowie das weitere thermische Verhalten zu untersuchen. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 35 gezeigt.

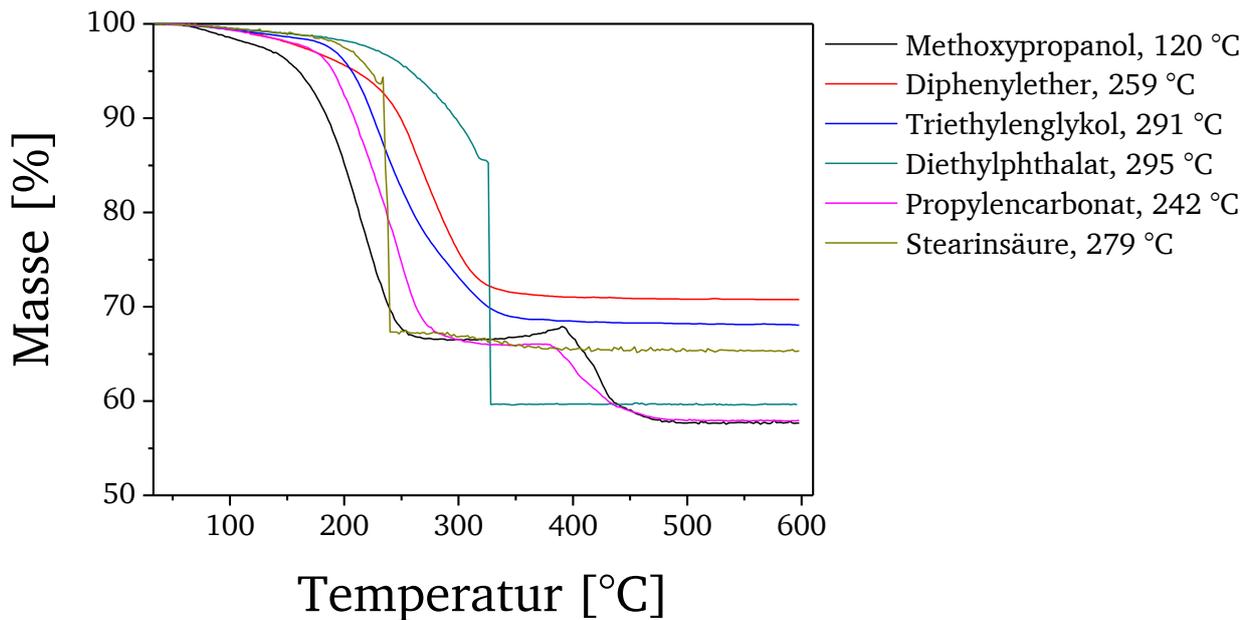


Abbildung 35: Thermogravimetrische Messungen unter Sauerstoffatmosphäre der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von FeUN für 2 h bei 120 °C in Methoxypropanol (schwarz) und anschließender Wärmebehandlung in Diphenylether bei 259 °C (rot), Triethylenglykol bei 291 °C (blau), Diethylphthalat bei 295 °C (dunkelcyan), Propylencarbonat bei 242 °C (magenta) und Stearinsäure bei 279 °C (dunkelgelb).

Wie schon bei den Untersuchungen zur thermischen Degradation in Lösung wird auch bei der thermischen Nachbehandlung des Fällungsproduktes deutlich, dass weniger die Umsetzungstemperatur als vielmehr die Wahl des Lösemittels von Bedeutung ist. Obwohl die TG von  $Fe_xO_y\_MP$  gezeigt hat, dass sich ein Großteil der Verunreinigungen unter Sauerstoffatmosphäre bereits bis 240 °C zersetzt hat, ist in der TG des in Propylencarbonat bei 242 °C behandelten Materials kaum ein Unterschied des Kurvenverlaufs zu beobachten. Lediglich der Oxidations-schritt um 400 °C fällt weg, was auf eine vollständige Oxidation der Eisenspezies bei der Behandlung hindeutet. Bei allen anderen Nachbehandlungen findet eine deutliche Veränderung des Kurvenverlaufs statt; diese zeigen nur noch eine einstufige thermische Zersetzung. Nach Behandlung in Diethylphthalat bei 295 °C gibt es einen bei 210 °C zunehmenden Masseverlust von insgesamt 40 %, welcher ab 322 °C sprunghaft stattfindet. Der Effekt der Behandlung in Bezug auf den Anteil an organischen Bestandteilen ist somit trotz der höchsten hier verwendeten Temperatur vernachlässigbar. Ein größerer Unterschied ist bei Verwendung von Stearinsäure und 279 °C zu beobachten. Der primäre Masseverlust beginnt hier bei 185 °C, wird bei 230 °C explosionsartig abgeschlossen und beträgt insgesamt 35 %. Der in Triethylenglykol bei 291 °C nachbehandelte Feststoff zerfällt von 178-346 °C und zeigt eine Abnahme um 32 %. Damit verhält sich das aus Methoxypropanol bei 120 °C gefällte und in Triethylenglykol nachbehandelte Produkt trotz der um fast 100 °C höheren Temperatur identisch zu dem bei 200 °C direkt in Triethylenglykol aus FeUN gefällten Feststoff (vgl. Abbildung 34). Der größte Effekt der thermischen Nachbehandlung in Lösung ist bei der Verwendung von Diphenylether zu beobachten. Nach der Umsetzung von  $Fe_xO_y\_MP$  bei 259 °C in diesem Lösemittel zeigt das Produkt einen bei 100 °C langsam beginnenden Masseverlust von 5 % bis 205 °C und von da an eine weitere Abnahme um 24 % bis 329 °C. Der gesamte Masseverlust beträgt nur noch 29 % und ist damit im Vergleich zum unbehandelten Präzipitat um 13 % verringert. Der zuvor beobachtete Masseverlust um 400 °C fehlt. Grund dafür könnte bei der Umwandlung von FeOOH in Eisenoxid freiwerdendes Wasser sein. Bei thermischer Behandlung an Luft verdunstet dieses sofort und verlässt das System. Findet diese Umwandlung in einem Lösemittel statt, so könnte

das Wasser möglicherweise etwas länger im System gehalten werden, sodass die Bildung von Harnstoffpolymeren verhindert und der Masseverlust bei mehr als 400 °C durch die bei der Wasserbehandlung bereits besprochene Hydrolyse der organischen Bestandteile verhindert werden. Über die Ursachen, warum gerade Diphenylether hier die beste Eignung als Medium für die thermische Behandlung zeigt, ist keine klare Aussage möglich. Die Umsetzungstemperatur ist mit 259 °C eine der niedrigeren hier verwendeten, was wieder den vergleichsweise geringen Einfluss der Temperatur bestätigt. Bei der Umsetzung von FeUN in Methoxypropanol hatte sich zudem gezeigt, dass ein möglichst polares Lösemittel für den thermischen Zerfall optimal ist (Abbildung 31). Für die thermische Nachbehandlung gilt dies offensichtlich nicht; Diphenylether ist ein sehr unpolares Lösemittel. Ein Grund für die gute Eignung könnte die ausgesprochen hohe thermische Stabilität sein. Andere organische Lösemittel auch mit hohen Siedepunkten, vor allem Glykole, zeigen bei erhöhten Temperaturen >200 °C oft eine zumindest teilweise Degradation.<sup>[193]</sup> Möglich ist, dass gerade die hier bei der Nachbehandlung schlecht abschneidenden Lösemittel eine teilweise Degradation zeigen und so neue organische Verunreinigungen in die Probe bringen, sodass der erwartete positive Effekt auf den Anteil an organischen Verunreinigungen durch die Harnstoffzersetzung verringert wird.<sup>[194,195]</sup> Zur Untersuchung der Quelle der unterschiedlichen organischen Verunreinigungen wurden die nach der thermischen Behandlung in den jeweiligen organischen Lösemitteln erhaltenen Präzipitate infrarotspektroskopisch untersucht (Abbildung 36).

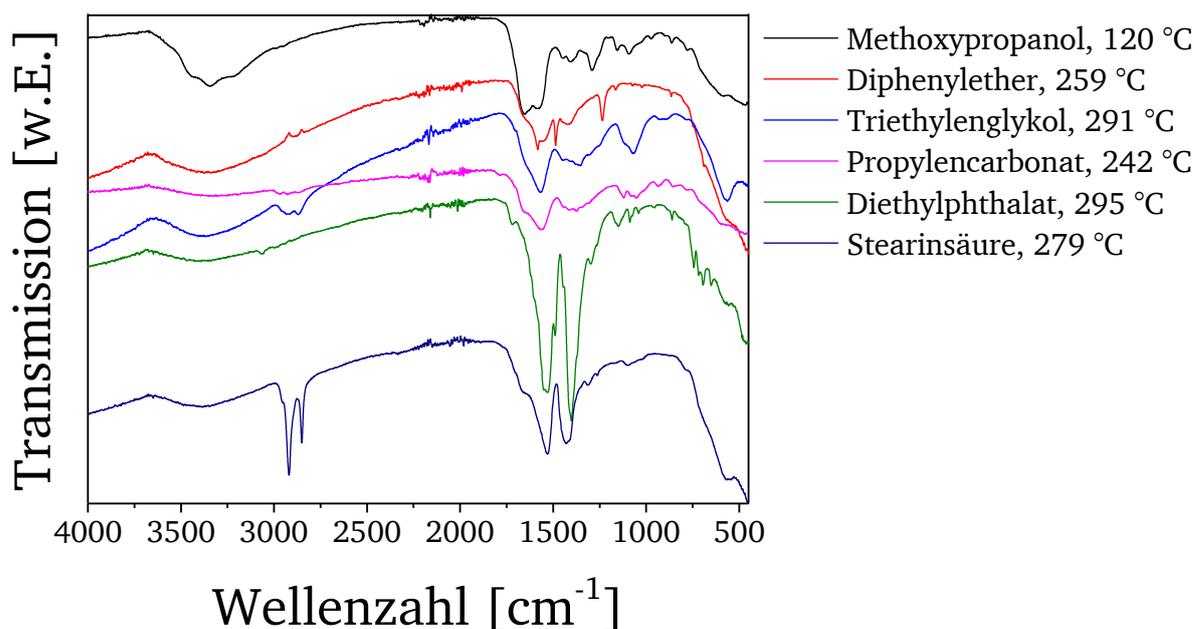


Abbildung 36: Infrarotspektren der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von FeUN bei 120 °C für 2 h in Methoxypropanol (schwarz) und anschließender thermischer Behandlung für 5 Minuten in Diphenylether, 259 °C (rot), Triethylenglykol, 291 °C (blau), Propylencarbonat, 242 °C (magenta), Diethylphthalat, 295 °C (grün) und Stearinsäure, 279 °C (dunkelblau).

Bei den IR-Spektren aller Produkte fällt auf, dass die  $\delta_{\text{OH}}$ -Schwingung, hervorgerufen durch  $\beta$ -FeOOH, bei 1650 cm<sup>-1</sup> stark reduziert ist, was für eine Oxidation und Umwandlung zu Eisenoxid spricht. Bei der in Stearinsäure behandelten Probe sind zudem bei 2920 und 2840 cm<sup>-1</sup> eindeutige asymmetrische bzw. symmetrische C-H-Streckschwingungen zu identifizieren, was auf die Anwesenheit von Alkylresten schließen lässt.<sup>[190]</sup> Weiterhin kann die Präsenz von Melaminen eindeutig nachgewiesen werden. Dazu gehören die Banden bei 3357 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ , NH<sub>2</sub>), 1659 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$ , NH<sub>2</sub>), 1532 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ , Ring), 1424 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ , CN;  $\delta$ , NH<sub>2</sub>) und 786 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$ , Ring).<sup>[190,196]</sup> Diese Melaminschwingungen sind auch bei der in Diethylphthalat umgesetzten Probe zu beobachten.

Die Intensität ist darin allerdings deutlich erhöht, was für einen größeren Anteil im Feststoff spricht. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus den thermogravimetrischen Messungen hinsichtlich des größeren Masseverlustes. Die in Propylencarbonat umgesetzte Probe zeigt große Ähnlichkeit mit der unbehandelten, aus Methoxypropanol gefällten Probe; der größte Unterschied ist die deutliche Reduktion der Intensität der durch OH-Schwingungen hervorgerufenen Banden. Dementsprechend zeigen die beiden Feststoffe auch ein sehr ähnliches thermischen Verhalten; lediglich der Oxidationsschritt ist in der in Propylencarbonat behandelten Probe nicht mehr zu sehen. Die in Triethylenglykol behandelte Probe zeigt ähnlich wie die in Stearinsäure umgesetzte Probe Alkylschwingungen bei 2920 und 2840  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[190]</sup> Im Zusammenhang mit einer C-O-Streckschwingung bei 1070  $\text{cm}^{-1}$  deuten diese auf Anwesenheit von Alkoholen hin, welche als Fragmente durch thermische Degradation von Triethylenglykol entstanden sein können. Weiterhin gibt es auch hier Hinweise auf symmetrische Triazine, belegt durch Schwingungen bei 1571  $\text{cm}^{-1}$  (v, Ring), 1363  $\text{cm}^{-1}$  (v, Ring) und 786  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ , Ring).<sup>[190]</sup> Die bei den aus Methoxypropanol bei 120 °C erhaltenen Proben noch relativ deutlich sichtbaren NH-Deformationsschwingungen sind im Vergleich verringert und nur noch als Schulter sichtbar. Daraus kann geschlossen werden, dass der Anteil an Melaminen verringert ist und vermehrt andere Triazine vorliegen. Im Infrarotspektrum des in Diphenylether bei 259 °C behandelten Feststoffes sind Phenolschwingungen bei 1651  $\text{cm}^{-1}$  (v, C=C), 1415  $\text{cm}^{-1}$  (v, C-O;  $\delta$ , OH), 1235  $\text{cm}^{-1}$  (v, C-O), 1156  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ , CH) und 691  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ , OH) sichtbar.<sup>[190]</sup> Dieses kann als Zersetzungsprodukt aus dem Lösemittel entstanden sein. Auffällig sind Banden bei 1584 und 1482  $\text{cm}^{-1}$ , welche auch hier in Kombination mit einem Signal bei 855  $\text{cm}^{-1}$  auf Ringschwingungen von gebildeten Triazinen hinweisen.<sup>[190]</sup> Insgesamt sind die Intensitäten bei dieser Probe vergleichsweise gering, was sich mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Messungen deckt, nach denen der Anteil an organischen Fragmenten in diesem Präzipitat am geringsten war. Somit kann die thermische Behandlung in Diphenylether als optimal für die Reduktion der organischen Bestandteile angesehen werden.

Aus den bisherigen Untersuchungen bleibt somit festzuhalten, dass bis hierhin in Bezug auf die optimierte Umsetzung von FeUN in Methoxypropanol bei 120 °C eine Zugabe von 1 %  $\text{H}_2\text{O}$  und in Bezug auf die weitere Behandlung eine thermische Umsetzung des Präzipitats in Diphenylether bei 259 °C zu präferieren ist. Für eine Optimierung der abgeschiedenen Schicht sollte deshalb eine Kombination beider Verfahrensweisen vorteilhaft sein. Abbildung 37a zeigt thermogravimetrische Messungen von in Methoxypropanol bei 120 °C unter Zugabe verschiedener Mengen an Wasser gefällten Präzipitaten, welche nach der Degradation in Methoxypropanol zusätzlich in Diphenylether thermisch behandelt wurden. Wie zuvor schon erläutert, zeigen alle Proben, auch die ohne Wasserzugabe hergestellte, keinen Masseverlust bei hohen Temperaturen mehr, sondern sämtliche organischen Bestandteile zersetzen sich in einem Schritt zwischen 140 und 350 °C. Die Restmasse des Feststoffes aus der wasserfreien Umsetzung beträgt 71 %, aus der unter Zugabe von 0.5 % Wasser 79 % und von 1 % Wasser 83 %. Eine noch größere Wasserzugabe hätte im Hinblick auf die organischen Bestandteile sicher noch positivere Effekte, wurde hier aber nicht weiter untersucht, da zu viel Wasser im System in Bezug auf die Gesamtleistung aufgrund der Gefahr von Oxidation der Aluminiumsubstrate im späteren Beschichtungssystem zu vermeiden ist. Aus diesem Grund sollte der Wassergehalt so gering wie möglich gehalten werden. Da der größte Sprung in der Beeinflussung der Restmasse im Vergleich zur wasserfreien Umsetzung hier schon bei der Zugabe von 0.5 % zu sehen ist, kann dieser Wert für die weiteren Untersuchungen als optimal angesehen werden, auch wenn immer noch ein beträchtlicher Anteil an organischen Verunreinigungen zu beobachten ist. Grundsätzlich wäre anzunehmen, dass der Anteil an organischen Bestandteilen mit einer längeren

Behandlungsdauer noch weiter reduziert werden könnte. Thermogravimetrische Messungen einer statt für fünf Minuten für zwei Stunden behandelten Probe zeigen jedoch einen gegenteiligen Effekt (Abbildung 37b). Der Anteil durch Pyrolyse zersetzter organischer Bestandteile steigt dabei um 13 %. Dies kann durch eine zunehmende Zersetzung des Reaktionsmediums bei längerer thermischer Behandlung am Siedepunkt erklärt werden.

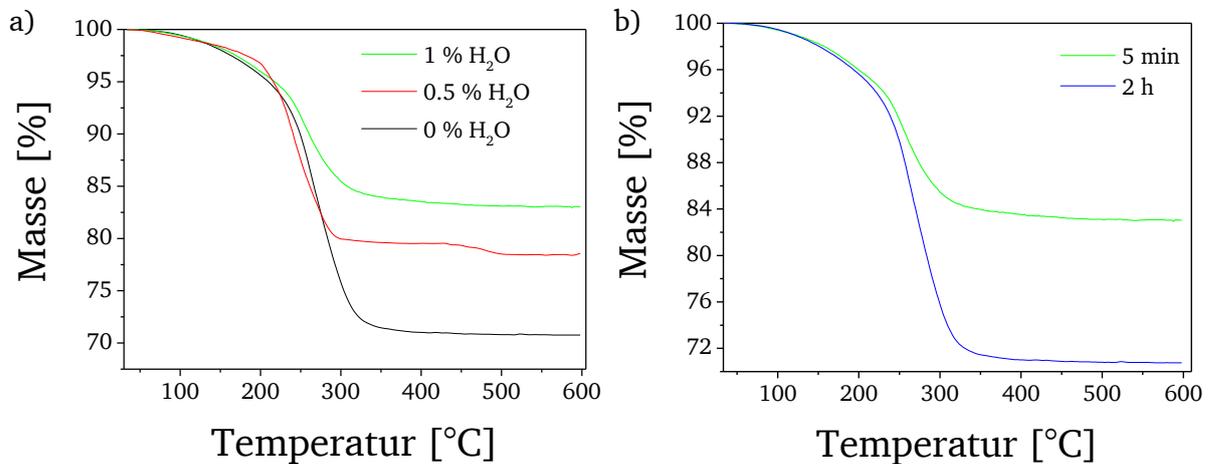


Abbildung 37: Thermogravimetrische Messungen unter Sauerstoffatmosphäre der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von FeUN für 2 h bei 120 °C in Methoxypropanol (a) unter Zugabe von 0 % (schwarz), 0.5 % (rot) und 1 % (grün) Wasser und anschließender Wärmebehandlung in Diphenylether bei 259 °C für 5 Minuten und (b) für die mit 1 % H<sub>2</sub>O umgesetzte Probe für 5 Minuten (grün) und 2 Stunden (blau).

Der einfachste Weg zur Reduktion der Verunreinigungen wäre weiterhin die Pyrolyse unter Sauerstoffatmosphäre. Bei ausgehend von FeUN in Methoxypropanol beschichteten und in Diphenylether behandelten Aluminiumpigmenten kommt es dabei jedoch weiterhin zu einer Agglomeration (vgl. Kapitel 2.3.2, Untersuchung der Pigmentagglomeration). Der Grund dafür kann sein, dass bei der Kalzinierung eine enorme Menge an Energie frei wird. Diese dadurch kurzfristig entstehende Wärme könnte zu einem Verschmelzen der Teilchen führen. DSC Messungen des ohne Pigment gefällten Feststoffes zeigen, dass die Pyrolyse an Luft stark exotherm ist und eine Energie von 1521 J/g frei wird. Wird die Kalzinierung unter Argonatmosphäre durchgeführt, so sinkt diese deutlich auf 130 J/g. Dementsprechend könnte die weitere Behandlung unter Inertbedingungen eine Verringerung der organischen Verunreinigungen ohne Agglomeration des Materials ermöglichen. Thermogravimetrische Messungen zeigen, dass die Reduktion der organischen Reste so tatsächlich erreichbar ist (Abbildung 38). Während der Masseverlust des in Methoxypropanol bei 120 °C aus FeUN gefällten und in Diphenylether bei 259 °C behandelten Feststoffes noch 21 % betrug, sinkt er nach Kalzinierung unter Argonatmosphäre bei 310 °C für 45 Minuten auf lediglich 6.5 % (Abbildung 38a). Dieser Masseverlust ist dabei unabhängig von der Menge an Wasser, welche ursprünglich bei der Fällung in Methoxypropanol eingesetzt wurde; liegt der Wasseranteil bei 1 %, so ist er genauso groß (Abbildung 38b); lediglich die Steigung der Kurve zeigt leichte Unterschiede. Die Dauer der Kalzinierung hat ebenfalls keine Bedeutung. So ist es möglich, die Dauer auf nur eine Minute zu reduzieren, ohne dass es zu einem Anstieg des Anteils an Verunreinigungen käme (Abbildung 38c).

Wie im späteren Verlauf der Arbeit noch näher erläutert wird (vgl. Kapitel 2.3.2, Untersuchung der Pigmentagglomeration), findet die sonst problematische Agglomeration des Feststoffes während der Kalzinierung nicht statt, wenn unter Inertbedingungen gearbeitet wird. Dies eröffnet die Möglichkeit einer Vereinfachung des gesamten Verfahrens. Die TG des mit 1 % H<sub>2</sub>O in Methoxypropanol umgesetzten FeUN (Abbildung 31) zeigt, dass die Zersetzung der

gesamten organischen Bestandteile bis 290 °C abgeschlossen ist. Da diese Temperatur auch bei der hier vorgestellten Kalzinierung unter Argonatmosphäre verwendet wird, sollte es möglich sein, dass Präzipitat so direkt der Pyrolyse auszusetzen, womit der Schritt der thermischen Behandlung in Diphenylether entfällt. Tatsächlich zeigt die thermogravimetrische Messung des gefällten und direkt unter Argon kalzinierten Materials nur noch einen Masseverlust von 5.5 % und liegt somit in derselben Größenordnung wie die Proben, welche vor der Pyrolyse in Diphenylether behandelt wurden (Abbildung 38d). Im Hinblick auf die Zersetzung der organischen Bestandteile kann dieser Schritt dementsprechend als nicht unbedingt notwendig betrachtet werden. Nichtsdestotrotz bietet die thermische Behandlung in flüssigem Medium eine attraktive Alternative zur Kalzinierung und die Möglichkeit, den Anteil an organischen Verunreinigungen ohne Trocknung zu reduzieren.

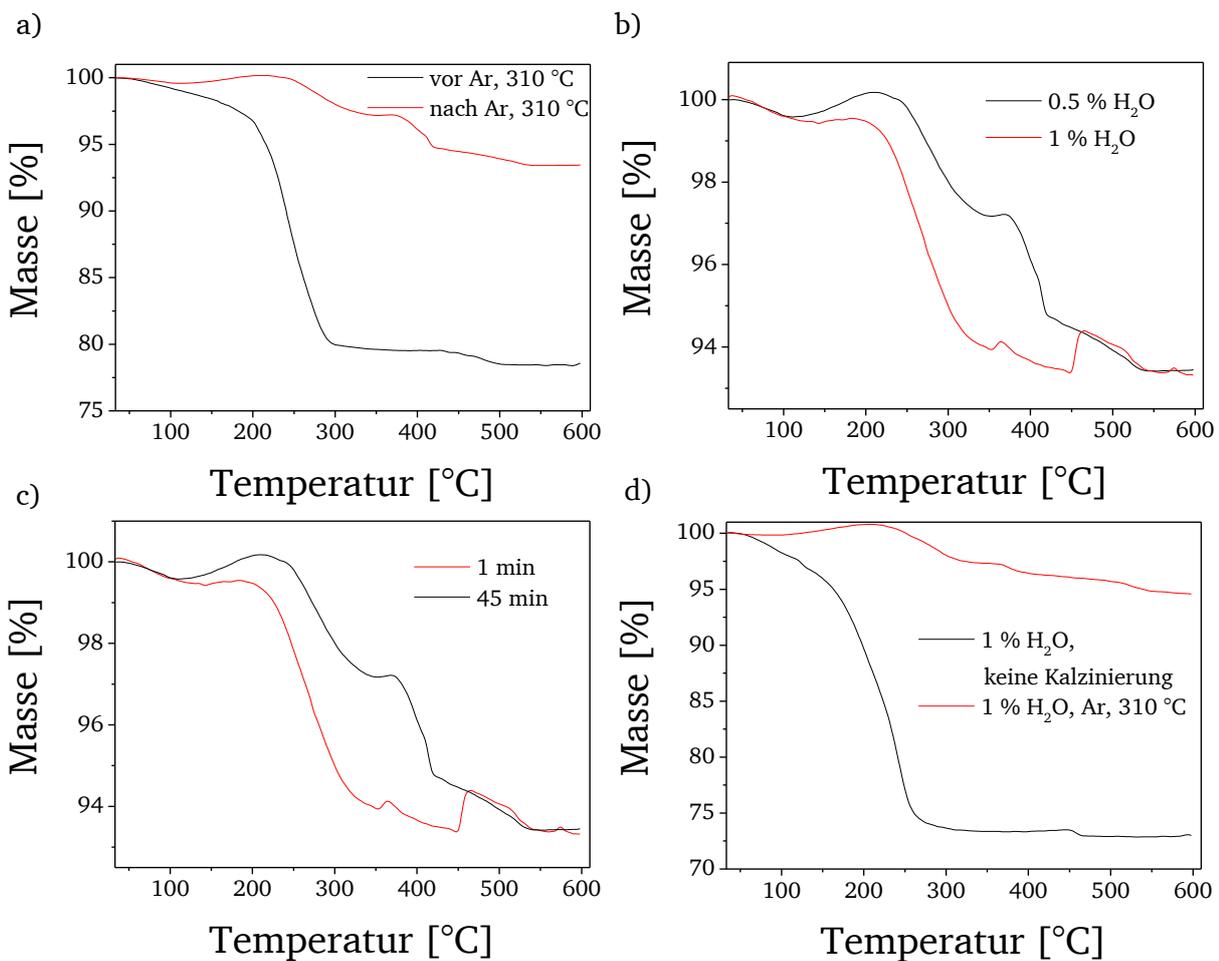


Abbildung 38: Thermogravimetrische Messungen unter Sauerstoffatmosphäre der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von FeUN für 2 h bei 120 °C in Methoxypropanol (a) unter Zugabe von 0.5 % H<sub>2</sub>O, anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) vor (schwarz) und nach (rot) Kalzinierung unter Argonatmosphäre für 45 min; (b) unter Zugabe von 0.5 % (schwarz) und 1 % (rot) H<sub>2</sub>O, anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) und Kalzinierung unter Argonatmosphäre für 45 min; (c) unter Zugabe von 0.5 % H<sub>2</sub>O, anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) und Kalzinierung unter Argonatmosphäre für 5 min (schwarz) und 45 min (rot); (d) unter Zugabe von 1 % H<sub>2</sub>O ohne weitere Behandlung (schwarz) und anschließender direkter Kalzinierung unter Argonatmosphäre bei 310 °C für 30 Minuten (rot).

Neben dem Anteil an organischen Bestandteilen ist die Art der Eisenpezies ein entscheidender Faktor für die späteren optischen Eigenschaften der beschichteten Pigmente. Die bisherigen IR-Spektren des in Methoxypropanol gefällten Materials hatten gezeigt, dass es sich dabei vor allem um FeOOH handelt (Abbildung 33). Bereits nach Behandlung in Diphenylether waren die zugehörigen Banden allerdings deutlich reduziert (Abbildung 36). XRD Messungen (Abbildung 39) zeigen, dass es stattdessen erste Hinweise auf die Anwesenheit von Maghemit gibt, auch wenn die zugehörigen Reflexe noch sehr breit sind und eine schwache Intensität besitzen, was auf eine geringe Kristallinität schließen lässt. Wird das abgeschiedene Material weiter in Argon kalziniert, so nimmt die Intensität dieser Reflexe deutlich zu, sodass im Zusammenhang mit dem nur noch geringen Masseverlust (Abbildung 38) davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt tatsächlich primär um  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  handelt. Theoretisch könnte auch Magnetit vorhanden sein, welches ein nur geringfügig anderes Diffraktogramm aufweist. Dies kann jedoch ausgeschlossen werden, da in der TG des untersuchten Materials kein Hinweis auf eine Oxidation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu beobachten ist.

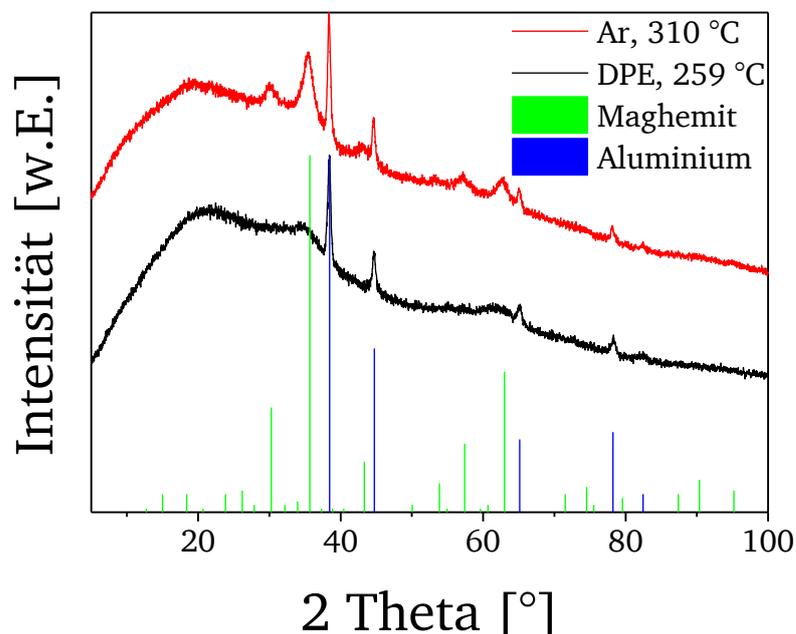


Abbildung 39: XRD Messungen der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von FeUN für 2 h bei 120 °C in Methoxypropanol unter Zugabe von 0.5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) (schwarz) und daran anschließender Kalzinierung unter Argonatmosphäre (310 °C, 1 min) (rot) im Vergleich mit Maghemit (grün) (JCPDS Nr. 25-1402) und Aluminium (blau) (JCPDS Nr. 04-0787). Die Aluminiumreflexe stammen von Aluminiumbasispigmenten, welche mit dem gefällten Feststoff beschichtet wurden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es möglich ist, durch Umsetzung von FeUN in Methoxypropanol bei 120 °C für 2 h einen Feststoff zu fällen. Dabei entsteht jedoch kein reines Oxid, sondern eine Mischung aus FeOOH und zu 42 % organischen Verunreinigungen. Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich dabei primär um Harnstoff handelt. Der Anteil an organischen Bestandteilen kann durch Zugabe von Wasser zur Reaktionslösung sowie thermische Behandlung in Diphenylether bei 259 °C für 5 Minuten deutlich auf 21 % gesenkt werden. Soll die restliche Verunreinigung komplett entfernt werden, so ist es unumgänglich, das Präzipitat zu trocknen und in Argon bei 310 °C zu kalzinieren. Dadurch kann der Anteil organischer Bestandteile weiter auf ca. 5 % gesenkt und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  erhalten werden. Die in diesem Kapitel beschriebenen Zusammenhänge sind in Abbildung 40 noch einmal schematisch zusammengefasst.

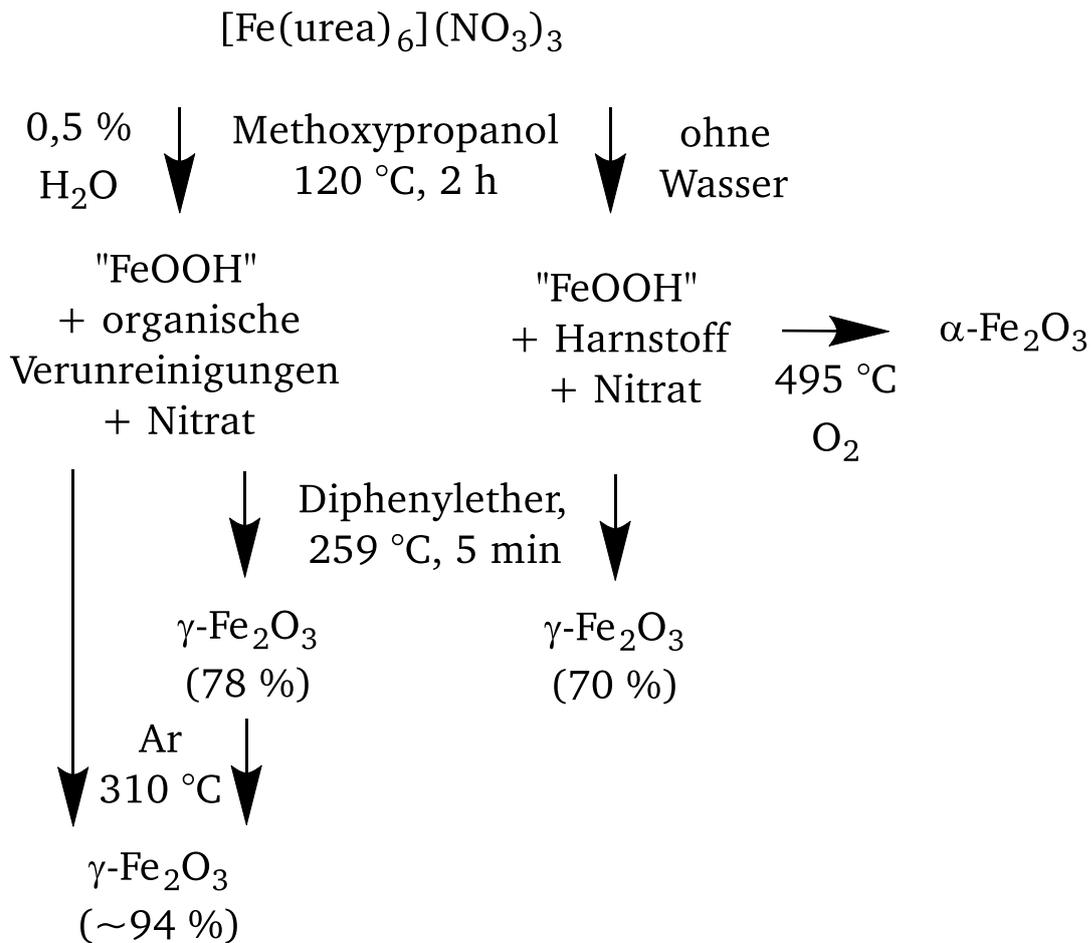


Abbildung 40: Schematische Darstellung der Fällung sowie Weiterbehandlung von Präzipitaten durch thermische Zersetzung von FeUN in Methoxypropanol sowie der nachgewiesenen Reaktionsprodukte. Die Zahlen in Klammern geben die gemessenen keramischen Ausbeuten der jeweiligen Oxide an.

### 2.2.2. Thermische Degradation von Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat

Als alternatives Material zum zuvor besprochenen Eisenoxid sollte es ausgehend von Kupferharnstoffnitrat (CuUN) möglich sein, unter vergleichbaren Bedingungen auch eine Schicht aus Kupferoxid zu synthetisieren. Da durch die thermogravimetrischen Charakterisierungen der reinen Vorläuferverbindungen an Luft bereits verschiedene thermische Zerfallsmechanismen für FeUN und CuUN identifiziert werden konnten (vgl. Kapitel 2.1.2), ist möglicherweise auch bei der Umsetzung in Lösung von Unterschieden auszugehen. Tatsächlich zeigen sich bei der Untersuchung des Produktes, welches bei zweistündigem Sieden einer CuUN-Lösung in Methoxypropanol ausfällt, deutlich Unterschiede. Die thermogravimetrische Charakterisierung (Abbildung 41) verdeutlicht, dass es sich bei dem Produkt nicht um ein reines Oxid handelt, sondern mit einem Masseverlust von 67.6 % noch deutliche organische Verunreinigungen vorhanden sind. Dieser teilt sich auf in einen vorgelagerten Zersetzungsschritt von 4 % von 80-145 °C sowie eine schlagartige Degradation von 190-240 °C mit einer Masseabnahme um 63 %. Damit ist die Pyrolyse deutlich schneller beendet, als es für den Vorläuferkomplex noch zu beobachten war, welcher sich erst bei 415 °C komplett zersetzte. Zusätzlich ist der Zerfall der organischen Bestandteile auch bereits deutlich früher abgeschlossen als es bei dem ausgehend von FeUN gefällten Feststoff der Fall ist. Dies erscheint auf den ersten Blick widersprüchlich, da FeUN an Luft das deutlich attraktivere Pyrolyseverhalten mit einer einstufigen Zersetzung um 200 °C zeigt.

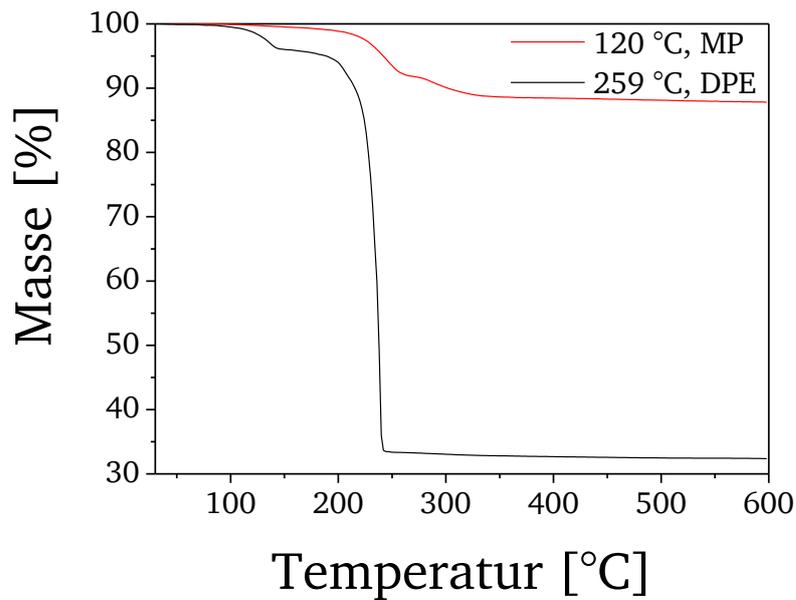


Abbildung 41: Thermogravimetrische Messungen unter Sauerstoffatmosphäre des erhaltenen Feststoffes aus der Umsetzung von CuUN für 2 h bei 120 °C in Methoxypropanol (schwarz) sowie nach anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min)(rot).

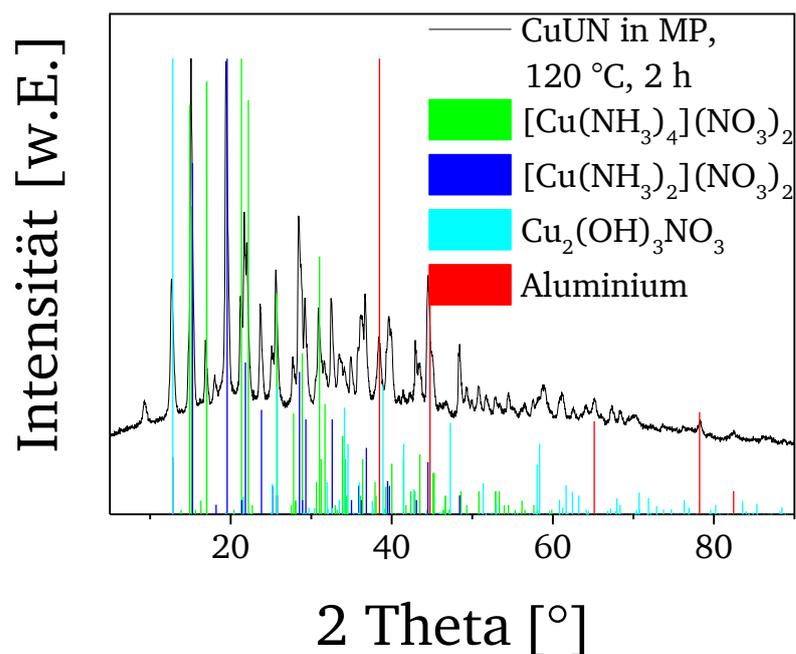


Abbildung 42: XRD Messung des erhaltenen Feststoffes aus der Umsetzung von CuUN für 2 h bei 120 °C in Methoxypropanol (schwarz) im Vergleich mit Tetraamminkupfernitrat (grün)(JCPDS Nr. 51-0271), Diamminkupfernitrat (blau)(JCPDS Nr. 48-1187), Kupfernitrathydroxid (cyan)(COD Nr. 9012715) und Aluminium (rot)(JCPDS Nr. 04-0787). Die Aluminiumreflexe stammen von Aluminiumbasispigmenten, welche mit dem gefällten Feststoff beschichtet wurden.

Zur Untersuchung des Ursprungs der Änderungen im thermischen Verhalten wurde ein Röntgendiffraktogramm des bei 120 °C in Methoxypropanol aus CuUN gefällten Feststoffes aufgenommen (Abbildung 42). Darin kann eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt primär um verschiedene Amin substituierte Kupfernitratre handelt. Konkret sind die erwarteten Reflexe von Di- und Tetraamminkupfer(II)nitratre sichtbar. Als Nebenphase kann auch Gerhardtite ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ) nachgewiesen werden. Einige verbleibende Reflexe können nicht konkret zugeordnet werden, sind möglicherweise aber auf weitere Kupfernitratre und

-hydroxide zurückzuführen. Dies erklärt auch die Form des gemessenen Masseverlustes bei der Pyrolyse des Präzipitats (Abbildung 41); diese Art der Degradation in zwei Schritten mit einem schlagartigen Masseverlust um 240 °C ist so auch in der Literatur für  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  beschrieben.<sup>[197]</sup> Die erwartete Abnahme für Tetraamminkupfernitrat wäre 68.9 %, für Diamminkupfernitrat 64.1 % und damit im Bereich der hier gemessenen. Dementsprechend ist auch die Charakteristik der im Infrarotspektrum gemessenen Banden (Abbildung 43). Die nachgewiesenen Schwingungen bei  $3344 \text{ cm}^{-1}$  (v,  $\text{NH}_3$ ),  $3273 \text{ cm}^{-1}$  (v,  $\text{NH}_3$ ),  $3186 \text{ cm}^{-1}$  (v,  $\text{NH}_3$ ),  $1626 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{NH}_3$ ),  $1337 \text{ cm}^{-1}$  (v,  $\text{NO}_3$ ),  $1234 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{NH}_3$ ),  $1045 \text{ cm}^{-1}$  (v,  $\text{NO}_3$ ),  $818 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{NH}_3$ ) und  $690 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho$ ,  $\text{NH}_3$ ) sind ebenfalls typisch für diese Verbindung.<sup>[190,198]</sup> Anzeichen für die Anwesenheit von intaktem Harnstoff sind nicht mehr vorhanden. Die energetische Triebkraft für die zumindest weitgehende Zersetzung des Liganden liegt in der Bildung des Amminkomplexe. Das benötigte Ammoniak für die Entstehung der Koordinationsverbindung wird durch Degradation von Harnstoff erhalten. Mit Eisen als Zentralkation ist ein solcher Komplex nicht stabil, weswegen dieser Effekt bei der Zersetzung von FeUN nicht auftritt und der Harnstoff dort bei der Umsetzung in Methoxypropanol bei 120 °C weitgehend intakt bleibt.

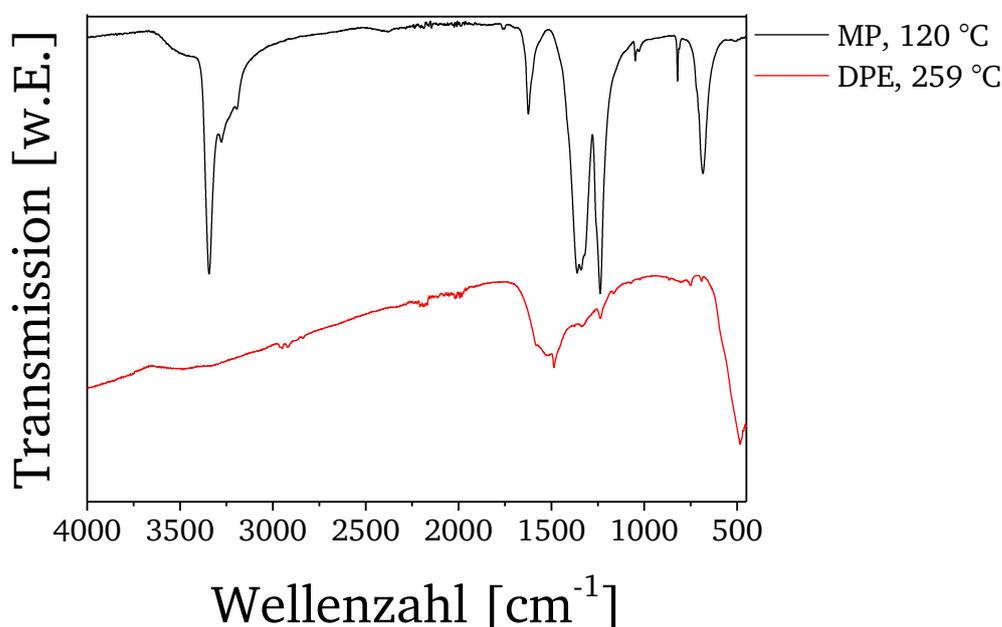


Abbildung 43: Infrarotspektren der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von CuUN bei 120 °C für 2 h in Methoxypropanol (MP, schwarz) und anschließender thermischer Behandlung für 5 Minuten in Diphenylether, 259 °C (DPE, rot).

Die Eignung für die weitere Umwandlung des gefällten Feststoffes in ein Oxid und die Reduktion der organischen Verunreinigungen hat für das analog hergestellte Eisenpräzipitat bereits die thermische Behandlung in Diphenylether gezeigt (vgl. Kapitel 2.2.1). Daher kann dieser Ansatz auch für das Kupferpräzipitat als sinnvoll angenommen werden, da die Pyrolyse des Feststoffes unter Bildung von Kupferoxid laut der zuvor gezeigten thermogravimetrischen Messung unter Sauerstoffatmosphäre (Abbildung 41) bereits bei 240 °C abgeschlossen ist. Tatsächlich zeigt die Messung des in Diphenylether bei 259 °C für 5 Minuten behandelten kupferhaltigen Präzipitats, dass sich der Masseverlust deutlich von 67.6 % auf 12 % verringert. Dieser beginnt bei 150 °C und ist bei 333 °C abgeschlossen. Die infrarotspektroskopische Untersuchung (Abbildung 43) zeigt, dass die Amminkomplexe komplett degradiert und stattdessen nur noch organische Fragmente vorhanden sind. Die Banden bei  $1572 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1477 \text{ cm}^{-1}$  und  $859 \text{ cm}^{-1}$  deuten auf durch Triazine hervorgerufene Ringschwingungen hin, welche bei der Pyrolyse von Harnstoffresten entstehen, welche bei der ursprünglichen Umsetzung in Methoxypropanol nicht

für die Bildung der Amminokomplexe verbraucht wurden.<sup>[190]</sup> Diese Verunreinigung ist auch für die sehr breite Bande um  $1518\text{ cm}^{-1}$  verantwortlich, welche auf Carbonate schließen lässt.<sup>[190]</sup> Bei der Bande bei  $1238\text{ cm}^{-1}$  könnte es sich um eine C-O Streckschwingung handeln.<sup>[190]</sup> Weitere Hinweise auf die Art des bei der thermischen Behandlung erhaltenen Feststoffes liefert das zugehörige Röntgendiffraktogramm (Abbildung 44). Die zuvor beobachteten Komplexe sind nicht mehr sichtbar, dafür kann die Bildung von Kupferoxid nachgewiesen werden.

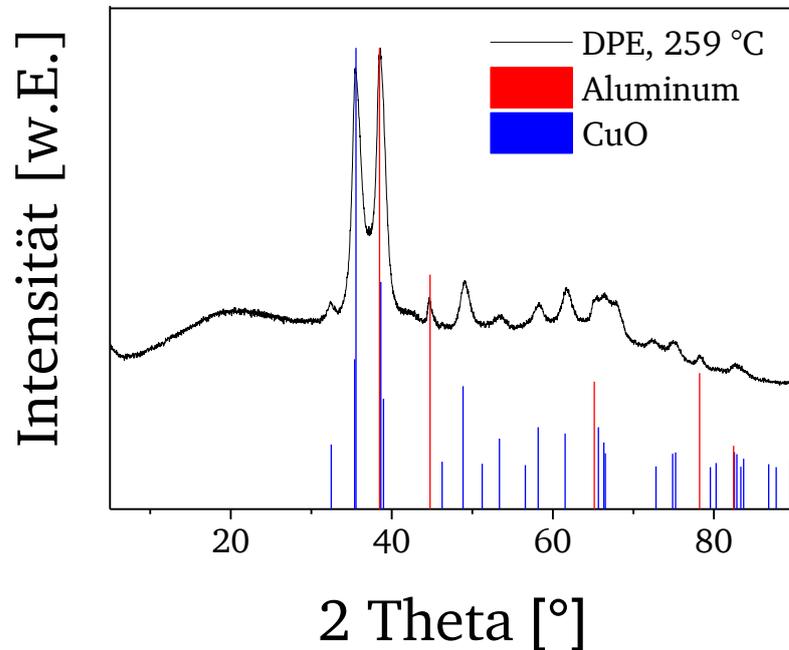


Abbildung 44: XRD Messung des erhaltenen Feststoffes aus der Umsetzung von CuUN für 2 h bei  $120\text{ °C}$  in Methoxypropanol und anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether bei  $259\text{ °C}$  für 5 min (schwarz) im Vergleich mit Kupferoxid (blau)(JCPDS Nr. 80-0076) und Aluminium (rot)(JCPDS Nr. 04-0787). Die Aluminiumreflexe stammen von Aluminiumbasispigmenten, welche mit dem gefällten Feststoff beschichtet wurden.

Insgesamt weist CuUN damit bei thermischer Behandlung in Lösung im Vergleich mit FeUN ein deutlich anderes Verhalten auf. Bei der Umsetzung in Methoxypropanol kommt es unter weitestgehender Degradation der Harnstoffliganden zur Bildung von Di- und Tetraamminkupfernitrat, welches sich nach fünfminütigem Sieden in Diphenylether in Kupferoxid umwandelt. Der Anteil an verbleibenden organischen Fragmenten ist mit 12 % deutlich geringer, als es bei FeUN nach vergleichbarer Behandlung der Fall war (29 %). CuUN erscheint damit für die Bildung einer möglichst reinen Oxidschicht besser geeignet und zeigt einen deutlich klareren Zerfallsmechanismus. Die hier beschriebenen Vorgänge bei der lösungsbasierten Oxidbildung ausgehend von CuUN sind in Abbildung 45 schematisch dargestellt.

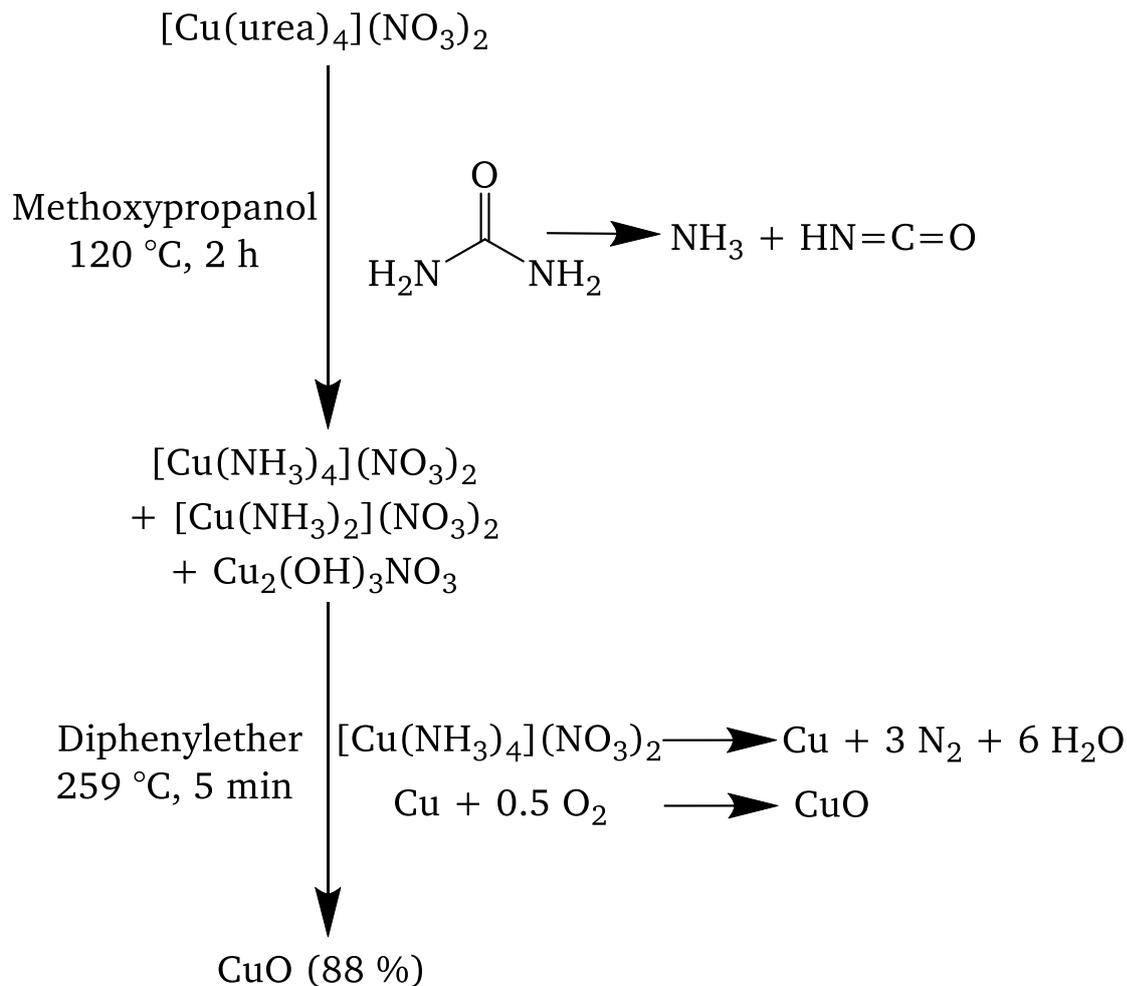


Abbildung 45: Schematische Darstellung der bei der lösungsbasierten thermischen Behandlung von CuUN nachweisbaren Produkte sowie der während der Umsetzungsschritte ablaufenden Reaktionen der Harnstoffdegradation, bei welcher der zur Bildung der Zwischenstufe nötige Ammoniak gebildet wird, sowie der Kupferoxidbildung.

### 2.2.3. Thermische Degradation von Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat

Ein weiteres Oxid mit relativ hohem Brechungsindex, welches für Interferenzpigmente grundsätzlich geeignet ist, ist Cobaltoxid  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Als Ausgangsstoff der Oxidbildung wird hier die lösungsbasierte thermische Zersetzung von Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat (CoUN) untersucht. Die Form der gemessenen thermogravimetrischen Kurve der Pyrolyse von CuUN und CoUN an Luft (Abbildung 25, 26) weist eine Ähnlichkeit auf, woraus auch auf einen prinzipiell ähnlichen Mechanismus bei der thermischen Behandlung in Lösung geschlossen werden kann. Tatsächlich zeigt die gemessene TG des nach fünfstündigem Sieden von CoUN in Methoxypropanol ausgefallenen Feststoffes (Abbildung 46) einen ähnlichen Verlauf wie die des ausgehend von CuUN erhaltenen Präzipitats (Abbildung 41). Von 100-155 °C gibt es einen vorgelagerten Masseverlust von 13 %, von 155-193 °C einen sprunghaften Abfall um 65.5 %. Die keramische Ausbeute beträgt damit 23.5 %. Dies lässt darauf schließen, dass es ebenso wie beim Cu-Präzipitat zur Bildung von Ammincomplexen kommt. Die keramische Ausbeute von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$  beträgt 23.1 % und liegt somit im Bereich der hier gemessenen. Die infrarotspektroskopische Untersuchung bestätigt diese Hypothese (Abbildung 47). Banden bei 3443  $\text{cm}^{-1}$  (v,  $\text{NH}_3$ ), 3274  $\text{cm}^{-1}$  (v,  $\text{NH}_3$ ), 3200  $\text{cm}^{-1}$  (v,  $\text{NH}_3$ ), 1619  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{NH}_3$ ), 1306  $\text{cm}^{-1}$  (v,  $\text{NO}_3$ ), 1256  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{NH}_3$ ), 1037  $\text{cm}^{-1}$  (v,  $\text{NO}_3$ ), 824  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{NH}_3$ ) weisen eindeutig die Anwesenheit von Hexaammincobalt(III)nitrat nach.<sup>[190]</sup>

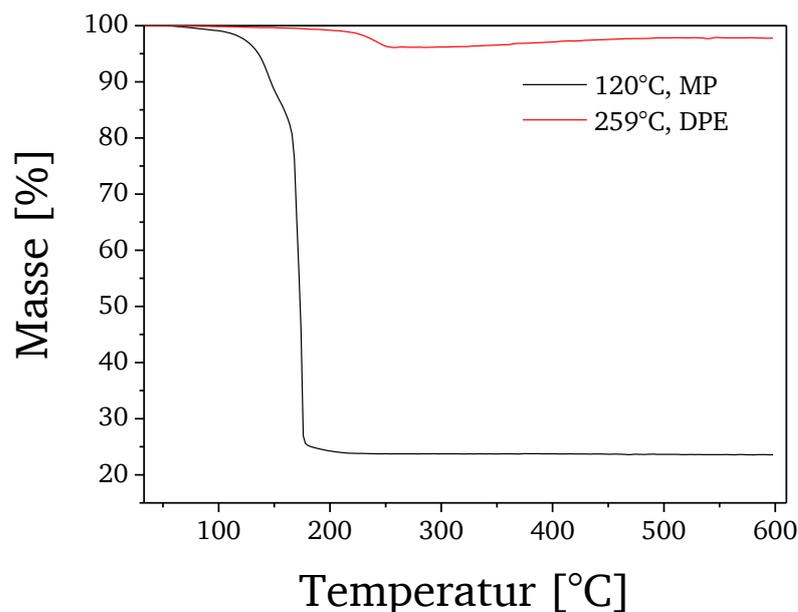


Abbildung 46: Thermogravimetrische Messungen unter Sauerstoffatmosphäre des erhaltenen Feststoffes aus der Umsetzung von CoUN für 5 h bei 120 °C in Methoxypropanol (MP, schwarz) sowie nach anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min)(DPE, rot).

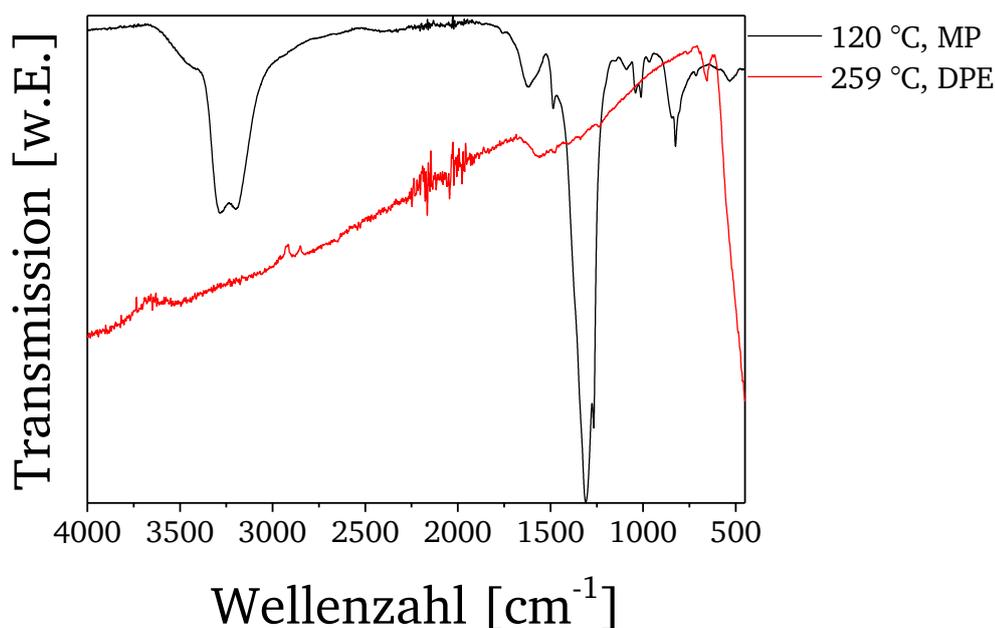


Abbildung 47: Infrarotspektren der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von CoUN bei 120 °C für 2 h in Methoxypropanol (MP, schwarz) und anschließender thermischer Behandlung für 5 Minuten in Diphenylether, 259 °C (DPE, rot).

Ebenso wie die zuvor besprochenen Präzipitate kann auch das aus CoUN in Methoxypropanol bei 120 °C erhaltene in Diphenylether weiter bei 259 °C thermisch behandelt werden. Dabei findet eine nahezu vollständige Zersetzung des Amminkomplexes statt. Die thermogravimetrische Messung des daraus erhaltenen Produktes (Abbildung 46) weist lediglich einen Masseverlust von 4 % auf, welcher zwischen 187 und 252 °C auftritt. Im Anschluss deutet eine langsame Zunahme um 1.7 % auf eine Oxidation einer Cobaltspezies hin. Das zugehörige Infrarotspektrum des Feststoffes nach Behandlung in Diphenylether zeigt dementsprechend kaum noch Schwingungen organischer Bestandteile (Abbildung 47). Lediglich breite Banden um 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  weisen auf eine geringe Menge an gebildeten Triazinen hin<sup>[190]</sup>, die aus

Harnstoffresten entstanden sind, welche nicht im ersten Umsetzungsschritt in Methoxypropanol umgewandelt wurden. Das gemessene Röntgendiffraktogramm des wärmebehandelten Präzipitats zeigt, dass es sich um eine Mischung aus CoO und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> handelt. Dies ist in Übereinstimmung mit der gemessenen TG, laut welcher es bei weiterer Kalzinierung kommt, welcher somit auf die vollständige Oxidation zu reinem Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zurückzuführen ist (Abbildung 48). Die lösungsbasierte thermische Umsetzung von CoUN zu Cobaltoxiden ist somit möglich. Der Zersetzungsmechanismus ist dabei derselbe wie der zuvor für CuUN diskutierte (vgl Kapitel 2.2.2). Der gemessene Masseverlust des nach Behandlung in Diphenylether bei 259 °C erhaltenen Feststoffes ist dabei der geringste der bisher betrachteten Komplexe; es wird also ein im Vergleich sehr reines Oxid erhalten.

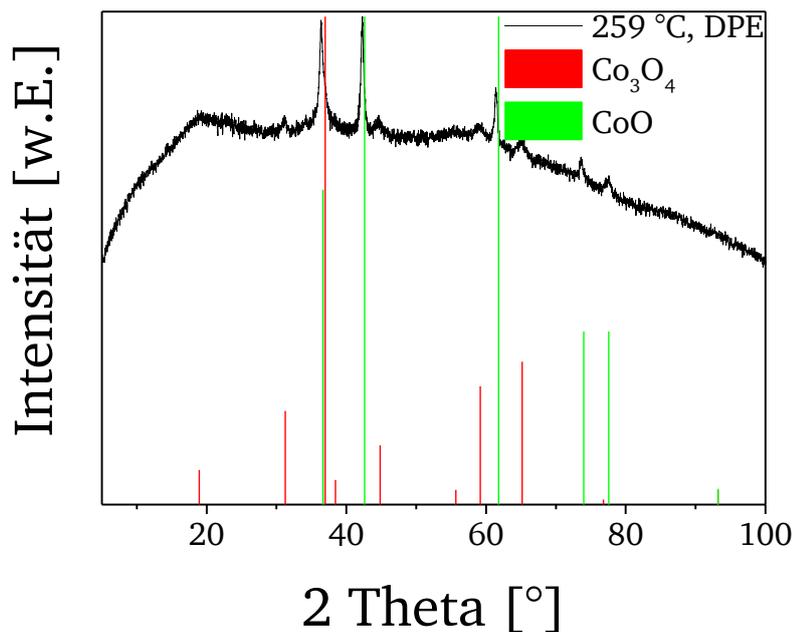


Abbildung 48: XRD Messung des erhaltenen Feststoffes aus der Umsetzung von CoUN für 2 h bei 120 °C in Methoxypropanol und anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (DPE) bei 259 °C für 5 min (schwarz) im Vergleich mit Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (rot)(JCPDS Nr. 01-1152) und CoO (grün)(JCPDS Nr. 01-1227).

#### 2.2.4. Thermische Degradation von Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat

Im Gegensatz zu den bisher gefällten Oxiden besitzt Zinkoxid einen niedrigen Brechungsindex, womit dieses weniger als Schichtmaterial für bunte Pigmente als viel mehr als Schutzschicht interessant sein könnte. Zur Fällung von Zinkoxid wird hier die Behandlung von Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat (ZnUN) in Methoxypropanol bei 120 °C für 2 h betrachtet. Die thermogravimetrische Messung des dabei erhaltenen Produktes zeigt einen dreistufigen Zerfall (Abbildung 49). Von 60-153 °C gibt es einen Masseverlust von 13 %, von 189-259 °C von 11 % und von 259-289 °C einen sprunghaften Abfall um 40.5 %. Insgesamt werden bei der Pyrolyse damit 64.5 % abgespalten. Weitere Hinweise auf die Art des Präzipitats sowie die ablaufenden Prozesse liefert das zugehörige Infrarotspektrum (Abbildung 50). Die beobachteten Banden bei 3307 cm<sup>-1</sup> (ν, NH<sub>3</sub>), 3233 cm<sup>-1</sup> (ν, NH<sub>3</sub>), 3184 cm<sup>-1</sup> (ν, NH<sub>3</sub>), 1622 cm<sup>-1</sup> (δ, NH<sub>3</sub>), 1329 cm<sup>-1</sup> (ν, NO<sub>3</sub>), 1255 cm<sup>-1</sup> (δ, NH<sub>3</sub>), 1040 cm<sup>-1</sup> (ν, NO<sub>3</sub>), 827 cm<sup>-1</sup> (δ, NH<sub>3</sub>) und 694 cm<sup>-1</sup> (ρ, NH<sub>3</sub>) lassen den Schluss zu, dass es sich bei dem bei der Umsetzung von ZnUN bei 120 °C in Methoxypropanol gebildeten Produkt analog zu den Beobachtungen bei CuUN und CoUN um einen Amminkomplex handelt.<sup>[190]</sup> Für Tetraamminzink(II)nitrat beträgt die keramische Ausbeute 31.6 %, für Diamminzink(II)nitrat 36,4 % was im Bereich der hier gemessenen von 35.5 % liegt. Die

Abweichung lässt auf eine Mischung beider Verbindungen schließen. Möglich ist des Weiteren, dass noch ein gewisser Anteil an Resten von unzersetztem Harnstoffligand vorhanden ist, auch wenn im Infrarotspektrum keine Hinweise darauf zu beobachten sind.

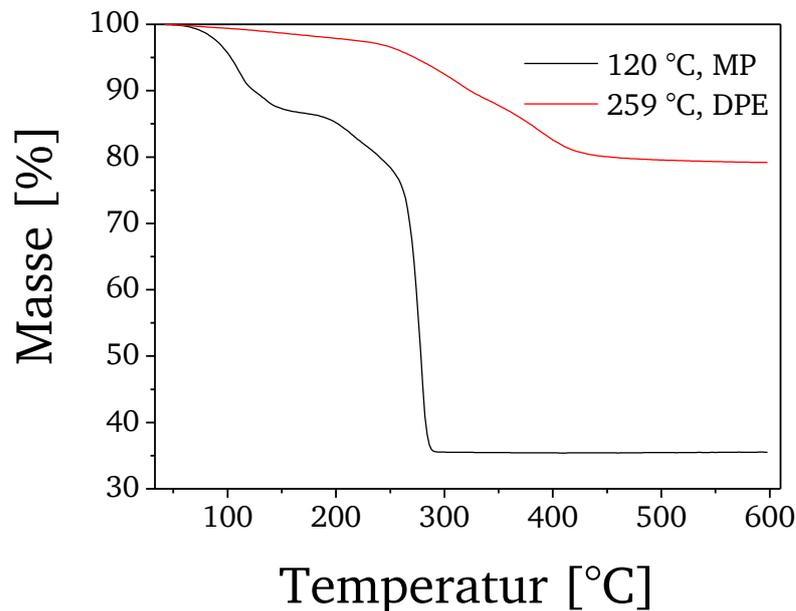


Abbildung 49: Thermogravimetrische Messungen unter Sauerstoffatmosphäre des erhaltenen Feststoffes aus der Umsetzung von ZnUN für 2 h bei 120 °C in Methoxypropanol (MP, schwarz) sowie nach anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min)(DPE, rot).

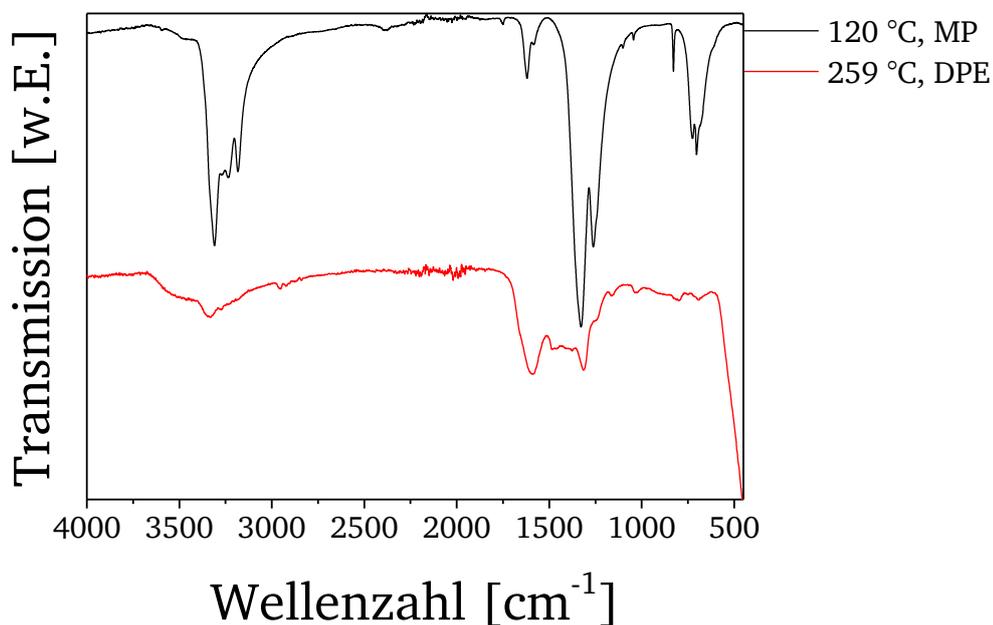


Abbildung 50: Infrarotspektren der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von ZnUN bei 120 °C für 2 h in Methoxypropanol (MP, schwarz) und anschließender thermischer Behandlung für 5 Minuten in Diphenylether, 259 °C (DPE, rot).

Der bei der Umsetzung einer ZnUN-Lösung bei 120 °C erhaltene Feststoff kann zur Reduktion der organischen Verunreinigungen analog zu den zuvor bereits besprochenen Präzipitaten aus FeUN, CuUN und CoUN einer thermischen Behandlung in Diphenylether bei 259 °C unterworfen werden. Die thermogravimetrische Messung des entsprechend erhaltenen Produktes zeigt nur noch einen Masseverlust von insgesamt 21 % (Abbildung 49). Von 60-239 °C gibt es einen langsamen Abfall um 3 %, von 239-443 °C einen steileren um 18 %. Das Infrarotspektrum des

erhaltenen Feststoffes nach der Behandlung in Diphenylether zeigt noch vorhandene Schwingungen bei  $3332\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ ,  $\text{NH}_3$ ),  $3274\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ ,  $\text{NH}_3$ ),  $3180\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ ,  $\text{NH}_3$ ),  $1594\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{NH}_3$ ),  $1242\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{NH}_3$ ),  $801\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{NH}_3$ ) und  $698\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho$ ,  $\text{NH}_3$ ) sowie  $1313\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ ,  $\text{NO}_3$ ) und  $1029\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ ,  $\text{NO}_3$ ), welche auf Verunreinigungen durch Ammoniak und Nitrate hinweisen (Abbildung 50). Im Vergleich zu den Banden vor der thermischen Nachbehandlung sind diese leicht verschoben, sodass davon ausgegangen werden kann, dass diese nicht mehr komplexiert vorliegen. Eine Schulter bei  $1659\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ) sowie Schwingungen bei  $1456\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ;  $\delta$ ,  $\text{OH}$ ),  $1242\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ),  $1163\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{CH}$ ) und  $698\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{OH}$ ) könnten auch Indizien für Phenolfragmente sein<sup>[190]</sup>, welche aus teilweiser Degradation von Diphenylether stammen. Aufschluss über die Art der Zinkspezies gibt das gemessene Röntgendiffraktogramm (Abbildung 51). Darin kann die Bildung von Zinkoxid nachgewiesen werden. Gleichzeitig sind aber auch zwei Reflexe bei geringen 2 Theta Werten vorhanden, welche nicht sicher zugeordnet werden können. Ihre sehr niedrige Lage mit  $6.1$  und  $8.6^\circ$  deutet auf einen organischen Ursprung hin, welcher im Zusammenhang mit dem in der TG gemessenen Anteil an Verunreinigungen von  $21\%$  steht.

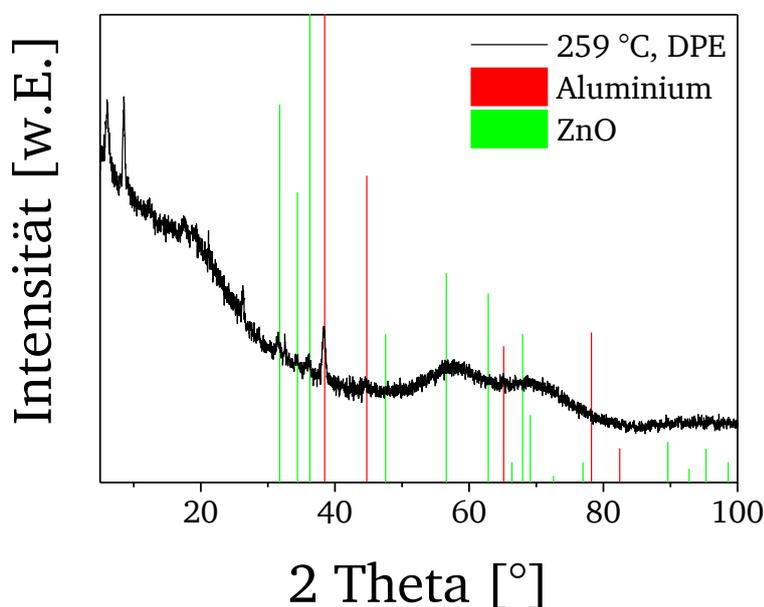


Abbildung 51: XRD Messung des erhaltenen Feststoffes aus der Umsetzung von ZnUN für 2 h bei  $120^\circ\text{C}$  in Methoxypropanol und anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether bei  $259^\circ\text{C}$  für 5 min (schwarz) im Vergleich mit Zinkoxid (grün)(JCPDS Nr. 36-1451) und Aluminium (rot)(JCPDS Nr. 04-0787). Die Aluminiumreflexe stammen von Aluminiumbasispigmenten, welche mit dem gefällten Feststoff beschichtet wurden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass ZnUN als Ausgangsstoff zur lösungsbasierten Synthese von Zinkoxid durch thermische Zersetzung grundsätzlich geeignet ist. Der dabei ablaufende Zerfallsmechanismus ist der gleiche wie der schon bei CuUN und CoUN beobachtete. Der Anteil an organischen Restverunreinigungen nach thermischer Behandlung in Diphenylether ist mit  $21\%$  verglichen mit den Präzipitaten aus CuUN ( $12\%$ ) und CoUN ( $4\%$ ) relativ hoch. Dies kann damit erklärt werden, dass die zur vollständigen Pyrolyse der gebildeten Zinkamminnitratkomplexe nötige Temperatur von  $287^\circ\text{C}$  (Abbildung 49) höher ist als bei den analogen Kupfer- ( $240^\circ\text{C}$ , Abbildung 41) und Cobaltkomplexen ( $193^\circ\text{C}$ , Abbildung 46). Damit liegt sie sogar über dem Siedepunkt von Diphenylether ( $259^\circ\text{C}$ ), worin die vergleichsweise nur unvollständige Zersetzung begründet liegt.

## 2.2.5. Thermische Degradation von Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat

Die bisher in dieser Arbeit betrachteten Komplexe sind sich alle sehr ähnlich durch ihren Aufbau aus einem Zentralmetallkation mit vier oder sechs Harnstoffliganden (Ausnahme ZnUN mit zusätzlich zwei Wasserliganden) in quadratisch-planarer oder oktaedrischer Koordination sowie Nitrat als Gegenion. Zur Untersuchung der Frage, wie groß der Einfluss des Harnstoffliganden ist und ob auch andere Liganden oder zumindest Harnstoffderivate zur Komplexbildung als Ausgangsstoffe für die Oxidfällung durch lösungsbasierte thermische Degradation genutzt werden können, wird an dieser Stelle Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat (ZnSCZ) untersucht. Semicarbazid als Harnstoffderivat sollte grundsätzlich ein ähnliches Verhalten wie Harnstoff zeigen. Ein erster Unterschied zeigt sich allerdings direkt im Lösungsverhalten, da ZnSCZ im Gegensatz zu den bisher betrachteten Koordinationsverbindungen nicht in Methoxypropanol löslich ist. Das einzige Medium mit ausreichendem Lösungsverhalten ist Dimethylsulfoxid, weshalb die Bedingungen für die thermische Umsetzung von ZnSCZ mit DMSO und einer Temperatur von 210 °C gewählt wurden. Nach zwei Stunden kommt es dabei zur Fällung eines Präzipitats, dessen thermogravimetrische Charakterisierung in Abbildung 52 gezeigt ist. Die Pyrolyse beginnt bei 66 °C mit einem Masseverlust von 5 % bis 138 °C, daraufhin zeigt sich ein sehr langsamer Abfall um 3,5 % bis 260 °C. Von 260-493 °C tritt ein Verlust von 25,5 % auf, von 493-592 °C um 16 %. Der letzte Schritt ist von 592-639 °C mit einer Abnahme von 14 % zu beobachten. Der gesamte Masseverlust ist somit mit 54 % der höchste der in dieser Arbeit untersuchten Präzipitate.

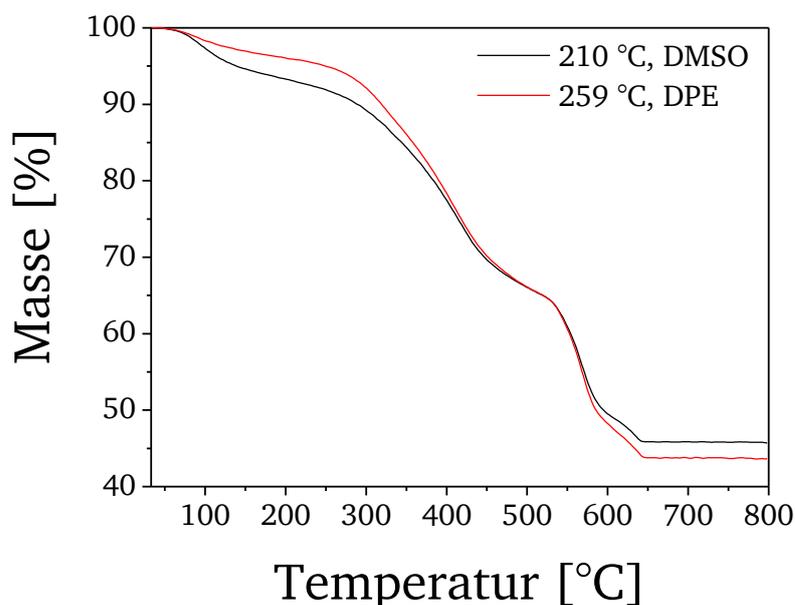


Abbildung 52: Thermogravimetrische Messungen unter Sauerstoffatmosphäre des erhaltenen Feststoffes aus der Umsetzung von ZnSCZ für 2 h bei 210 °C in Dimethylsulfoxid (DMSO, schwarz) sowie nach anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min)(DPE, rot).

Zur weiteren Untersuchung der vorhandenen organischen Verunreinigungen wurden infrarotspektroskopische Messungen durchgeführt (Abbildung 53). Im Vergleich mit dem Spektrum des Ausgangskomplexes zeigt sich, dass mit  $1621\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ , CO),  $1585\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ , NH),  $1511\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , NH),  $1329\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ , NO),  $1296\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ , NO),  $1083\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ , CN),  $818\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ , NO),  $785\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , CH),  $748\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , CH) vom ZnSCZ stammende Schwingungen noch zu beobachten sind.<sup>[190]</sup> Diese sind im Infrarotspektrum des Präzipitats aber teilweise verschoben, sodass der Komplex grundsätzlich zwar zersetzt ist, die Liganden an sich aber größtenteils noch intakt und

zumindest teilweise im gefällten Feststoff präsent sind. Die Amin- und Alkylschwingungen zwischen 2950 und 3447  $\text{cm}^{-1}$  werden komplett von einer breiten OH-Bande überlagert.<sup>[190]</sup> Zusätzlich sind neue Schwingungen zu beobachten. Die Bande bei 1296  $\text{cm}^{-1}$  nimmt beim Präzipitat verglichen mit unzersetztem ZnSCZ zu, was auf Anwesenheit von  $\text{SO}_2$ -Streckschwingungen zurückgeführt werden kann, welche durch beginnende Degradation des Lösemittels DMSO entstanden sind.<sup>[190]</sup> Weitere durch organische Fragmente aus teilweiser Ligandzersetzung hervorgerufene Schwingungen sind bei 1717  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ , CO), 1461  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ , CH) und 658  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ , NH) zu beobachten.<sup>[190]</sup>

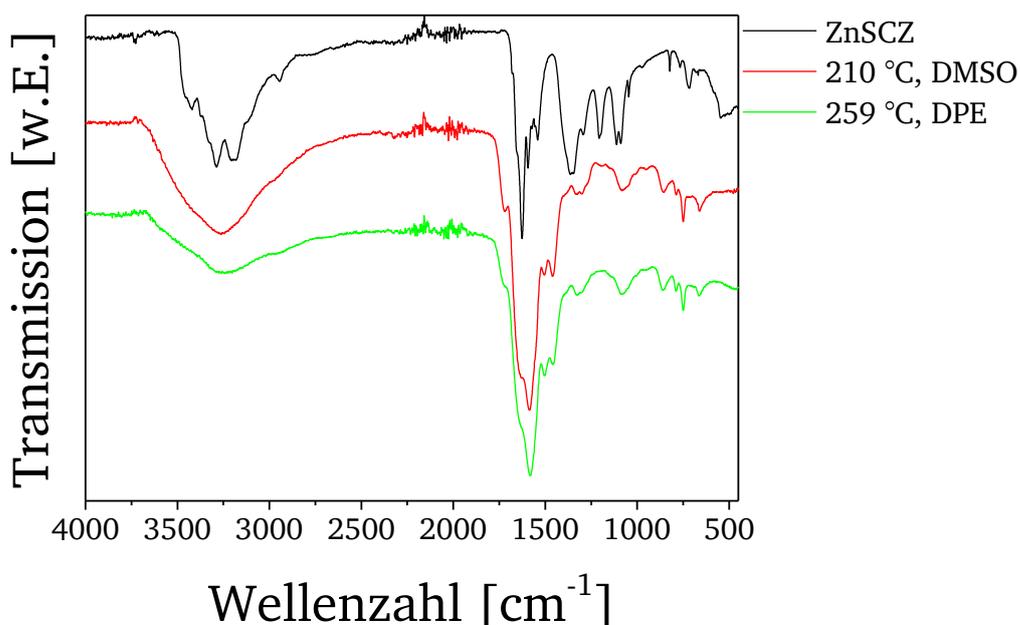


Abbildung 53: Infrarotspektren der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von ZnSCZ bei 210 °C für 2 h in Dimethylsulfoxid (DMSO, rot) und anschließender thermischer Behandlung für 5 Minuten in Diphenylether, 259 °C (DPE, grün) verglichen mit dem Spektrum des unzersetzten ZnSCZ (schwarz).

Während die thermische Behandlung in Diphenylether bei 259 °C für die untersuchten Harnstoffnitrate gut geeignet zur Reduktion der organischen Verunreinigungen ist, kann im Falle des Präzipitats aus der thermischen Umsetzung von ZnSCZ kein wesentlicher positiver Effekt beobachtet werden. Im Gegenteil nimmt der Masseverlust sogar um 2 % zu, was auf geringen Anteil an Fragmenten aus einer Degradation von Diphenylether zurückzuführen sein kann (Abbildung 52).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Änderung des Liganden einen entscheidenden Einfluss auf das thermische Zersetzungsverhalten in Lösung hat. Selbst bei einer Umsetzung des Semicarbazidkomplexes bei 210 °C ist der Anteil an organischen Verunreinigungen deutlich erhöht. Die für die meisten Harnstoffkomplexe beobachtete Umwandlung zum Amminkomplex findet nicht statt. Verglichen mit der FeUN-Zersetzung, welche ebenfalls ohne eine solche Konversion abläuft, ist der Masseverlust ebenfalls nachteilig. Dies ist damit zu erklären, dass die für Harnstoffnitrat typische thermische Degradation bei Substitution von Harnstoff durch Semicarbazid nicht mehr in der Form stattfinden kann, obwohl beide Liganden Derivate sind und sich daher strukturell ähnlich sind. Für die mögliche Oxidbildung ist die Verwendung von Harnstoff somit essenziell.

---

## 2.2.6. Fazit

Im Gesamtüberblick der durchgeführten Untersuchungen der lösungsbasierten thermischen Degradationen kann gesagt werden, dass grundsätzlich aus allen untersuchten Komplexen ein Präzipitat gefällt werden kann. Am besten geeignet sind dabei Harnstoffnitratkomplexe, da bedingt durch die Bildung von bei Erhitzung stark exotherm reagierendem Harnstoffnitrat eine thermische Degradation stattfinden kann, die abgesehen vom Nickelkomplex (Anhang 3) eine Umsetzung bei vergleichsweise niedriger Temperatur (120 °C) ermöglicht. Damit können die Komplexe sogar bei niedrigerer Temperatur zersetzt werden, als es an Luft der Fall wäre, wo die Pyrolyse der Verbindungen in der Regel erst bei Temperaturen jenseits von 200 °C stattfindet (vgl. Abbildung 25, 26). Veränderungen am Aufbau der Koordinationsverbindungen haben negative Auswirkungen auf das thermische Verhalten und erhöhen die zur Degradation benötigte Temperatur. Bei der thermischen Behandlung der Harnstoffnitratkomplexe in Lösung zeigen sich bei den bei 120 °C umsetzbaren Verbindungen zwei verschiedene ablaufende Mechanismen. Der häufigste identifizierbare Mechanismus besteht aus einer Zersetzung der Harnstoffliganden unter Bildung von Amminkomplexen (CuUN, CoUN, ZnUN). Diese lassen sich durch weitere thermische Behandlung in Diphenylether bei 259 °C in die entsprechenden Oxide transformieren. In Abhängigkeit des eingesetzten Komplexes verbleibt ein Anteil von ca. 5-20 % an organischen Verunreinigungen. Dabei kann ein direkter Zusammenhang zwischen der Zersetzungstemperatur des jeweiligen Komplexes an Luft und dem am Ende der Behandlung verbleibenden Anteil an Verunreinigungen hergestellt werden. Der gebildete Cobaltamminkomplex zersetzt sich an Luft bereits bei 193 °C, der detektierte Masseverlust nach der thermischen Behandlung in Diphenylether beträgt nur 4 % (Abbildung 46). Für den gebildeten Zinkamminkomplex hingegen liegt die Zersetzungstemperatur bei 287 °C und der nach der Behandlung in Diphenylether gemessene Masseverlust bei deutlich höheren 21 % (Abbildung 49). Der Kupferkomplex liegt bei beiden Werten in der Mitte (Abbildung 41). Je niedriger die Zersetzungstemperatur des entsprechenden Amminkomplexes ist, desto reiner ist also das am Ende des lösungsbasierten Prozesses erhaltene Oxid. Ein anderer Mechanismus kann bei der thermischen Behandlung von FeUN beobachtet werden. Ein Ammineisennitratkomplex ist nicht stabil, weshalb es bei der Umsetzung in Methoxypropanol bei 120 °C auch nicht zur Bildung eines solchen kommen kann. Stattdessen findet eine Degradation des Vorläufers unter Bildung einer Mischung aus Eisenoxidhydroxid und Harnstoff statt. Eine große Verbesserung des Prozesses kann durch Zugabe von Wasser zur Reaktionslösung erreicht werden, da Wasser die Hydrolyse von Harnstoff begünstigt und als Inhibitor für die Bildung von Isocyanäure fungiert, wodurch die Bildung von temperaturstabilen Harnstoffpolymeren und Triazinen verhindert wird (Abbildung 31). Ebenso wie bei den anderen zuvor besprochenen Präzipitaten ist eine weitere thermische Behandlung in Diphenylether (259 °C) möglich, durch welche der Anteil organischer Verunreinigungen auf 22 % gesenkt werden kann (Abbildung 37). Im Hinblick auf die Anwendung zur Beschichtung von Aluminiumpigmenten ist der beste Weg zur weiteren Erhöhung der Reinheit eine Kalzinierung des Präzipitats unter Argonatmosphäre, durch welche ein zu ca. 94 % reines Oxid erhalten werden kann. Die Argonatmosphäre ist dabei wichtig, um die Exothermie der Zersetzung des Präzipitats zu verringern und eine Agglomeration der Pigmente in der späteren Anwendung zu verhindern.

Insgesamt lässt sich somit sagen, dass die Harnstoffkomplexe als Vorläufer für die lösungsbasierte thermische Umsetzung zum Oxid geeignet sind. Eine komplette Verhinderung des Vorhandenseins von organischen Verunreinigungen ist dabei nicht möglich.

## 2.3. Lösungsbasierte Metalloxidbeschichtung von Aluminiumpigmenten

In den bisherigen Untersuchungen wurden die Möglichkeit der Fällung von Oxiden durch lösungsbasierte thermische Zersetzung von Vorläuferkomplexen sowie die dabei ablaufenden Prozesse untersucht (vgl. Kapitel 2.2). Im Folgenden wird die Degradation der Koordinationsverbindungen in Anwesenheit von Metalleffektpigmenten aus Aluminium untersucht, mit dem Ziel, möglichst dichte und homogene Oxidbeschichtungen auf diesen zu erhalten. Dadurch sollen Interferenzpigmente mit besonderen Farbeffekten zugänglich werden. Zunächst werden die verwendeten Basispigmente vorgestellt und charakterisiert, bevor der Beschichtungsprozess unter Verwendung von FeUN und CuUN im Hinblick auf die Reaktionsparameter optimiert wird. Der grundlegende Prozess läuft dabei derart ab, dass die zu beschichtenden Aluminiumpigmente in der Vorläuferlösung dispergiert und für zwei Stunden auf 120 °C erwärmt werden. Dabei kommt es zu Ablagerung der durch die thermische Behandlung entstehenden Präzipitate auf der Pigmentoberfläche. Die beschichteten Pigmente werden im Anschluss isoliert, gewaschen und getrocknet. An dieser Stelle ist noch festzuhalten, dass im Folgenden auch fotografische Aufnahmen von Pigmenten gezeigt werden. Diese können die Erscheinung der Pigmente teilweise nicht komplett realistisch darstellen, da die speziellen optische Effekte durch Fotografie und Druck nur schwer abbildbar sind.

### 2.3.1. Untersuchung der Aluminiumpigmentsubstrate

Die Substrate für die in dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungsexperimente sind Metalleffektpigmente auf Aluminiumbasis (Abbildung 54). Um darauf aufbauend Effektpigmente mit dünnen Schichten zu kreieren, müssen diese homogen sein und es darf zu keiner Copräzipitation von Partikeln kommen. Für die Optimierungsexperimente ist das Pigment Alustar<sup>®</sup> von Schlenk Metallic Pigments GmbH geeignet. Dieses ist ein Silberdollarpigment mit einer Dicke von 150-300 nm.<sup>[6]</sup> Mit den bestimmten optimalen Bedingungen soll im Anschluss ein durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) erzeugtes Aluminiumpigment (Decomet<sup>®</sup>, Schlenk Metallic Pigments GmbH) beschichtet werden. Dieses hat eine Dicke von 1-50 nm.<sup>[6]</sup> Durch Verwendung dieser ultradünnen Pigmente sollte es möglich sein, Interferenzpigmente zu erhalten, welche die gängigen kommerziellen Pigmente vor allem in Bezug auf die Deckkraft deutlich übertreffen.<sup>[10,11]</sup>

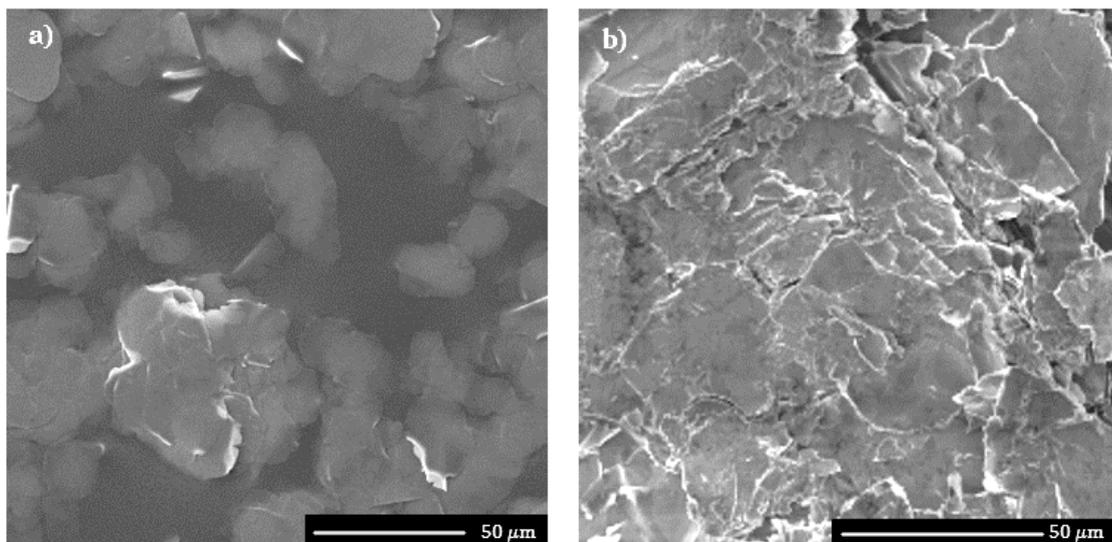


Abbildung 54: REM-Aufnahmen der unbeschichteten (a) Silberdollar- (Alustar<sup>®</sup>) und (b) PVD-(Decomet<sup>®</sup>) Aluminiumpigmente. Die Silberdollarpigmente können als einzelne Partikel ausgemacht werden, während die PVD-Pigmente nach Trocknung wie ein einzelnes Agglomerat erscheinen, hervorgerufen durch ihr hohes Aspektverhältnis.

### 2.3.2. Fällung von Eisenoxidschichten durch thermische Zersetzung von Hexakis(urea)eisen(III)nitrat

#### Optimierung der Beschichtungsparameter

Zur Bestimmung der optimalen Prozessparameter für eine Eisenoxidbeschichtung wird im Folgenden die Zersetzung von FeUN in Anwesenheit von Aluminiumpigmenten des Silberdollartyps (Alustar<sup>®</sup>, Schlenk Metallic Pigments GmbH) mit verschiedenen Reaktionsparametern untersucht. Konkret werden Variationen der Reaktionszeit, der Vorläufersättigung in Lösung und des Verhältnisses von Vorläufer zu Substrat gezeigt. Die jeweils erhaltenen Pigmente wurden dafür mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) an mehreren Punkten vermessen und das Eisen-zu-Aluminiumverhältnis bestimmt (Abbildung 55). Dies ermöglicht zum einen einzuschätzen, wie viel Feststoff im Vergleich gefällt wird, zum anderen geben die Fehlerbalken einen Hinweis auf die Homogenität der Beschichtung. Wenn die Schichten sehr inhomogen und an verschiedenen Punkten verschieden dick sind, so ergeben sich bei den Messungen große Varianzen. Auch Nebenfällung, welche sich beispielsweise zwischen oder unter den gemessenen Pigmenten befindet, kann Ursache für große Abweichungen sein.

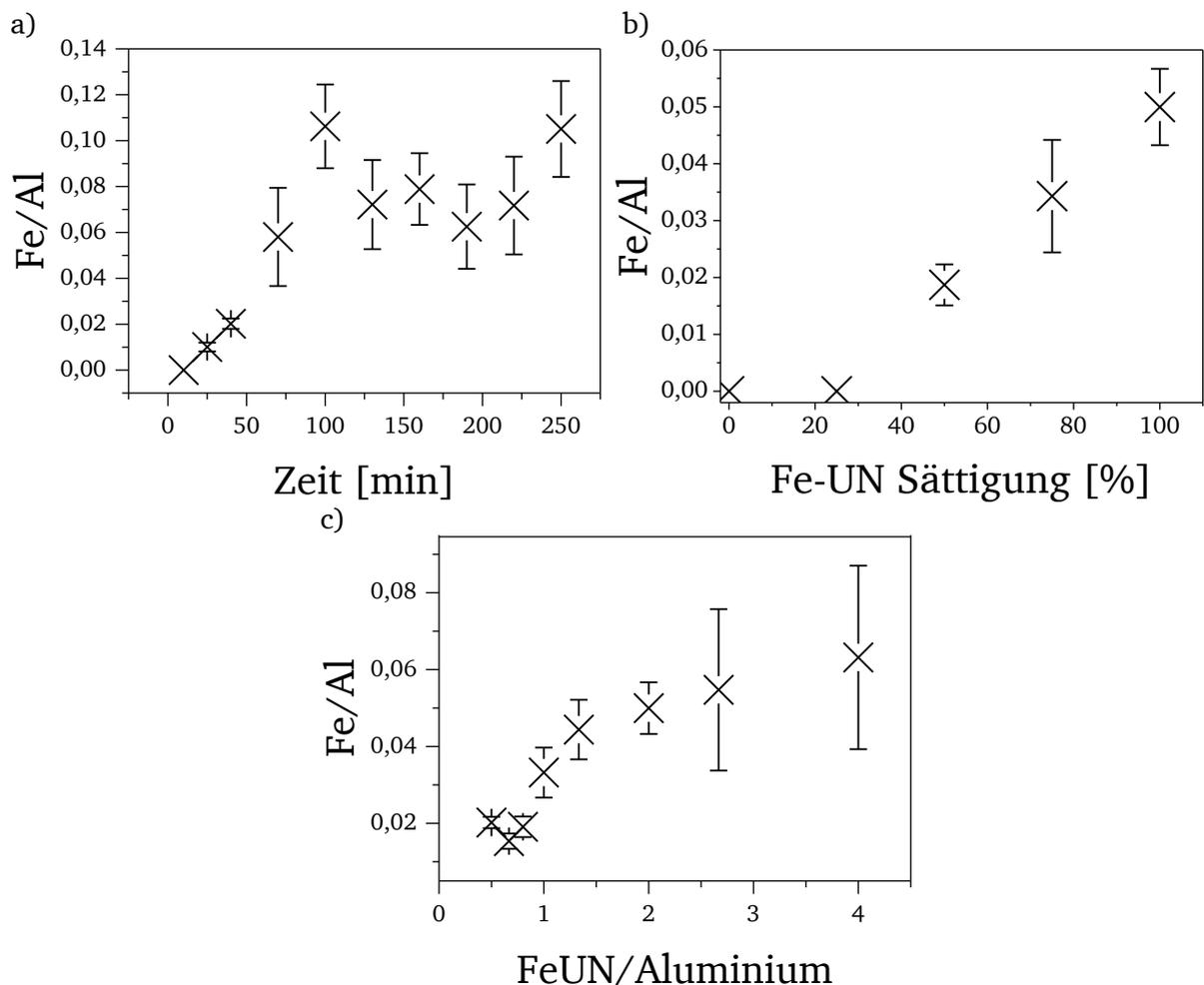


Abbildung 55: Mittels EDX bestimmte Entwicklung des Verhältnisses von Eisen zu Aluminium in Abhängigkeit der Reaktionszeit (a), der Sättigung der Lösung mit Vorläufer (b) und des Verhältnisses von FeUN zu Aluminium in der Reaktionslösung (c). Jeder dargestellte Punkt stellt einen Mittelwert von fünf unabhängigen Messungen dar, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung.

---

Die Kenntnis der Dauer des Abscheidungsprozesses ist von zentraler Bedeutung, um die größtmögliche Ausbeute an Feststoff auf den Substraten zu erhalten. Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit dienen EDX-Messungen von Pigmenten, welche durch Umsetzung einer gesättigten Vorläuferlösung in Anwesenheit von Aluminiumbasispigmenten bei 120 °C erhalten wurden (Abbildung 55a). Dabei wurden in bestimmten Zeitintervallen Proben entnommen, welche isoliert und vermessen wurden. Es ist zu sehen, dass die Menge an Eisen linear zunimmt, bis eine Sättigung nach ca. 100 Minuten erreicht wird. Daher wurde für alle weiteren Untersuchungen eine Dauer von zwei Stunden gewählt, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Es fällt jedoch auf, dass die Fehlerbalken mit zunehmendem Eisengehalt immer größer werden, was auf ein hohes Maß an Nebenfällung und Inhomogenität schließen lässt. Die Menge an Copräzipitation lässt sich maßgeblich über die Sättigung der Reaktionslösung mit FeUN beeinflussen. Je gesättigter die Lösung ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit von spontaner Nukleation, was zu vermehrter Keimbildung und damit zusätzlichen unerwünschten Partikeln führen kann. Abbildung 55b zeigt die EDX-Messergebnisse von isolierten Proben, welche unter Variation der prozentualen Vorläufersättigung bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen erhalten wurden. Dabei kann beobachtet werden, dass für die Beschichtung eine gewisse Mindestkonzentration notwendig ist. Eine Sättigung von 25 % ist noch zu gering, sodass keine Nukleation stattfindet und kein Eisen auf den Pigmenten nachweisbar ist. Von da an kommt es über die Messpunkte bei 50 % und 75 % bis 100 % zu einer mit der Sättigung linear zunehmenden Menge an nachgewiesenem Eisen in der Probe. Gleichzeitig fällt auf, dass die Fehlerbalken ab 75 % schon sehr groß werden, während sie bei 50 % noch vergleichsweise klein sind, eine zunehmende Inhomogenität bei höherer Sättigung belegend. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch REM-Aufnahmen der entsprechenden Proben (Abbildung 56). Während die bei 50 % Sättigung erhaltenen Pigmente noch eine sehr glatte Oberfläche mit kaum Defekten zeigen (Abbildung 56a), ist bei den mit 75 % Sättigung erhaltenen Produkten eine deutliche Zunahme an Nebenfällung auf der Pigmentoberfläche sichtbar (Abbildung 56b). Dementsprechend kann für die weiteren Untersuchungen eine Sättigung der Reaktionslösung mit Vorläufer von 50 % als optimal angenommen werden. Der wichtigste Faktor für die weitere Optimierung ist das Verhältnis von FeUN zu Aluminium im Reaktionsgemisch. Je mehr Vorläufer sich in der Lösung befindet und je weniger Substratoberfläche zur Verfügung steht, desto größer wird die Wahrscheinlichkeit, dass es zu Keimbildung abseits der Pigmente und zu zunehmender Agglomeration zu größeren Partikeln kommt. Ist im Gegenteil wenig Vorläufer in der Lösung und ist eine große Substratoberfläche präsent, so kommt es vermehrt zu Keimbildung direkt an der Pigmentoberfläche und zur Ausbildung einer homogenen Schicht. Entsprechend dieser Vorgänge sind auch die erhaltenen Ergebnisse der EDX-Messungen, welche von Proben mit verschiedenen FeUN-zu-Aluminiumverhältnissen erhalten wurden (Abbildung 55c). Dabei zeigt sich, dass schon bei kleinen Vorläufermengen eine gewisse Abscheidung stattfindet, diese jedoch auf geringem Niveau konstant bleibt. Ein Anstieg der Menge an abgeschiedenem Eisen kann ab einem FeUN/Aluminium-Verhältnis von 1 mit zunehmend wachsenden Fehlerbalken beobachtet werden, welche bei 2.5 ein sehr großes Ausmaß annehmen. REM-Aufnahmen belegen, dass bei einem Verhältnis von 0.7 noch eine glatte Pigmentoberfläche vorhanden ist (Abbildung 56c). Ab dem Wert von 1, bei welchem sich auch ein Anwachsen der Fehlerbalken zeigt, ist auch auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen beginnende Copräzipitation zu beobachten.

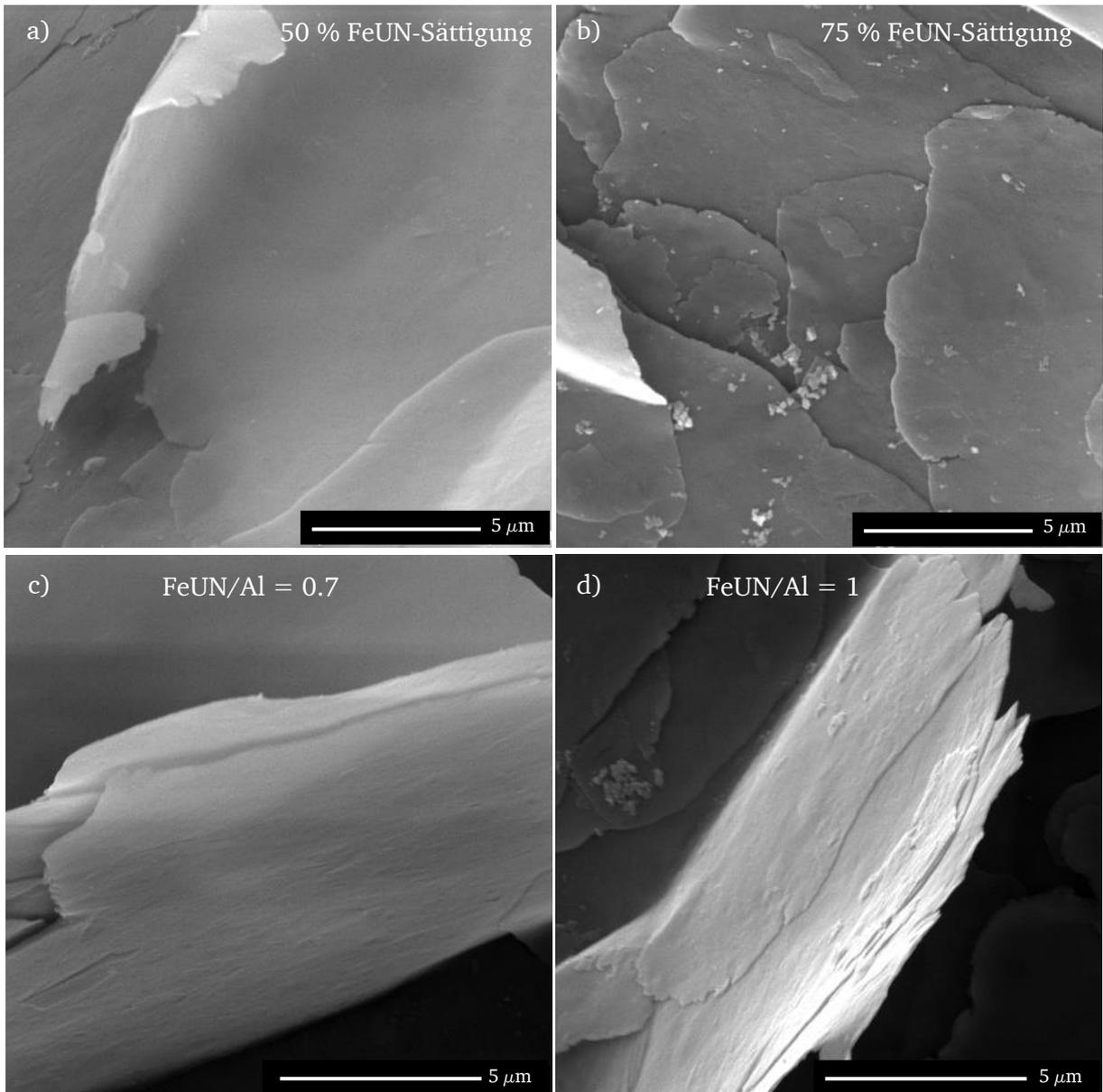


Abbildung 56: REM Aufnahmen von beschichteten Aluminiumpigmenten, welche durch Sieden der Basispigmente für zwei Stunden in einer Lösung von FeUN in Methoxypropanol erhalten wurden. Die isolierten Produkte wurden durch Variation zum einen der Sättigung der Lösung mit Vorläufer von 50 % (a) und 75 % (b) sowie zum anderen des FeUN-zu-Aluminiumverhältnisses von 0.7 (c) und 1 (d) hergestellt. In (b) und (d) können auf den grundsätzlich homogenen Oberflächen der einzelnen Pigmente partikuläre Nebenfällung beobachtet werden.

Als Ergebnis der Optimierungen kann somit festgehalten werden, dass für eine vollständige Umsetzung des Vorläufers eine Beschichtungsdauer von zwei Stunden notwendig ist. Um das Ausmaß an Nebenfällung zu minimieren und eine homogene Schicht zu erhalten, sollte die FeUN-Sättigung in der Lösung maximal 50 % betragen und das Verhältnis von Vorläufer zu Substrat zwischen 0.5 und 1 liegen.

### Optimierung des Beschichtungsprozesses zur Erhöhung der Schichtdicke

Aus den im vorherigen Kapitel erläuterten Optimierungen geht hervor, dass die bei einer Beschichtung aufbringbare Schichtdicke auf wenige Nanometer limitiert ist, da eine unbegrenzte Erhöhung der Vorläufermenge aufgrund der dann zunehmenden Inhomogenität der abgeschiedenen Schicht nicht möglich ist. Um die gewünschten Farbeffekte zu erzielen und beispielsweise eine goldenes Pigment zu erhalten, ist jedoch mindestens eine Schichtdicke von 20-30 nm von Nöten.<sup>[199]</sup> Um solche Abscheidungen erreichbar zu machen, sind somit Anpassungen an der Prozessführung notwendig. Die naheliegendsten Ansätze sind eine Übersättigung der Lösung sowie eine langsame, kontinuierliche Zugabe des Vorläufers. REM-Aufnahmen der entsprechend erhaltenen und isolierten beschichteten Pigmente sind in Abbildung 57 gezeigt.

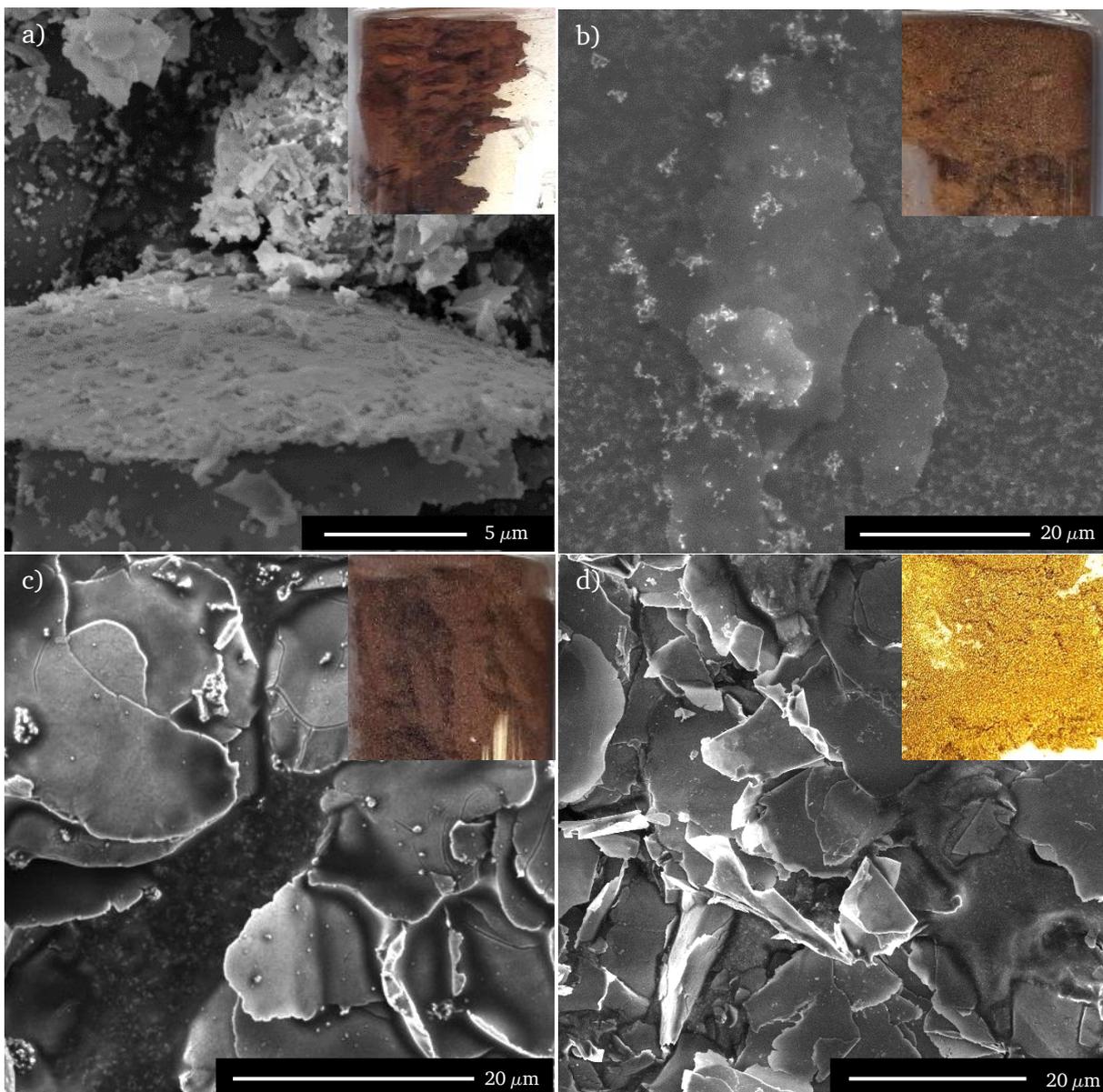


Abbildung 57: REM Aufnahmen von beschichteten Aluminumpigmenten, welche durch Sieden der Basispigmente in Methoxypropanol erhalten wurden. Zum Zweck der Erzeugung einer dickeren Beschichtung wurde (a) eine mit FeUN übersättigte Lösung verwendet, (b) der Vorläufer schnell in der Hitze zugegeben, (c) die Vorläuferlösung langsam in der Hitze zugetropft und (d) der Vorläufer bereits in der Lösung vorgelegt, die Pigmente nach 2 h Sieden isoliert und erneut in einer frischen FeUN-Lösung dispergiert und zum Sieden erhitzt. Fotoaufnahmen der isolierten beschichteten Pigmente zeigen das visuelle Aussehen im bulk Zustand.

---

Die elektronenmikroskopische Aufnahme der isolierten Pigmente, welche mit einer übersättigten Lösung synthetisiert wurden, zeigt eine deutliche Nebenfällung (Abbildung 57a). Optisch erscheint der isolierte Feststoff durch die makrometergroßen Partikel außerhalb der Schichten matt und braun. Die Ursache für die massive Nebenfällung liegt in den ungelösten Vorläuferpartikeln, welche sich im Reaktionsgemisch befinden und konkurrierende Kristallisationskeime zu den Aluminiumsubstraten darstellen, womit eine substanzielle Nebenfällung einhergeht. Eine schnelle Zugabe des gesamten Vorläufers in der Wärme sollte eine deutliche Verbesserung der Qualität bewirken können. Durch diese Form der Dosierung sollte sich das gesamte zugegebene FeUN spontan zersetzen und zahlreiche Kristallisationskeime unter Unterdrückung von Keimwachstum ermöglicht werden. Diese lagern sich allerdings nicht komplett als homogene Schicht auf den Substraten ab. Abbildung 57b zeigt, dass die Nebenfällung im Vergleich zur Verwendung einer übersättigten Lösung deutlich reduziert ist. Es sind jedoch immer noch zahlreiche kleinere Kristallite auf der Oberfläche zu beobachten. Makroskopisch sieht das erhaltene Pigmentpulver deutlich glänzender und goldfarben aus. Wird der Vorläufer nicht schlagartig, sondern langsam in der Wärme zugetropft, so sind weniger Kristallite auf der Oberfläche zu beobachten, welche allerdings etwas vergrößert sind (Abbildung 57c). Durch diese Art der Zugabe befindet sich im Reaktionsgemisch ein ständiger Unterschuss an FeUN, welches sich beim Eintropfen in die Lösung direkt zersetzt und an der Substratoberfläche anlagern kann. Durch die längere Prozessdauer, welche durch das langsame Zutropfen hervorgerufen wird, haben die Keime jedoch mehr Zeit zur Agglomeration, sodass die als Nebenfällung vorhandenen Partikel größer werden. Diese größeren Partikel haben einen stärkeren negativen Einfluss auf die Optik als die kleinen Kristallite, welche zuvor beobachtet wurden, da diese überwiegend so klein sind, dass es zu weniger Wechselwirkung mit Licht kommen kann. Dadurch erscheinen die isolierten Pigmente im Vergleich matter. Größere Risse, welche in der Beschichtung der Pigmente zu sehen sind, tragen zu diesem Effekt bei.

Eine alternativer Prozessansatz zur Erzeugung höherer Schichtstärken stellt ein sequenzieller Prozess dar, welcher schematisch in Abbildung 58 dargestellt ist. Dabei werden die Aluminiumsubstrate in einer an Vorläufer halb gesättigten Lösung dispergiert ( $\text{FeUN/Aluminium}=0.5$ ) und für zwei Stunden zum Sieden erhitzt, danach noch einmal dieselbe Menge Vorläufer zugeben und wieder erwärmt. Danach werden die Pigmente isoliert, ohne dabei einzutrocknen und in einer frischen Reaktionslösung redispersiert. Diese wird wieder für zwei Stunden auf  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und der Zyklus so oft wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist und die beschichteten Pigmente final isoliert werden. REM-Aufnahmen der erhaltenen Probe zeigen, dass nur kleine und vergleichsweise wenig Nebenfällung vorhanden ist (Abbildung 57d). Dies liegt in dem Austausch des Lösemittels zwischen den Beschichtungsschritten begründet. Dabei können kleine Kristallisationskeime, welche sich als Nebenfällung gebildet haben, abgetrennt werden, sodass diese nicht mehr für ein Wachstum größerer Partikel zur Verfügung stehen. Dadurch kann eine deutliche Verbesserung der Schichtqualität erreicht werden und größere Schichtdicken werden erreichbar. Die makroskopische Aufnahme zeigt, entsprechend der im Elektronenmikroskop beobachteten hohen Schichtqualität, intensiv goldene und glänzende Pigmente. Wie wichtig der Lösungsmittelaustausch ist, illustriert Abbildung 59, welche eine REM-Aufnahme einer erhaltenen Probe ohne Austausch des Lösemittels während der Beschichtungsschritte zeigt. Dabei ist eine deutliche Zunahme der Nebenfällung zu beobachten.

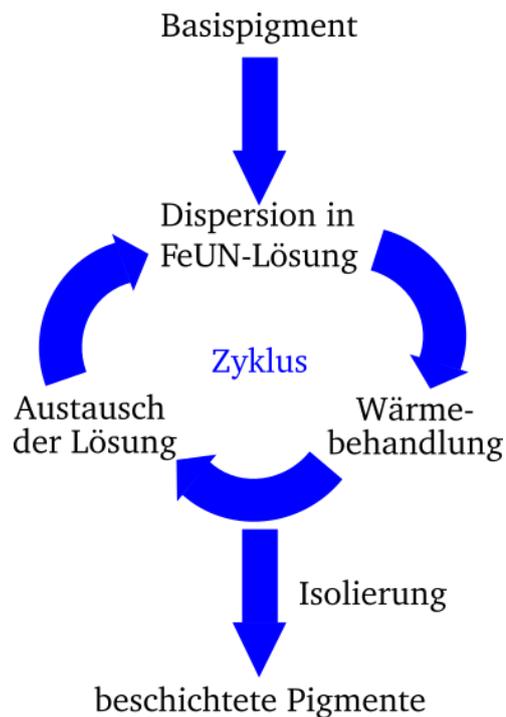


Abbildung 58: Schematische Darstellung des verwendeten sequenziellen Beschichtungszyklus.

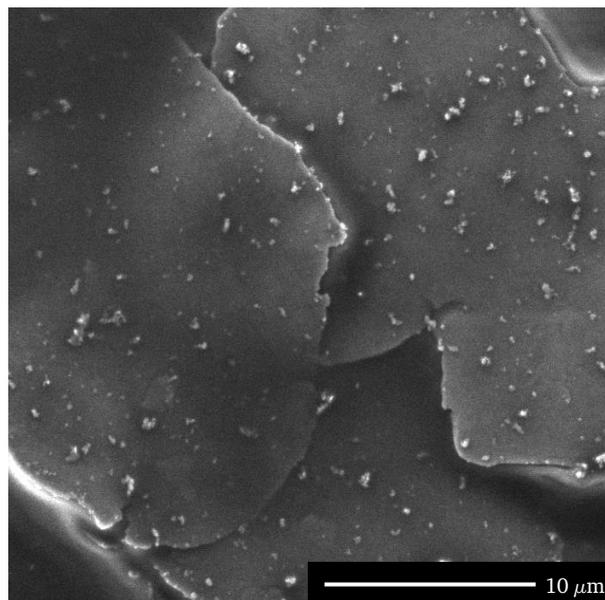


Abbildung 59: REM-Aufnahme ausgehend von FeUN nach dem sequenziellen Beschichtungsprozess synthetisierter Pigmente, welche ohne Austausch des Lösemittels während des Verfahrens erhalten wurden. Auf der Oberfläche sind deutlich helle Partikel als Nebenfällung zu erkennen.

Das sequenzielle Verfahren der Beschichtung in mehreren Stufen ist somit am besten geeignet, um höhere Schichtdicken und damit Farbänderungen ohne Einbußen in der Schichtqualität zugänglich zu machen. Abbildung 60a zeigt, dass so über die Anzahl der Beschichtungsschritte eine Reihe verschiedener Farbeffekte zugänglich ist. Das Verhältnis von Vorläufer zu Aluminium lag dabei bei jedem Schritt bei 1 und somit an der oberen Grenze des als optimal festgestellten Bereiches (vgl. Kapitel 2.3.2, Optimierung der Beschichtungsparameter). Bis zu einer Anzahl von vier Beschichtungsschritten erscheint das Pigment dabei erst blass und dann zunehmend intensiv golden (vier Schritte), über eine Orange- (fünf Schritte) und Rotfärbung (sechs

Schritte) wird das Pigment schließlich violett (sieben Schritte). Dies ist die Farbabfolge, welche ebenfalls in anderen Beschichtungsverfahren für Interferenzschichten basierend auf Eisenoxid zu erwarten ist.<sup>[199]</sup> Werden mehr Beschichtungsschritte durchgeführt, so erscheint das Pigment nur noch braun, was auf zunehmende Nebenfällung und Inhomogenitäten hinweist. Dementsprechend verhält sich auch die im Querschnitt der Pigmente sichtbare Schichtqualität. Nach sechs Schritten erscheint der Film homogen und dicht, die Schichtdicke beträgt ca. 40-50 nm (Abbildung 60b). Nach 16 Schritten erhöht sich die Schichtdicke auf ca. 120-145 nm (Abbildung 60c). Die Qualität lässt dabei jedoch mit bis zu 200 nm großen Rissen sowie Partikeln mit einem Durchmesser von mehreren hundert Nanometern deutlich nach. Dementsprechend kann die Schichtdicke nicht ohne weiteres beliebig erhöht werden, ohne dass es zu Einbußen in der Qualität kommt. Nichtsdestotrotz sind die erreichbaren Schichtstärken ausreichend, um variierende Farben von golden über rot bis hin zu violetten Tönen zu erzeugen.

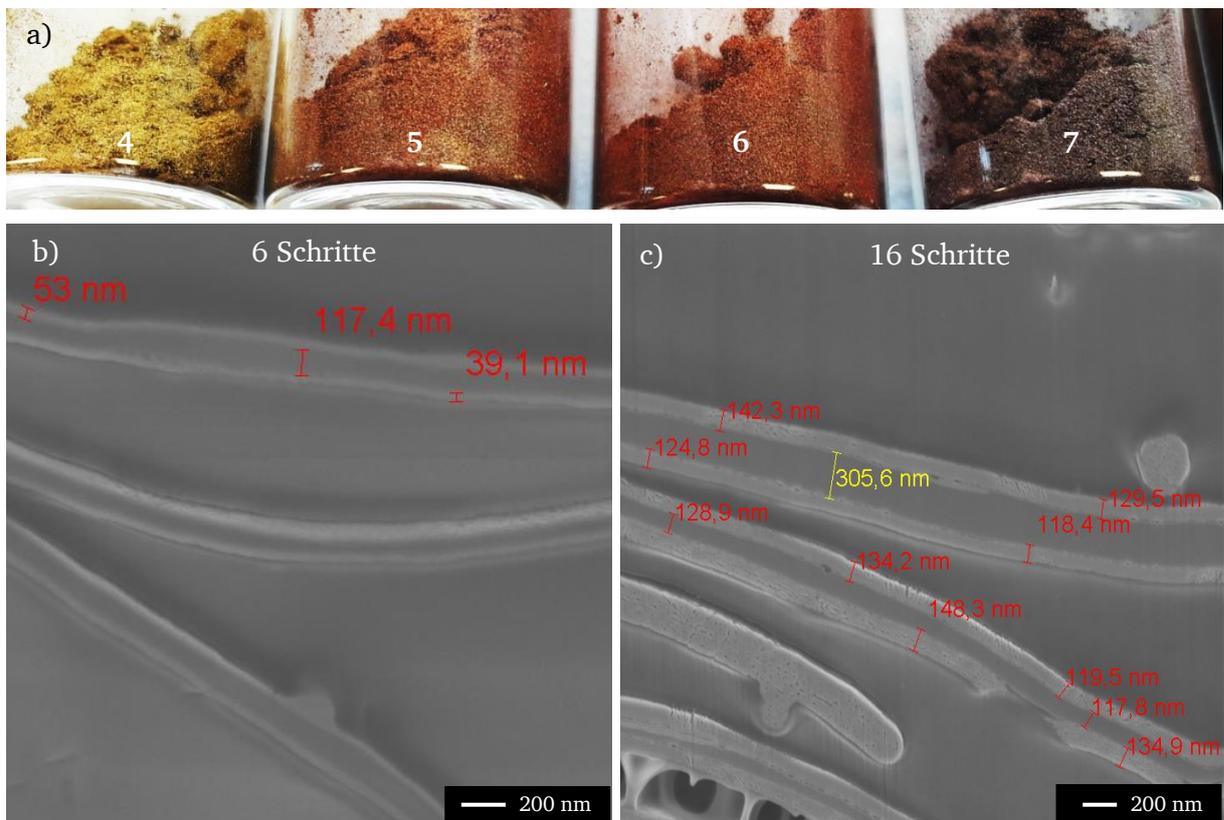


Abbildung 60: Photographische Aufnahmen von Proben, welche nach vier bis sieben Beschichtungsschritten (je 120 °C, 2 h, FeUN/Al=1) auf Silberdollarpigmenten isoliert wurden (a). Nach sechs (b) und 16 (c) Schritten erhaltene Proben sind zudem im REM-Querschnitt gezeigt. Sichtbar sind die einzelnen Pigmente, welche von beiden Seiten von einer dichten, homogenen Schicht umgeben sind, welche gut anhaftet und keine Porosität zeigt. Diese REM-Aufnahmen wurden von Schlenk Metallic Pigments GmbH angefertigt.

#### Untersuchung der Pigmentagglomeration

Für die Synthese von qualitativ hochwertigen Pigmenten ist die Vermeidung von Agglomeration unerlässlich. Eine Verklumpung von Teilchen führt zur Erzeugung zusätzlicher Kanten, was vermehrt zu diffuser statt der gewünschten gerichteten Streuung führt. Dies hat eine Verschlechterung insbesondere des Glanzes zur Folge. Des Weiteren führt die Vergrößerung zu einer Verdickung der Pigmente mit einem nachteiligen Effekt auf die Deckkraft bei der späteren Anwendung im Lack und damit einem erhöhten Materialaufwand.<sup>[10,11]</sup> Ob eine Agglomeration bei der Pigmentbeschichtung auftritt, kann mittels statischer Lichtstreuung untersucht werden.

Dabei wird eine Teilchendispersion mit monochromatischem Licht bestrahlt und winkelabhängig die gestreute Lichtintensität gemessen. Da die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes bekannt ist, kann aus dem Streuquerschnitt entsprechend der Mie-Theorie automatisiert die Teilchengröße berechnet werden.<sup>[30]</sup> Eine grafische Darstellung der erhaltenen d50-Werte der ausgehend von FeUN beschichteten Pigmente an verschiedenen Stufen des Prozesses ist in Abbildung 61 gezeigt. Eine Tabelle mit den erhaltenen Messwerten ist in Anhang 2 beigelegt. Der d50 der unbeschichteten Pigmente beträgt  $22.3 \mu\text{m}$ . Findet keine Agglomeration statt, so sollte der Wert in diesem Bereich bleiben. Werden die Pigmente ausgehend von FeUN in Methoxypropylpropanol bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  für zwei Stunden beschichtet und im Anschluss ohne Trocknen in Isopropanol redispersiert, so bleibt der Wert mit  $21.4 \mu\text{m}$  im selben Bereich. Zu einer Vergrößerung kommt es, sobald die Pigmente getrocknet werden, mit einer Erhöhung des d50 auf  $25.7 \mu\text{m}$ . Diese Vergrößerung tritt vermutlich durch Reaktionen zwischen den organischen Resten auf, welche noch in der Schicht befindlich sind (vgl. Kapitel 2.2.1). Solange sich die Pigmente noch in Dispersion befinden, werden diese durch ihre Solvathüllen auf Distanz gehalten und die Agglomeration vermieden. Ein Weg zur Verhinderung der Vergrößerung ist das Verfahren der Sprühtrocknung, bei welcher sich der d50-Wert nicht erhöht ( $20.4 \mu\text{m}$ ). Diese Methode ist apparativ jedoch vergleichsweise aufwendig und bringt Probleme mit sich, da es durch die Beschaffenheit der Pigmente leicht zu einem Verstopfen der Sprühdüse kommen kann. Aus diesem Grund, und weil die Trocknung nicht unbedingt notwendig ist, da die Pigmente anwendungseitig auch direkt aus einer Dispersion heraus als Lack verarbeitbar sind, wurde die Sprühtrocknung für die weiteren in dieser Arbeit untersuchten Pigmente nicht angewendet. Grundsätzlich stellt sie jedoch einen Weg zur Vermeidung von Agglomeration bei der Trocknung dar.

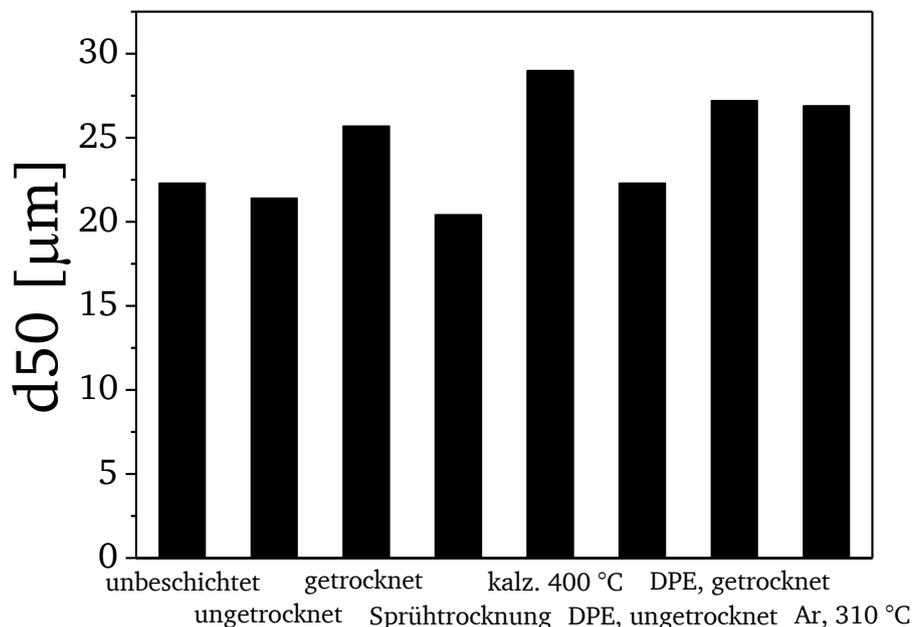


Abbildung 61: Grafische Darstellung der d50-Werte der erhaltenen Pigmente an verschiedenen Stufen des Prozesses.

Nach Kalzinierung an Luft bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (4 h) erhöht sich der d50 weiter auf  $29.0 \mu\text{m}$ . Diese aus Sicht der Reduktion der organischen Bestandteile vorteilhafte Behandlung ist aus Sicht der Pigmentgröße also nicht angebracht. Als Alternative zur Reduktion der organischen Reste wurde die thermische Behandlung in einem organischen Lösemittel (Diphenylether,  $259 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 min) vorgestellt (vgl. Kapitel 2.2.1, Optimierung der lösungsbasierten thermischen Zersetzung). Werden die so behandelten Pigmente nicht getrocknet, so kann keine wesentliche Vergrößerung der Pigmente beobachtet werden, der d50 bleibt bei  $23.6 \mu\text{m}$ . Werden die in Diphenylether

---

behandelten Pigmente getrocknet, erhöht sich der Durchmesser jedoch wieder auf  $27.2 \mu\text{m}$ . Die lösungsmittelbasierte Wärmebehandlung hat dementsprechend keinen entscheidenden Einfluss auf die Agglomeration bei Isolierung der Teilchen.

DSC-Messungen des gefällten Feststoffes zeigen, dass bei der Pyrolyse an Luft eine stark exotherme Zersetzung unter Freisetzung einer Energie von  $1521 \text{ J/g}$  stattfindet. Diese Exothermie könnte der Grund für die intensive Agglomeration bei der Kalzinierung sein, da es durch die freiwerdende Wärme zu lokalen Verschmelzungen oder auch Reaktionen der organischen Bestandteile durch die zur Verfügung gestellte Energie kommen kann. Findet die Pyrolyse hingegen unter Argonatmosphäre statt, so wird lediglich eine Energie von  $130 \text{ J/g}$  abgegeben. Entsprechend sollte es demnach bei Kalzinierung der beschichteten Pigmente unter Argonatmosphäre zu keiner weiteren Vergrößerung kommen. Tatsächlich zeigen die SLS-Messungen der in Diphenylether wärmebehandelten, getrockneten und unter Argonatmosphäre kalzinieren Probe, dass der  $d_{50}$  nahezu unverändert bei  $26.9 \mu\text{m}$  bleibt und es durch diese Art der Kalzinierung zu keiner weiteren Agglomeration kommt. Diese Vergrößerung ist lediglich auf den Trocknungsprozess zurückzuführen. Insgesamt zeigt sich somit in Bezug auf die Agglomerationsproblematik, dass die Wege, die am ehesten zu einer Verringerung des Anteils an organischen Verunreinigungen und zu möglichst reinen Schichten führen, im Hinblick auf die Vermeidung der Teilchenvergrößerung nachteilig sind, sodass ein Kompromiss zwischen beiden Methoden gefunden werden sollte. Da die Agglomeration primär beim Trocknen stattfindet, ist somit ein Prozess zu bevorzugen, bei welchem die Pigmente stets in Dispersion vorliegen. Im Hinblick auf eine mögliche, spätere technische Anwendung ist dies unproblematisch, da die Pigmente ebenso als Dispersion wie als Pulver distribuiert werden können. Für die Auftragung auf einem Substrat muss ein Pigment typischerweise in einem Lack eingebracht werden. Um den Anteil an organischen Verunreinigungen trotzdem weitestgehend zu reduzieren, stellt die thermische Behandlung in Diphenylether somit die erfolgversprechendste Methode dar, da damit die höchste Reinheit des gebildeten Oxides ohne Trocknung der Pigmente erreicht werden kann. Welche der untersuchten Methoden bzw. Behandlungen tatsächlich die besten optischen Eigenschaften zeigt und somit für die letztendliche Anwendung am besten geeignet ist, wird in Kapitel 2.4 durch koloristische Untersuchungen bestimmt.

#### *Variation des verwendeten Substrates*

Die bisherigen Untersuchungen bezogen sich auf Silberdollarmorphologie der Aluminiumsubstrate. Auch wenn diese zu den gängigsten kommerziellen Metalleffektpigmenten zählen, soll an dieser Stelle die Variabilität des entwickelten Verfahrens durch Verwendung anderer Substrate untersucht werden. Von besonderem Interesse ist dabei die Beschichtung von ultradünnen, durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) erzeugten Aluminiumpigmenten mit einer Dicke von nur  $1\text{-}50 \text{ nm}$ ,<sup>[6]</sup> durch welche Spezialeffektpigmente mit bisher unerreichter Deckkraft erhalten werden könnten.<sup>[10,11]</sup> Analog zur Beschichtungsreihe auf Basis eines Silberdollarpigments (Abbildung 60) wurde eine Reihe Proben mit denselben Bedingungen (sequenzielle Beschichtung, pro Schritt zwei Stunden,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{FeUN/Aluminium}=1$ ) auf Basis eines PVD-Pigmentes (Decomet®, Schlenk Metallic Pigments GmbH) erzeugt. Dabei ergibt sich die zuvor bereits beobachtete Farbabfolge der beschichteten Pigmente (Abbildung 62a). Bis zu vier Schritten gibt es eine gelbe Färbung, bei fünf Schritten wechselt der Farbton in Richtung orange. Über eine Rotfärbung (sechs Schritte) werden die Pigmente schließlich violett (Schritte sieben und acht). Wird die Schichtdicke weiter erhöht, so zeigen sich die Pigmente nur noch braun und matt. REM-Aufnahmen bestätigen dies. Nach sechs Schritten (Abbildung 62b) sind die beschichteten Pigmente mit einer homogenen Oberfläche und einem geringen Maß an

Nebenfällung sichtbar. Nach zehn Stufen zeigen sich dagegen mikrometergroße Risse (Abbildung 62c). Die Schichtabschnitte, welche noch intakt sind, sind mit einer großen Zahl an zusätzlichen Partikeln belegt. Durch diesen Einbruch in der Schichtqualität kommt es auch zu einer deutlichen Verschlechterung der Optik der Pigmente.

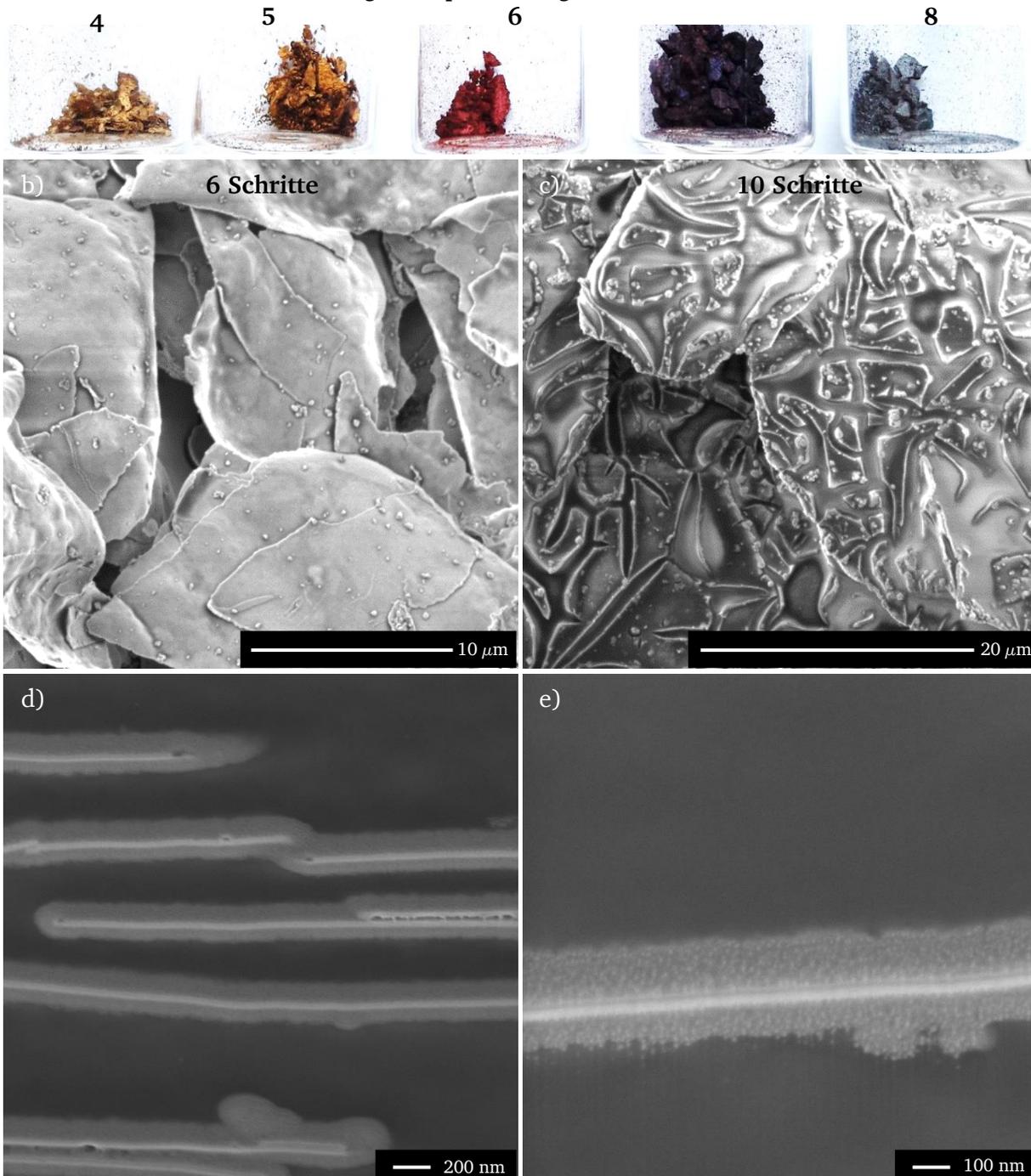


Abbildung 62: Photographische Aufnahmen von Proben, welche nach vier bis acht Beschichtungsschritten (je 120 °C, 2 h, FeUN/Al=1) auf PVD-Pigmenten isoliert wurden (a). Nach sechs (b) und zehn (c) Schritten erhaltene Proben sind zudem in einer REM- Aufnahme von oben sowie nach sechs Schritten im Querschnitt (d+e) gezeigt. Nach sechs Schritten weisen die Pigmente noch eine dichte, homogene Oberfläche auf, während nach zehn Schritten deutlich große Risse sichtbar werden. Die Querschnittsaufnahmen wurden von Schlenk Metallic Pigments GmbH angefertigt. Auf den Querschnittsaufnahmen sind die einzelnen Pigmente umgeben von einer dichten, homogenen, gut anhaftenden Schicht ohne Poren. Die vergrößerte Aufnahme (100 nm) zeigt die partikuläre Strukturierung des Films.

Zur weiteren Untersuchung der Schichtqualität nach sechs Beschichtungsschritten dienen REM-Aufnahmen des Querschnitts der beschichteten Pigmente (Abbildung 62d+e). Dabei sind die einzelnen Pigmente mit homogenen, dichten Filmen sichtbar. Die vergrößerte Aufnahme (Abbildung 62e) lässt zudem erkennen, dass der Film in Nahaufnahme eine partikuläre Strukturierung aufweist. Daraus lässt sich in Bezug auf den Beschichtungsmechanismus schließen, dass die Keimbildung bei der Fällung sowie das Schichtwachstum nicht direkt an der Pigmentoberfläche stattfinden. Stattdessen kommt es zunächst im Lösemittel zur Bildung nur wenige Nanometer großer Partikel, welche sich dann an der Substratoberfläche anlagern und eine Schicht ausbilden. Triebkraft für diese Anlagerung ist die gegensätzliche Oberflächenladung der Keime sowie des Substrates. Wie in Kapitel 2.2.1 untersucht wurde, handelt es sich bei dem gefällten Produkt primär um Eisenoxidhydroxid. Aus Literaturdaten geht hervor, dass der isoelektrische Punkt von Goethit bei 6.4 liegt.<sup>[200]</sup> Aluminium besitzt in der Regel eine native Oxidschicht, sodass für die Substrate der isoelektrische Punkt von Aluminiumoxid mit ca. 9 angenommen werden kann.<sup>[201]</sup> Da die Fällung bei neutralem pH-Wert durchgeführt wird, besitzen die Aluminiumbasispigmente und die gefällten Partikel somit gegensätzliche Ladungen, was die beobachtete Abscheidung begünstigt.

Wird anstatt eines FeUN/Aluminium-Verhältnisses von 1, welches die obere Grenze des als optimal bestimmten Bereichs darstellt (vgl. Kapitel 2.3.2, Optimierung der Beschichtungsparameter), ein Verhältnis von 0.5 verwendet, welches im unteren Bereich liegt, so kann die Schichtqualität noch einmal deutlich verbessert werden. Abbildung 63 zeigt, dass die entsprechend behandelten Pigmente eine homogene Oberfläche mit kaum Nebenfällung besitzen. Die mittlere Dicke der beschichteten Pigmente beträgt 85.5 nm (Abbildung 63b). Zieht man das Substrat mit einer mittleren Dicke von 25 nm ab, so ergibt sich für die Schichtdicke ein Wert von  $30.3 \pm 1.3$  nm. Mit dem vorliegenden Beschichtungsprozess ist es somit erstmals möglich, ultradünne PVD-Aluminiumpigmente direkt mit einem Metalloxid zu beschichten, ohne dass zuvor das Aufbringen einer Schutzschicht notwendig ist. Inwiefern dies einen wesentlichen Einfluss auf die koloristischen Eigenschaften hat und wie die Performance verglichen mit den beschichteten Silberdollarpigmenten oder auch kommerziell erhältlichen Pigmenten ist, wird später anhand kolorimetrischer Untersuchungen evaluiert (vgl. Kapitel 2.4).

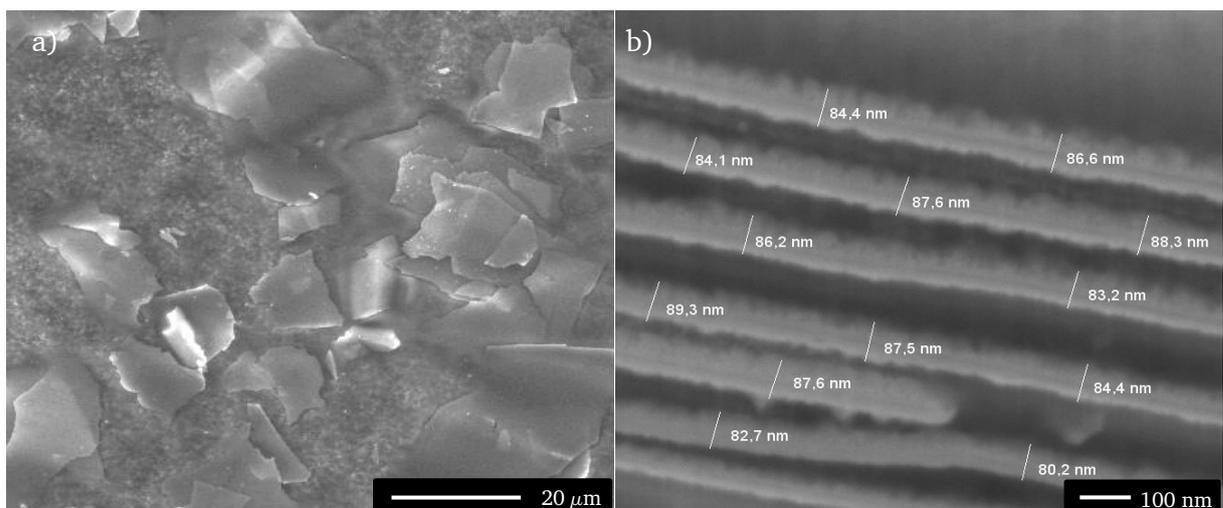


Abbildung 63: REM-Aufnahme von oben (a) sowie im Querschnitt (b) ausgehend von FeUN nach dem sequenziellen Beschichtungsprozess synthetisierter Pigmente, welche nach sechs Stufen mit einem FeUN-zu-Aluminiumverhältnis von 0.5 erhalten wurden. Die Querschnittsaufnahmen wurden von Schlenk Metallic Pigments GmbH angefertigt. Links können die Pigmente isoliert mit einer sehr homogenen Oberfläche ohne Defekte gesehen werden. Rechts sind die Pigmente im Querschnitt sichtbar, welche von einer gut anhaftenden, homogenen Schicht umgeben sind.

Bei den kommerziell üblichen Pigmenten, welche mittels Sol-Gel-Verfahren beschichtet werden, muss derzeit vor dem eigentlichen Fällungsprozess der optisch aktiven Metalloxidschicht eine Schutzschicht aus  $\text{SiO}_2$  aufgebracht.<sup>[6,100,109–111]</sup> Dies hat auch einen Vorteil für Anwendungen, bei denen höhere Temperaturen erwartet werden, da diese Schicht einen Schutz vor einer Thermittreaktion zwischen dem Aluminiumsubstrat und der aufgetragenen Eisenoxidschicht darstellt (Gleichung 28).<sup>[21]</sup>



Ob das hier entwickelte Verfahren auch für solche  $\text{SiO}_2$ -vorbeschichteten Pigmente anwendbar ist und welche Farbtöne erreichbar sind, wird im Folgenden untersucht. Die dafür verwendeten Pigmente stammen aus der kommerziell erhältlichen Produktgruppe Powdal<sup>®</sup> von Schlenk Metallic Pigments GmbH. Die Bedingungen für die vorgenommenen Beschichtungsschritte sind dieselben wie bei den Evaluierungsversuchen mit den zuvor untersuchten Pigmenten (Methoxypropanol, 120 °C, 2 h, FeUN/Pigment=1).

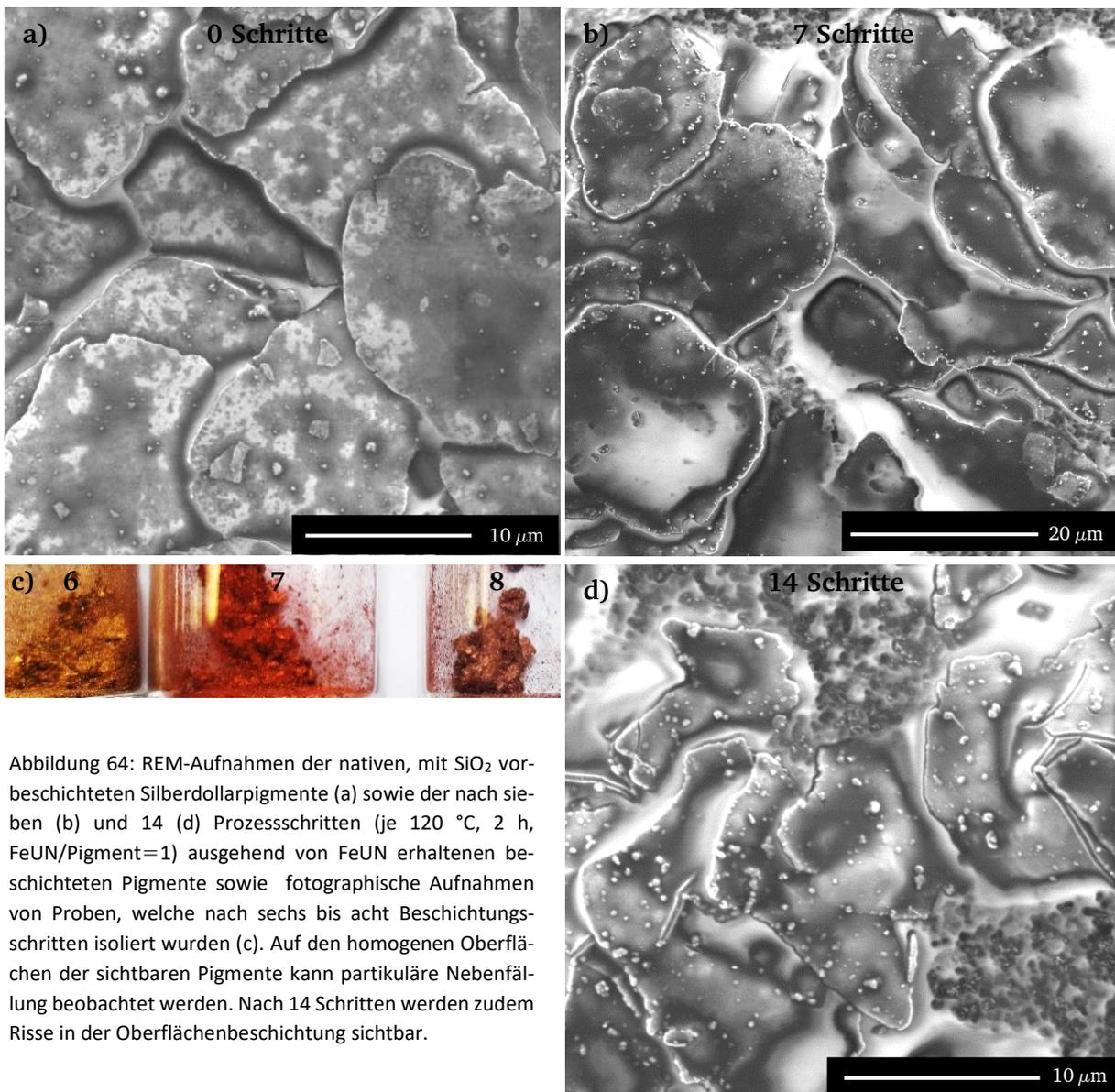


Abbildung 64: REM-Aufnahmen der nativen, mit  $\text{SiO}_2$  vorbeschichteten Silberdollarpigmente (a) sowie der nach sieben (b) und 14 (d) Prozessschritten (je 120 °C, 2 h, FeUN/Pigment=1) ausgehend von FeUN erhaltenen beschichteten Pigmente sowie fotografische Aufnahmen von Proben, welche nach sechs bis acht Beschichtungsschritten isoliert wurden (c). Auf den homogenen Oberflächen der sichtbaren Pigmente kann partikuläre Nebenfällung beobachtet werden. Nach 14 Schritten werden zudem Risse in der Oberflächenbeschichtung sichtbar.

---

Abbildung 64a zeigt die unbehandelten, mit SiO<sub>2</sub> vorbeschichteten Silberdollarpigmente. Diese weisen keine so makellose Oberfläche auf wie die Aluminiumpigmente, welche keine Schutzschicht aufweisen (Abbildung 54). Nebenfällung ist in Form einiger mehrere hundert Nanometer großer Partikel auf der Oberfläche sichtbar. Zudem weisen die verschiedenen Schattierungen auf eine etwas inhomogene Beschichtung hin. Nach sieben Beschichtungsschritten ausgehend von FeUN bleibt die Oberflächenqualität unverändert (Abbildung 64b). Die Menge an Nebenfällung ist leicht erhöht, die Größe der Partikel bleibt ebenfalls unverändert. Nach 14 Beschichtungsschritten wird die Schicht so dick, dass einige mikrometergroße Risse auftreten (Abbildung 64d). Diese sind in Anzahl und Größe allerdings deutlich verringert im Vergleich zu den beispielsweise auf den PVD-Pigmenten nach zehn Schritten beobachteten (Abbildung 62c). Dies spricht für eine bessere Haftung der abgeschiedenen eisenhaltigen Schicht auf der SiO<sub>2</sub>- als auf der nativen Aluminiumpigmentoberfläche. Der Verlauf der mit unterschiedlicher Anzahl an Beschichtungsschritten erhaltenen Farbtöne entspricht dem erwarteten und reicht von golden (sechs Schritte) über orange (sieben Schritte) bis zu violett (acht Schritte), bevor wieder eine Braunfärbung erreicht wird.

Ein ähnliches Verhalten wie die SiO<sub>2</sub>-vorbeschichteten Silberdollarpigmente zeigen SiO<sub>2</sub>-vorbeschichtete PVD-Pigmente. Während der ersten fünf Beschichtungsschritte entwickelt sich der Farbton von blassgelb über intensives golden und rot bis zu violett, bevor der Feststoff matt braun wird. (Abbildung 65a) Auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme der noch nicht behandelten, SiO<sub>2</sub>-beschichteten PVD-Pigmente ist im Vergleich zu den noch unbehandelten, SiO<sub>2</sub>-vorbeschichteten Silberdollarpigmenten eine deutlich reduzierte Nebenfällung zu erkennen (Abbildung 65b). Diese Substrate zeigen jedoch auch einige Farbschattierungen, sodass auch hier von einer etwas inhomogenen Beschichtung ausgegangen werden kann. Nach drei Beschichtungsschritten besitzen die Pigmente dichte, defektfreie Oberflächen (Abbildung 65c). Die zahlreich vorhandene Nebenfällung ist auf das relativ hohe FeUN/Pigment-Verhältnis von 1:1 während der Beschichtungsschritte zurückzuführen. Nach sechs Behandlungsschritten sind die großen Risse durch den zu dick werdenden Film wahrzunehmen (Abbildung 65d). Damit finden diese Einbußen in der Schichtqualität früher als bei den anderen Pigmenten statt, was auch auf die Entwicklung der Farbtöne zutrifft; die rote Färbung, welche sich bei den andern Substraten nach sechs bis sieben Beschichtungszyklen zeigt, ist hier schon nach drei Schritten zu beobachten. Diese Beobachtung lässt auf eine höhere Abscheideeffizienz schließen. In Bezug auf die Agglomeration verhalten sich beide mit FeUN behandelten, SiO<sub>2</sub>-vorbeschichteten Pigmente ebenso wie die Substrate ohne Schutzschicht und besitzen nach Trocknung und Kalzierung bei 400 °C einen d<sub>50</sub>-Wert von ca. 28 μm (für genaue SLS-Daten siehe Anhang 2).

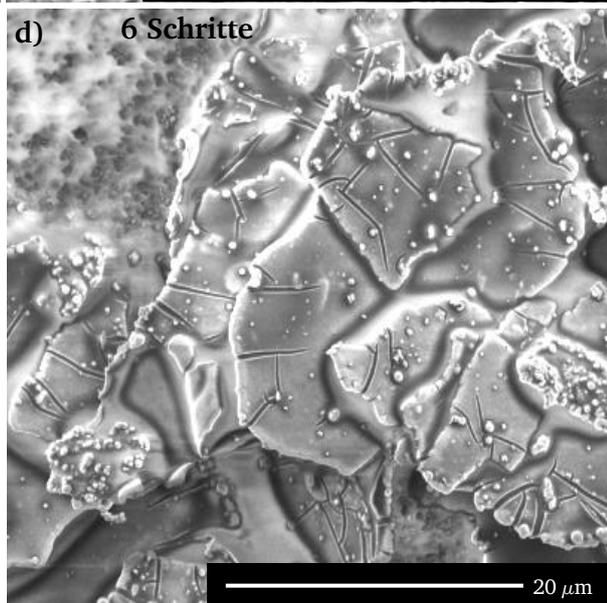
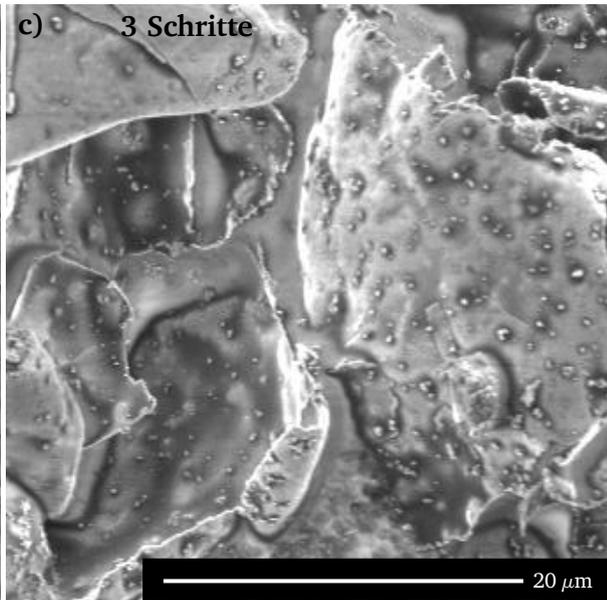
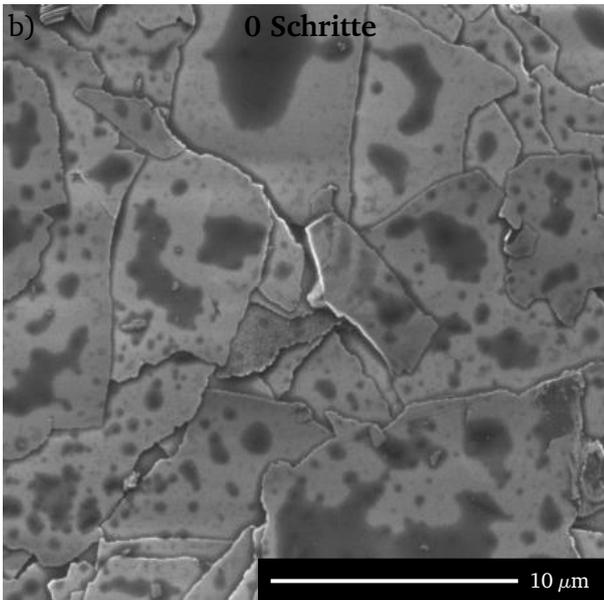


Abbildung 65: REM-Aufnahmen der nativen mit  $\text{SiO}_2$  vorbeschichteten PVD-pigmente (b) sowie der nach drei (c) und sechs (d) Prozessschritten (je  $120^\circ\text{C}$ , 2 h,  $\text{FeUN}/\text{Pigment}=1$ ) ausgehend von FeUN erhaltenen beschichteten Pigmente sowie fotografische Aufnahmen von Proben, welche nach einem bis fünf Beschichtungsschritten isoliert wurden (a). Auf den homogenen Oberflächen der sichtbaren Pigmente kann partikuläre Nebenfällung beobachtet werden, welche mit der Anzahl der Beschichtungsschritte zunimmt. Nach sechs Schritten werden zudem Risse in der Oberflächenbeschichtung sichtbar.

Abgesehen von der Beschichtung nativer Substrate könnte der hier vorgestellte Prozess auch eine Möglichkeit darstellen, bereits mit Eisenoxid belegte Pigmente nochmal zu beschichten. Sol-Gel-erzeugte Pigmentschichten neigen nach Kalzinierung mitunter zur Ausbildung von Inhomogenitäten, welche durch eine Kontraktion der Schicht bei der Kristallisation von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hervorgerufen wird. Durch Auffüllen dieser Defekte mittels einer Nachbeschichtung sollte eine Verbesserung der koloristischen Eigenschaften solcher kommerzieller Pigmente möglich sein. Die für diese Untersuchungen verwendeten, mittels klassischem Sol-Gel-Verfahren  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -vorbeschichteten Pigmente zeigen bei Betrachtung mittels Rasterelektronenmikroskop die angesprochenen Unregelmäßigkeiten mit einer Größe von bis zu mehreren Mikrometern (Abbildung 66b). Nach Behandlung mittels des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens ist in der Tat zu beobachten, dass die Inhomogenitäten verschwinden und die Oberfläche glatter und defektfrei erscheint (Abbildung 66c). Der Einfluss der Nachbeschichtung ist auch makroskopisch zu beobachten (Abbildung 66a). Durch die Erhöhung der Schichtdicke ändert sich die

Farbe der ursprünglich goldenen Pigmente zu orange (zwei Schritte) bzw. rot (drei Schritte). In Bezug auf die Agglomeration ist das Verhalten wieder entsprechend wie auch bei den anderen beschichteten Pigmenten: nach der thermischen Behandlung auf Basis von FeUN, Trocknung und Kalzinierung bei 400 °C kommt es zu einer Vergrößerung der Teilchen unter Erhöhung des d50-Wertes auf 27.5  $\mu\text{m}$  (vgl. Anhang 2). Die Nachbehandlung nach konventionellem Verfahren erzeugter Spezialeffektpigmente mittels des entwickelten Prozesses der lösungsbasierten thermischen Zersetzung ist also grundsätzlich möglich. Inwiefern dies den gewünschten Effekt in Bezug auf eine Verbesserung der kolorimetrischen Daten hat, wird in Kapitel 2.4 untersucht.

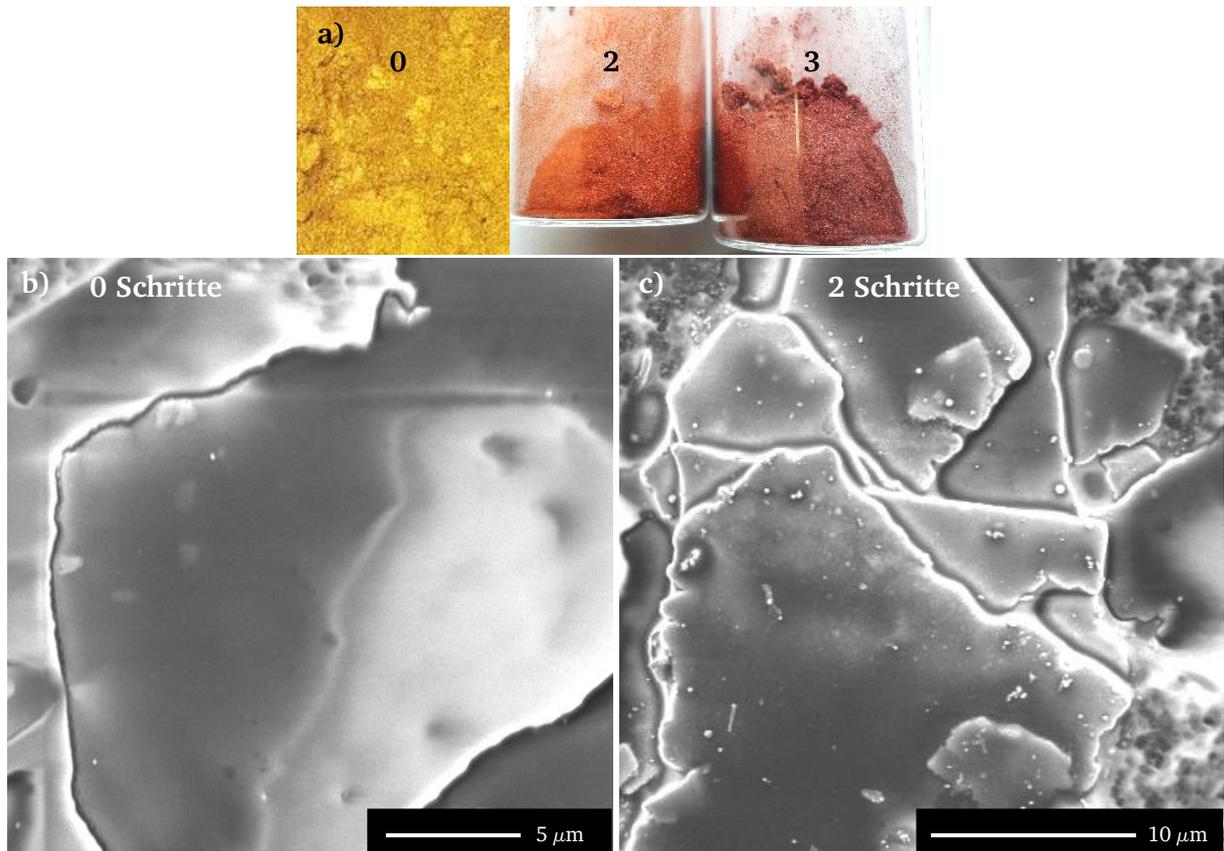


Abbildung 66: REM-Aufnahmen der nativen, mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mittels Sol-Gel-Verfahren vorbeschichteten PVD-Pigmente (b) und der nach zwei Prozessschritten (je 120 °C, 2 h,  $\text{FeUN}/\text{Pigment}=1$ ) ausgehend von FeUN erhaltenen beschichteten Pigmente (c) sowie fotografische Aufnahmen von Proben, welche nach null, zwei und drei Beschichtungsschritten isoliert wurden (c). Die Oberfläche der unbehandelten Pigmente weist einige Unregelmäßigkeiten auf. Nach der Behandlung mit FeUN wird diese dichter und homogener, zugleich tritt etwas partikuläre Nebenfällung auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es mit dem hier vorgestellten Verfahren der lösungsbasierten thermischen Degradation von FeUN möglich ist, durch eine sequenzielle Prozessführung defektfreie, homogene Dünnschichten zu erzeugen. Durch Optimierung der Reaktionsparameter können diese soweit verbessert werden, dass praktisch keine Nebenfällung mehr auftritt und verschiedene Farbtöne von gelb über golden und rot bis hin zu violett kontrolliert eingestellt werden können. Die Fällung ist dabei weitestgehend unabhängig vom verwendeten Substrat. In der Pigmentindustrie gängige Materialien wie Aluminiumpigmente als auch solche mit konventionell erzeugten  $\text{SiO}_2$ - oder auch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schichten lassen sich allesamt behandeln. Als problematisch bleibt anzumerken, dass diese nur mit aufwendigen Sprühtrocknungsverfahren getrocknet werden können, ohne dass es zu einer Agglomeration kommt. Im Hinblick auf

eine Optimierung des Films erscheint dies eher nachteilig, da sich hier nur lösungsmittelbasierte Nachbehandlungsverfahren anbieten. Diese verursachen immer einen gewissen Anteil an organischen Verunreinigungen in den beschichteten Pigmenten. Inwiefern dies tatsächlich Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften hat oder ob der Effekt eher vernachlässigbar ist, wird in Kapitel 2.4 mittels kolorimetrischer Untersuchungen evaluiert.

### 2.3.3. Fällung von Kupferoxidschichten durch thermische Zersetzung von Tetra- kis(urea)kupfer(II)nitrat

Analog zur Synthese der Beschichtungen ausgehend von FeUN wird auch die Fällung ausgehend von CuUN auf den Aluminiumsubstraten untersucht. Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Beschichtung von der Reaktionszeit und dem Verhältnis von CuUN zu Aluminium betrachtet (Abbildung 67).

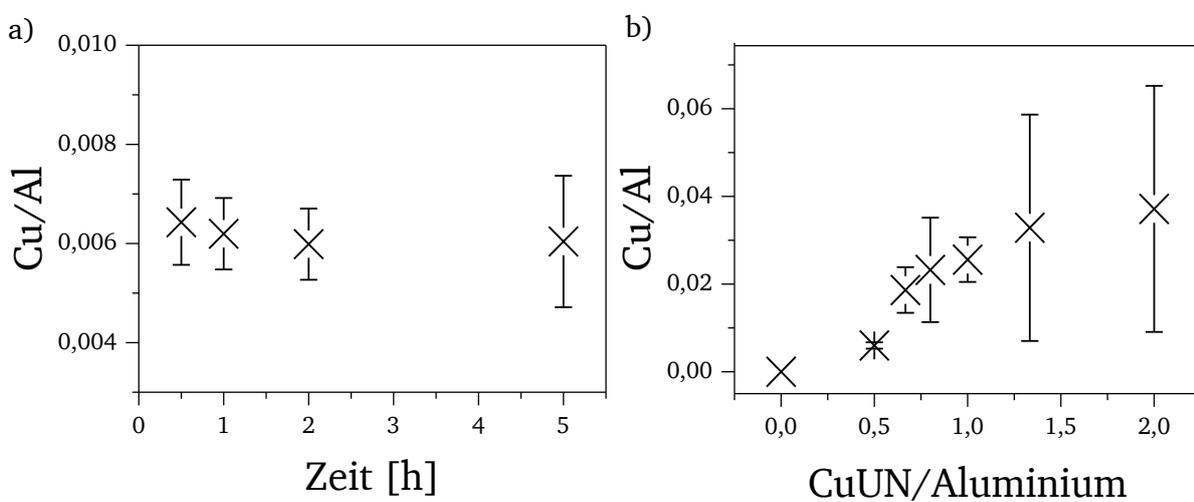


Abbildung 67: Mittels EDX bestimmte Entwicklung des Verhältnisses von Kupfer zu Aluminium in Abhängigkeit der Reaktionszeit (a) und des Verhältnisses von CuUN zu Aluminium in der Reaktionslösung (b). Jeder dargestellte Punkt stellt einen Mittelwert von fünf unabhängigen Messungen dar, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung.

Bei den Untersuchungen des thermischen Zerfallsmechanismus von CuUN in Lösung wurde gezeigt, dass dieser Vorläufer einem anderen folgt als FeUN (vgl. Kapitel 2.2.2). Dies hat einen deutlichen Einfluss auf die Kinetik der Reaktion. Während bei der Degradation von FeUN ein langsamer linearer Anstieg des gemessenen Verhältnisses von Fe/Al beobachtet wird (Abbildung 55a), bis nach ca. 100 Minuten eine Sättigung erreicht wird, ist dieser Punkt bei der Beschichtung ausgehend von CuUN bereits nach einer halben Stunde erreicht und das Verhältnis Cu/Al bleibt konstant (Abbildung 67a). Die Reaktion läuft also sehr spontan ab. Als wichtigster Faktor zur Optimierung der Schichtqualität verbleibt somit das Verhältnis von Vorläufer zu Substrat. In Abbildung 67b deuten die EDX-Untersuchungen darauf hin, dass bei einem Verhältnis von 0,5 noch ein sehr geringes Maß an Inhomogenitäten vorhanden ist, sichtbar an den kleinen Fehlerbalken. Ab einem Verhältnis von 0,7 kommt es zu einem deutlichen Anstieg. Diese Beobachtungen decken sich mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Proben, welche mit unterschiedlichem CuUN/Aluminium synthetisiert wurden. Bei einem Verhältnis von 0,5 sind perfekt homogene Pigmentoberflächen ohne Nebenfällung sichtbar (Abbildung 68a). Bei Erhöhung auf 1 kommt es schlagartig zur Bildung großer Kristallite, welche eine Größe von bis zu 20  $\mu\text{m}$  besitzen, korrelierend mit den großen bei den EDX-Untersuchungen beobachteten Fehlerbalken. Für gute Schichtqualitäten sollte das Verhältnis somit kleiner als 0,5 gehalten

werden. Bei der Zersetzung von FeUN waren gute Schichten auch noch bis zu einer FeUN/Substrat-Beziehung von 1 zu erhalten.

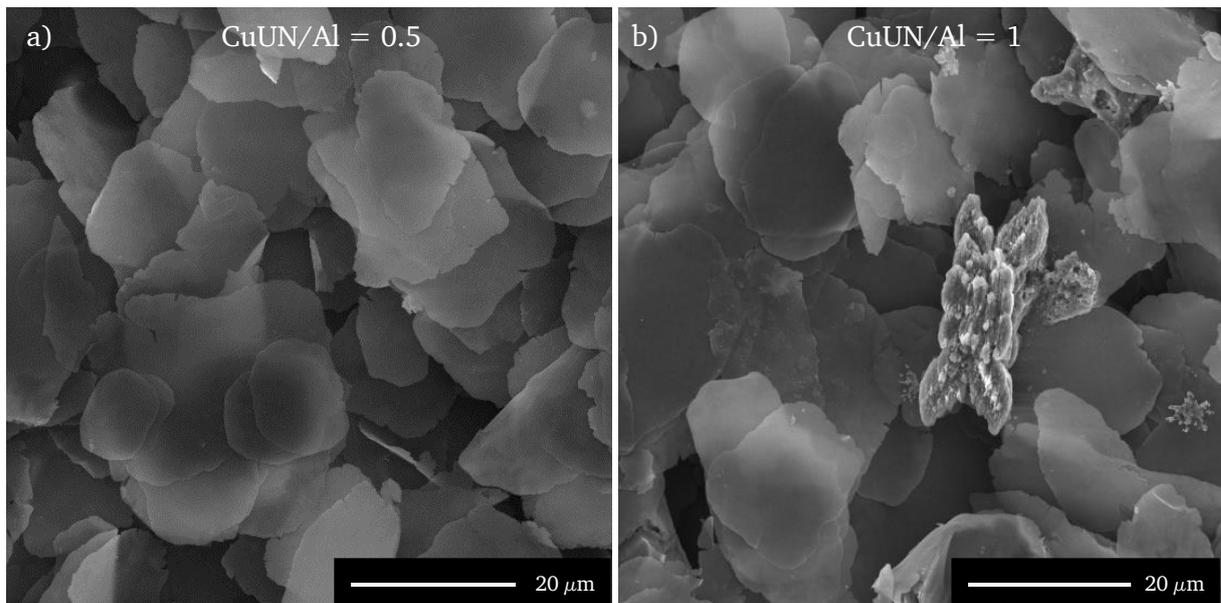


Abbildung 68: REM Aufnahmen von beschichteten Aluminiumpigmenten, welche durch Erhitzen der Basispigmente auf 120 °C für zwei Stunden in einer Lösung von CuUN in Methoxypropanol erhalten wurden. Die isolierten Produkte wurden durch Variation des FeUN-zu-Aluminiumverhältnisses von 0.5 (a) und 1 (b) hergestellt. Bei einem Verhältnis von 0.5 besitzen die Pigmente eine dichte, homogene Oberfläche ohne Nebenfällung. Bei Erhöhung auf CuUN/Al auf 1 entsteht Nebenfällung in Form von Mikrostrukturen.

Verglichen mit der Beschichtung ausgehend von FeUN ist somit bereits deutlich schneller eine größere Entwicklung von Nebenfällung zu beobachten. Hervorgerufen durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist die Kontrolle der Fällung somit sehr anspruchsvoll. Für möglichst optimale und auch dickere Beschichtungen kann der bereits zuvor etablierte sequenzielle Beschichtungsansatz gewählt werden. Abbildung 69 zeigt PVD-Pigmente, welche ausgehend von CuUN in einem solchen lösungsbasierten, sequenziellen Verfahren erhalten wurden. Bei den ersten Schritten wurde das Verhältnis von CuUN zu Aluminium mit 0.2 und 0.3 sehr gering gewählt. Erst nachdem so eine Saatschicht gefällt wurde, wurde das Verhältnis für weitere Stufen auf 0.5 erhöht. Die Menge an eingesetztem Vorläufer entspricht insgesamt der Menge, welche auch bei den bisherigen Beschichtungen ausgehend von FeUN verwendet wurde. Da die Untersuchung der lösungsmittelbasierten thermischen Behandlung ergeben hatte, dass nach Sieden in Diphenylether für fünf Minuten eine deutliche Reduktion des Anteils an organischen Verunreinigungen stattfindet (vgl. Kapitel 2.2.2), wurde dieses Verfahren auch für die hier synthetisierten, beschichteten Pigmente angewendet. Die erhaltene Probe zeigt eine blassgoldene Färbung (Abbildung 69a). Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wird ersichtlich, dass ein relativ hohes Maß an feiner Nebenfällung vorhanden ist (Abbildung 69b). Die Größe der Partikel beträgt jedoch nur ca. 100 nm, woraus nicht zwangsläufig auf einen starken negativen Einfluss auf die optischen Parameter geschlossen werden muss. Abbildung 69c zeigt eine Aufnahme eines so beschichteten Pigments von der Seite, welche zeigt, dass die Oberfläche nicht perfekt homogen ist, sondern feine Partikel eingewachsen sind. Wie groß der Einfluss dieser feinen Inhomogenitäten auf die optischen Eigenschaften ist, wird in Kapitel 2.4 anhand kolorimetrischer Untersuchungen bestimmt. Im Hinblick auf die Agglomeration zeigen die ausgehend von CuUN beschichteten Pigmente ein positives Verhalten. Auch nach Trocknen bleibt der  $d_{50}$  bei 23.6 µm und unterscheidet sich somit nur gering von den unbeschichteten Pigmenten (22.3 µm). Die kompletten Daten der SLS-Untersuchung sind in Anhang 2 sichtbar. Der Grund

für die im Vergleich mit den auf Basis von FeUN beschichteten Pigmenten nur sehr geringen Vergrößerung liegt im veränderten Reaktionsmechanismus. Durch die Bildung von Amminkupfernitratkomplexen findet eine weitgehende Degradation der Harnstoffliganden der Ausgangsverbindung bzw. derer Reste statt (vgl. Kapitel 2.2.2). Dadurch stehen diese nicht mehr für verknüpfende Reaktionen zwischen den einzelnen Partikeln zur Verfügung und die Agglomeration der finalen Pigmente ist verringert.

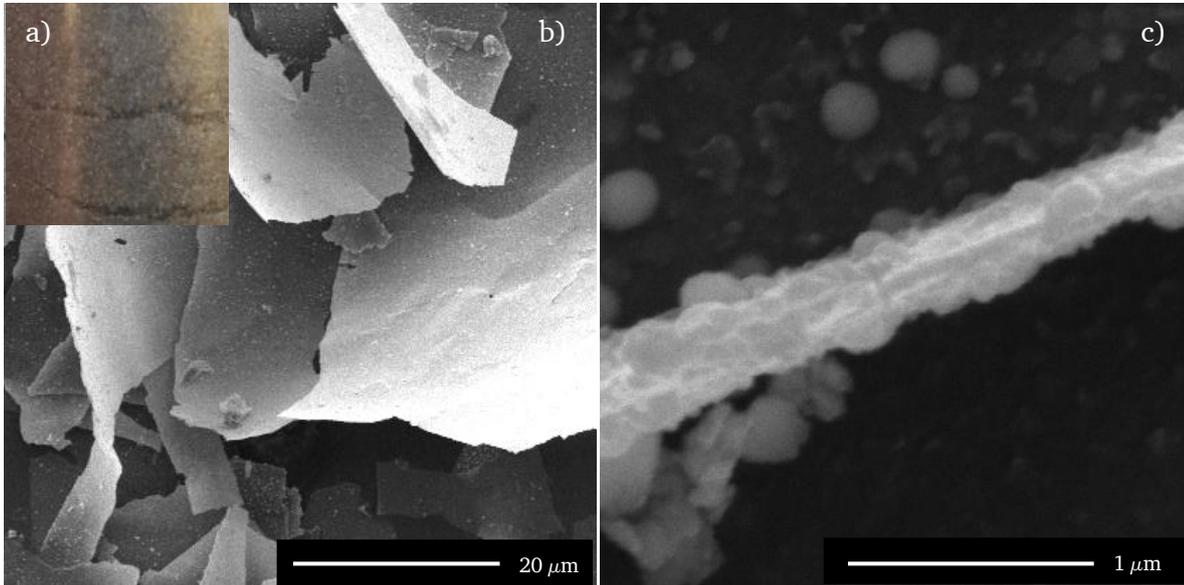


Abbildung 69: Fotografische (a) sowie REM-Aufnahmen (b+c) von PVD-Pigmenten, welche ausgehend von CuUN mit einem sequenziellen Verfahren in acht Schritten (Methoxypropanol, 120 °C, 2 h, CuUN/Aluminium=0.2-0.5) sowie anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) erhalten wurden. Die Pigmente besitzen eine dichte, homogene Oberfläche mit partikulärer Struktur sowie feine Nebenfällung.

### 2.3.4. Fällung weiterer Oxidschichten

Es wurde bereits gezeigt, dass neben Eisen- und Kupferoxid auch andere Oxide durch lösungs-basierte thermische Behandlung von Harnstoffkomplexen synthetisierbar sind (vgl. Kapitel 2.2). Inwiefern sich mit diesen Fällungsreaktionen auch Pigmentbeschichtungen realisieren lassen, wird im Folgenden untersucht. Dabei geht es nicht um ausführliche Optimierungen, wie sie zuvor für die eisen- und kupferhaltigen Dünnschichten durchgeführt wurden, sondern lediglich um den Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit. Die dabei verwendeten Reaktionsparameter basieren auf den Werten, welche bei den anderen Komplexen bereits als optimal bestimmt wurden. Um eine gewisse Schichtdicke zu erreichen, wurde für alle Pigmente das entwickelte sequenzielle Verfahren angewendet.

#### *Fällung von Cobaltoxidschichten durch thermische Zersetzung von Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat*

Die Untersuchungen der thermischen Behandlung von CoUN in Methoxypropanol zeigen, dass der Degradationsmechanismus derselbe wie der bei CuUN beobachtete ist (vgl. Kapitel 2.2.3). Dementsprechend wurde ein identischer Beschichtungsansatz mit einer sequenziellen Beschichtung in sechs Schritten gewählt, mit einem Verhältnis von CoUN zu Aluminium von 0.2-0.3 bei den ersten Stufen und einer Erhöhung des Verhältnisses auf 0.5, nachdem eine erste Grundschicht gefällt wurde. Im Anschluss wurden die Pigmente zur Konversion in eine Cobaltoxidschicht in Diphenylether thermisch behandelt.

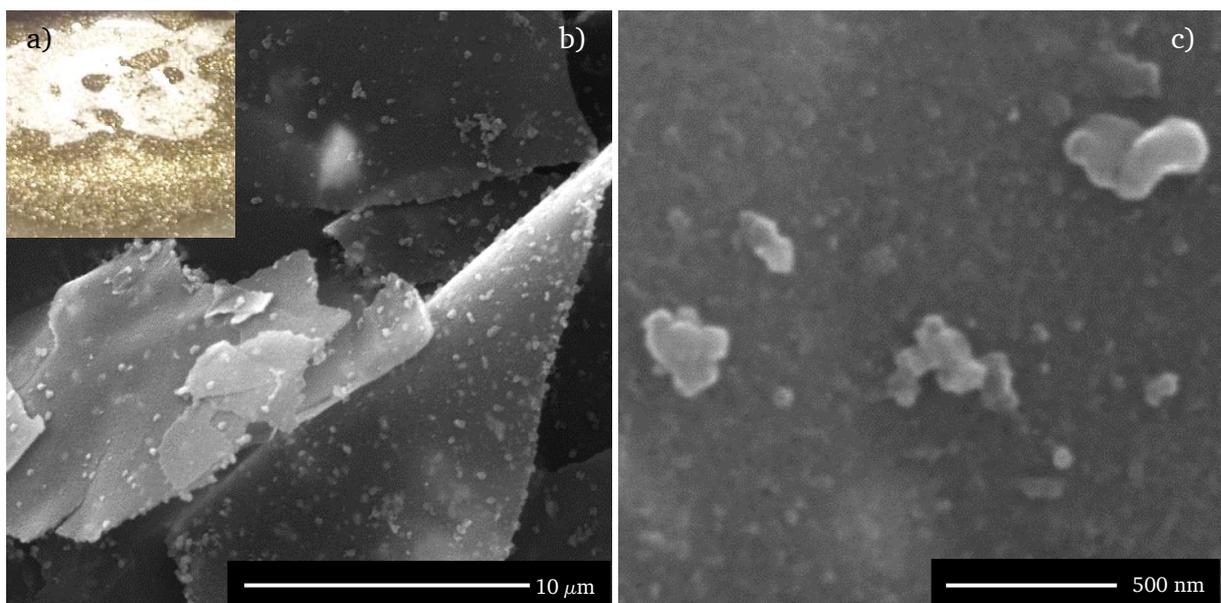


Abbildung 70: Fotografische (a) sowie REM-Aufnahmen (b+c) von PVD-Pigmenten, welche ausgehend von CoUN mit einem sequenziellen Verfahren in sechs Schritten (Methoxypropanol, 120 °C, 2 h, CoUN/Aluminium=0.2-0.5) sowie anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) erhalten wurden. Die Pigmente besitzen eine dichte, homogene Oberfläche, weisen allerdings auch partikuläre Nebenfällung auf.

Abbildung 70a zeigt, dass die erhaltenen Pigmente eine blaugoldene Färbung besitzen. Im Rasterelektronenmikroskop sind die beschichteten Pigmente mit einer dichten Oberfläche mit zahlreichen zusätzlich gefällten Partikeln zu sehen (Abbildung 70b). In der Nahaufnahme wird deutlich, dass diese in der Größenordnung von bis zu mehreren hundert Nanometern liegen (Abbildung 70c). Damit ist die beobachtete Schichtqualität vergleichbar mit der nach Fällung ausgehend von CuUN erhaltenen. Durch den vergleichbaren Degradationsmechanismus findet Zersetzung auch bei CoUN sehr plötzlich statt, woraus eine schwierige Reaktionskontrolle folgt.

Eine Beschichtung komplett ohne Nebenfällung ist so nur sehr schwer erreichbar. Die Partikel sind jedoch in einer Größenordnung, welche nicht zwangsläufig zu einem negativen Einfluss auf die optischen Eigenschaften führen muss, wie in Kapitel 2.4 näher untersucht wird. Im Hinblick auf die Agglomeration sind die Ergebnisse ebenfalls vergleichbar. Ebenso wie bei den kupferoxidbeschichteten Pigmenten findet auch bei den cobaltoxidbeschichteten Substraten keine Vergrößerung auch nach dem Trocknen statt ( $d_{50}=21.5\ \mu\text{m}$ , Anhang 2).

*Fällung von Zinkoxidschichten durch thermische Zersetzung von Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat*

ZnUN zeigt bei Erwärmung in Methoxypropanol auf  $120\ ^\circ\text{C}$  ein ähnliches Verhalten wie CuUN und CoUN, weshalb auch für die Fällung von Zinkoxid ein vergleichbarer Ansatz mit einem ZnUN/Aluminium-Verhältnis von 0.2-0.3 mit einer Erhöhung auf 0.5 nach Fällung einer Grundschicht und anschließender Behandlung in Diphenylether ( $259\ ^\circ\text{C}$ , 5 min) gewählt wurde. Die Anwesenheit von Zink auf den erhaltenen beschichteten Pigmenten kann mittels EDX nachgewiesen werden (Anhang 5).

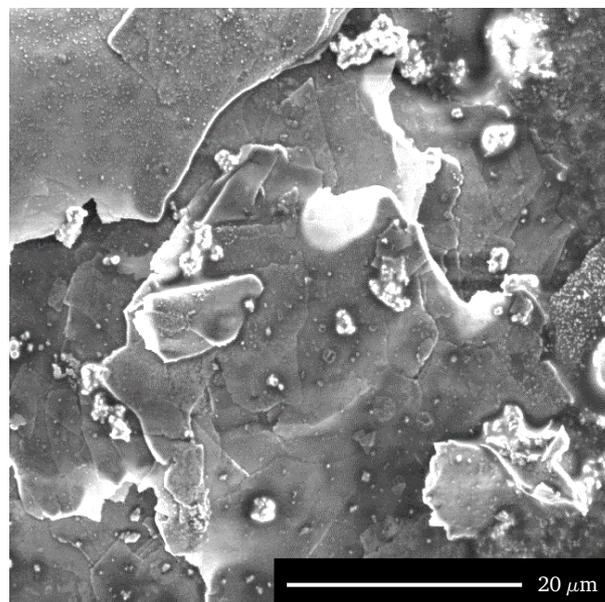


Abbildung 71: REM-Aufnahme von PVD-Pigmenten, welche ausgehend von ZnUN mit einem sequenziellen Verfahren in acht Schritten (Methoxypropanol,  $120\ ^\circ\text{C}$ , 2 h, ZnUN/Aluminium=0.2-0.5) sowie anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether ( $259\ ^\circ\text{C}$ , 5 min) erhalten wurden. Die Pigmente besitzen eine dichte, homogene Oberfläche, weisen allerdings auch partikuläre Nebenfällung und Mikrostrukturen auf.

Die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung zeigt jedoch, dass es dabei zur Fällung großer Nebenpartikel mit einem Ausmaß mehrerer Mikrometer kommt (Abbildung 71). Somit gibt es im Vergleich zu den auf Basis von CoUN und CuUN erhaltenen beschichteten Pigmenten eine deutlich verschlechterte Schichtqualität. Die Begründung dafür liegt in den in ZnUN vorhandenen Wasserliganden. Diese sorgen vermutlich für eine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und somit für eine noch schwierigere Kontrolle der Kinetik der Fällungsreaktion. Die Agglomeration stellt sich ebenfalls problematisch dar. Der  $d_{50}$  zeigt nach der Behandlung mit ZnUN mehr als eine Verdopplung auf  $57.9\ \mu\text{m}$  (Anhang 2). Die Vergrößerung könnte ebenfalls mit einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit erklärt werden. Durch spontane Präzipitation des gesamten Vorläufers in der Lösung kann es durch die rasche Reaktion auch zu massiven Verwachsungen kommen. Somit ist eine Fällung von Zinkoxid auf den Aluminiumsubstraten zwar grundsätzlich möglich, die Kontrolle der Abscheidung jedoch sehr schwierig und die

Qualität der erhaltenen Pigmente sehr schlecht. Die starke Vergrößerung führt dazu, dass die Pigmente kolorimetrisch nicht untersucht werden konnten, da keine Raketung der Pigmente möglich war.

#### *Fällung von Zinkoxidschichten durch thermische Zersetzung von Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat*

Als Alternative zur Zinkoxidfällung aus ZnUN wird im Folgenden die Beschichtung ausgehend von ZnSCZ untersucht. Im Unterschied zu den Beschichtungsversuchen der bisher betrachteten Pigmente wurde dafür entsprechend der Ergebnisse der Untersuchungen der lösungsbasierten thermischen Degradation von ZnSCZ (vgl. Kapitel 2.2.5) in DMSO bei 210 °C gearbeitet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse im Hinblick auf den verbleibenden Anteil an organischen Verunreinigungen hatten bereits gezeigt, dass die Zersetzung sehr unvollständig abläuft. Im Hinblick auf die Schichtqualität ist dies durch die langsame Reaktionsgeschwindigkeit und damit leichtere Kontrolle der Abscheidung positiv. Dementsprechend zeigen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der erhaltenen beschichteten Pigmente eine vergleichsweise homogene Oberfläche mit nur wenig und im Ausmaß geringer Nebenfällung (Abbildung 72). Zudem erfahren die Partikel keine Vergrößerung ( $d_{50}=20.0\ \mu\text{m}$ , Anhang 2), bedingt durch die Abwesenheit von Harnstoff. Das EDX-Spektrum zeigt zudem, dass neben Zink auch ein höherer Anteil an Schwefel vorhanden ist, welcher von beginnender Degradation des Lösemittels herrührt (Anhang 6).

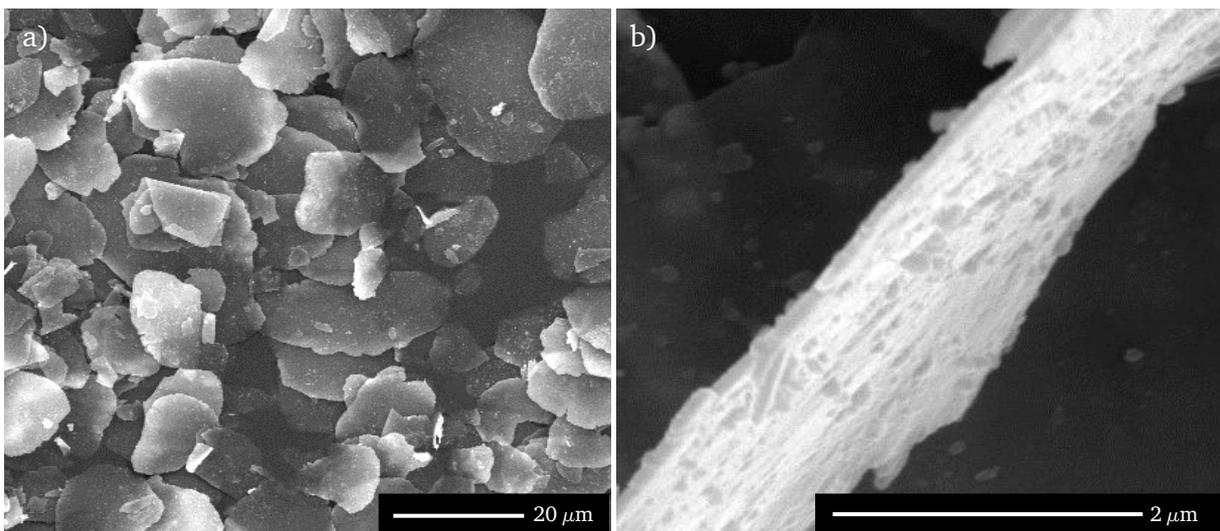


Abbildung 72: REM-Aufnahme von PVD-Pigmenten, welche ausgehend von ZnSCZ mit einem sequenziellen Verfahren in drei Schritten (DMSO, 210 °C, 2 h, ZnSCZ/Aluminium=1) sowie anschließender thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) erhalten wurden. Die Pigmente besitzen eine dichte, homogene Oberfläche, weisen allerdings auch partikuläre Nebenfällung auf.

#### *Fällung von Nickeloxidschichten durch thermische Zersetzung von Hexakis(urea)nickel(II)nitrat*

NiUN zeigt ebenso wie ZnSCZ ein energetisch anspruchsvolles Zersetzungsverhalten, welches eine Umsetzung bei 200 °C notwendig macht (vgl. Anhang 3). Als Lösemittel für die Beschichtungsversuche wurde Propylencarbonat und das Verhältnis NiUN/Substrat mit 2 im Vergleich zu den bisherigen Untersuchungen vergleichsweise hoch gewählt. Nichtsdestotrotz ist die erhaltene Qualität der Beschichtung insgesamt sehr gut (Abbildung 73 b+c). Vereinzelt sind bei genauerer Betrachtung jedoch einige Partikel mit einer Größe bis zu einem Mikrometer zu erkennen. Dass tatsächlich eine nickelhaltige Schicht abgeschieden wurde, kann im gemessenen EDX-Spektrum nachgewiesen werden (Anhang 7). Zudem ist eine gewisse Strukturierung der

Pigmentoberfläche zu erkennen (Abbildung 73b). Optisch macht sich der Einfluss der abge-  
schiedenen Schicht durch eine Goldtönung der Teilchen bemerkbar (Abbildung 73a).

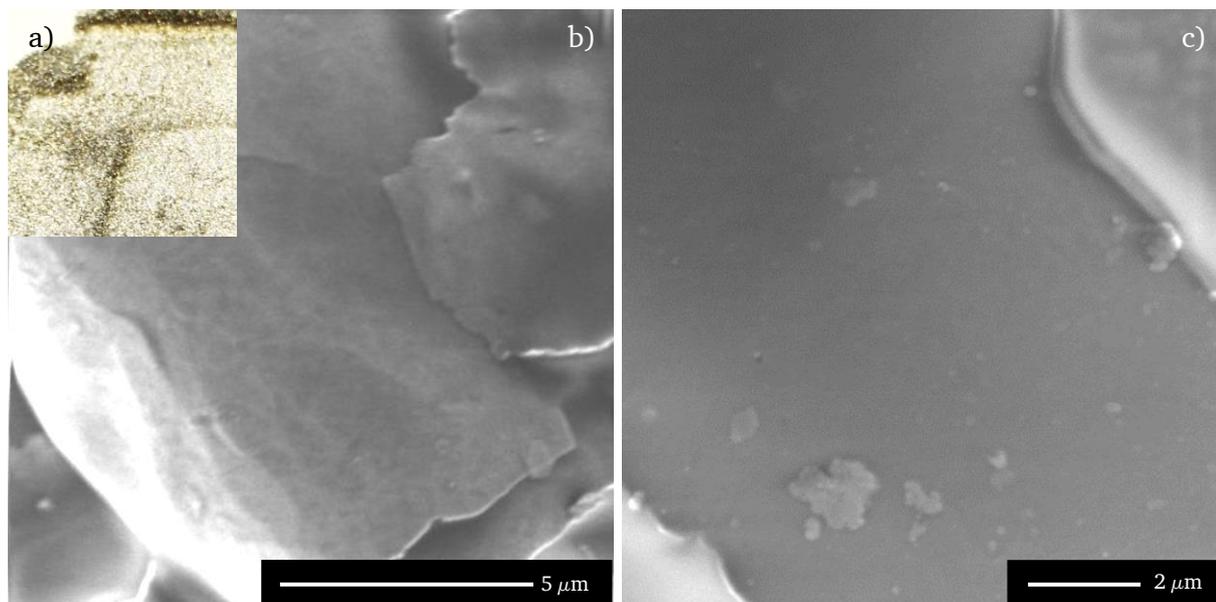


Abbildung 73: Fotografische (a) sowie REM-Aufnahmen (b+c) von Silberdolarpigmenten, welche ausgehend von NiUN in einem Schritt (Methoxypropanol, 120 °C, 2 h, NiUN/Aluminium=2) erhalten wurden. Die Oberflächen erscheinen glatt und homogen. In der Nahaufnahme ist vereinzelt partikuläre Nebenfällung zu beobachten.

#### *Fällung von Eisenoxidschichten durch thermische Zersetzung von Hexakis(urea)eisen(III)chlorid*

Es konnte bereits gezeigt werden, dass sich auch Hexakis(urea)eisen(III)chlorid ( $\text{FeUCl}$ ) in Lösung umsetzen lässt (vgl. Anhang 3). Bedingt durch die Substitution der Nitratgegenionen durch Chloridionen ist diese Umsetzung jedoch nur in einem hochsiedenden Lösemittel bei 200 °C möglich. Um zu testen, ob eine Beschichtung auch mit dieser Art von Vorläufern möglich ist, oder ob das Nitratgegenion essenziell ist, wurde ein Fällungsversuch mit analogen Bedingungen, wie sie sich für die Fällung ausgehend von NiUN als geeignet erwiesen hatten, durchgeführt. Die bei dieser Umsetzung erhaltenen Pigmente zeigen ebenfalls einen goldenen Glanz (Abbildung 74a). Das gemessene EDX Spektrum zeigt jedoch auch, dass sich noch Chlor in dem Präzipitat befindet, was auf eine eher unvollständige Degradation des Komplexes zurückzuführen ist (Anhang 7). Im Hinblick auf die Schichtqualität ist zu sehen, dass sich ein dichter Film gebildet hat (Abbildung 74b+c), auf welchem jedoch zahlreiche Nebenfällung vorhanden ist. Die Partikelgröße bewegt sich in einem Bereich mehrerer hundert Nanometer. Verglichen mit der aus NiUN gefällten Schicht ist die Qualität deutlich schlechter, was mit einer schnelleren Reaktionsgeschwindigkeit, hervorgerufen durch die niedrigere Zersetzungstemperatur von  $\text{FeUCl}$  im Vergleich zu NiUN, erklärt werden kann (vgl. Kapitel 2.1.2) Insgesamt gesehen ist die Beschichtung ausgehend von  $\text{FeUCl}$  in Bezug auf Schichtqualität, Prozesstemperatur und durch das Einbringen zusätzlicher, chlorhaltiger Verunreinigungen jedoch als nachteilig gegenüber der des analogen Nitratkomplexes zu sehen, weshalb keine weiteren kolorimetrischen Untersuchungen der erhaltenen beschichteten Pigmente durchgeführt wurden. Es zeigt sich, dass eine Beschichtung ausgehend von Harnstoffkomplexen ohne Nitration zwar grundsätzlich möglich ist, die Verwendung von Nitratkomplexen ist jedoch vorteilhaft.

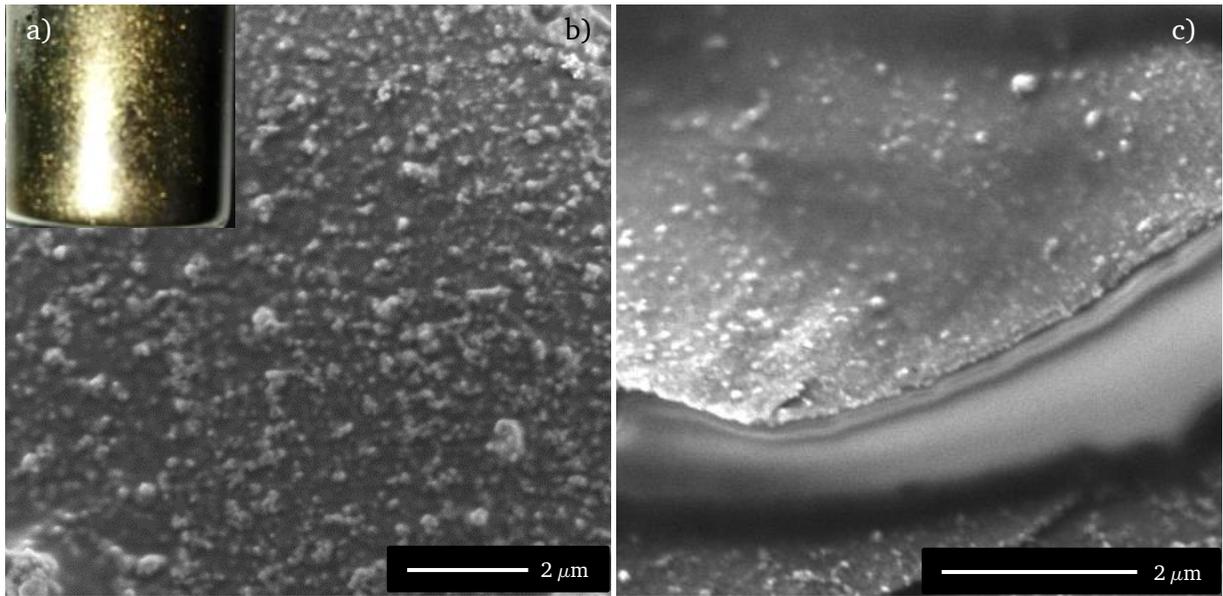


Abbildung 74: Fotografische (a) sowie REM-Aufnahmen (b+c) von Silberdollarpigmenten, welche ausgehend von FeUCl in einem Schritt (Methoxypropanol, 120 °C, 2 h, NiUN/Aluminium=2) erhalten wurden. Auf der Oberfläche ist eine große Menge an partikulärer Nebenfällung sichtbar.

## 2.4. Koloristische Untersuchung der beschichteten Aluminiumpigmente

Der entscheidende Faktor für eine mögliche Anwendung als Spezialeffektpigment sind die koloristischen Eigenschaften. Dementsprechend werden im Folgenden die mit dem im Zuge dieser Arbeit entwickelten Verfahren synthetisierten, beschichteten Pigmente optisch untersucht. Zu diesem Zweck wurden die beschichteten Pigmente in einem Lack dispergiert, auf einer Karte mit einem weißen und einem schwarzen Hintergrund durch Rakelung aufgebracht und spektroskopisch untersucht (Abbildung 75).

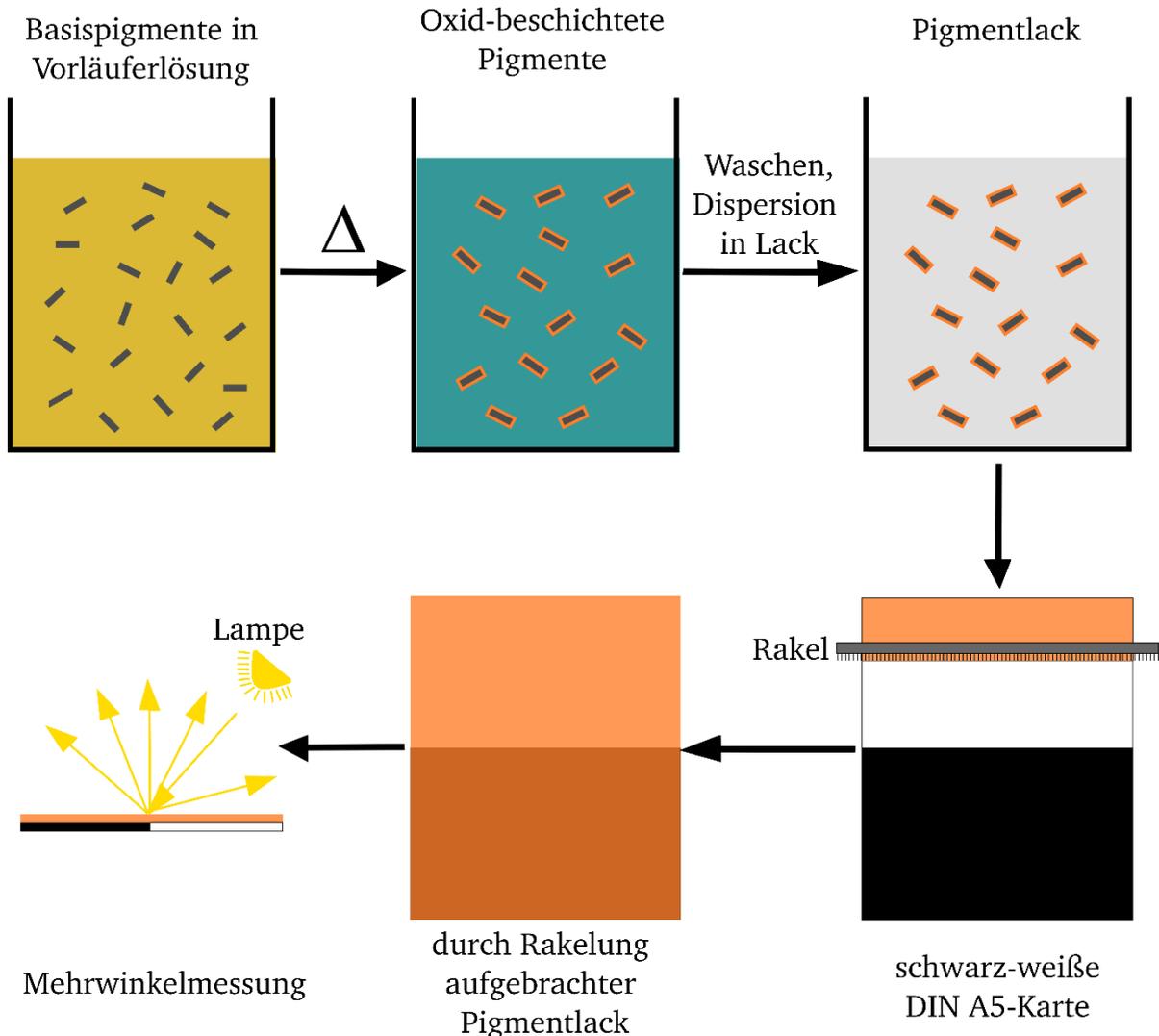


Abbildung 75: Schematischer Überblick über den Gesamtprozess zur Bestimmung der koloristischen Daten. Zunächst werden die Aluminiumbasispigmente in einer Vorläuferlösung dispergiert und über thermische Behandlungen eine Oxidschicht gefällt. Die so beschichteten Pigmente werden gewaschen und in einem Lack dispergiert. Dieser wird auf einer schwarz-weißen Karte durch Rakelung aufgebracht. Der so erhaltene Lackfilm, in welchem die Pigmente eingebettet sind, wird mittels einer Mehrwinkelmessung spektroskopisch untersucht. Aus den gemessenen Spektren werden die gewünschten koloristischen Werte automatisiert berechnet.

Die für die Evaluierung der Leistungsfähigkeit der Pigmente primär herangezogenen Daten sind die Werte für Glanz, Farbsättigung, Flopindex und Deckkraft. Der Glanz beschreibt die Reflexion der Probe aus dem Glanzwinkel. Die hier als Substrat verwendeten Aluminiumpigmente zeichnen sich vor allem durch ihren extremen Glanz, hervorgerufen durch die glatte Oberfläche und die hohe Reflektivität des Aluminiums, aus. Bei einer qualitativ hochwertigen Beschichtung sollte dieser Wert daher ebenfalls sehr hohe Werte aufweisen. Inhomogenitäten und vor allem

---

Nebenfällung, aber auch Agglomeration können durch den erhöhten Anteil an diffuser Reflexion für negative Einflüsse sorgen. Die Farbsättigung  $S$  beschreibt das Verhältnis von Buntheit und Helligkeit. Dieses ist zum einen von der Schichtdicke, zum anderen vor allem vom Brechungsindex des gefällten Materials abhängig. Entscheidend dafür sind die Kristallinität der Oxide sowie der Anteil an organischen Verunreinigungen. Der Flopindex beschreibt im Allgemeinen die Änderung der optischen Eigenschaften der untersuchten Pigmente bei Änderung des Betrachtungswinkels. Je größer dieser Unterschied, desto größer wird auch der Flop, welcher den besonderen optischen Farbeindruck der Spezialeffektpigmente ausmacht. Neben dem Glanz ist auch dieser Faktor ein Indikator für die Qualität des gefällten Dünnschlages. Nebenfällung und strukturelle Defekte haben deutliche negative Auswirkungen auf einen optimalen Flopeffekt. Sie behindern die gerichtete Reflexion und damit den starken Einfluss des Bestrahlungs- und Betrachtungswinkels. Zur Ermittlung der Deckkraft der Pigmentlackierung wird der Pigmentfilm auf weißem und schwarzem Hintergrund spektroskopisch vermessen. Für eine optimale Deckkraft sollte der Farbabstand ( $dE_{45^\circ}$ ) null sein, der Einfluss des Hintergrundes also nicht existent. Bei Werten kleiner eins spricht man generell von einem deckenden Lack. Hierfür ist vor allem die agglomerationsfreie Beschichtung der Pigmente wichtig, da eine Vergrößerung zu einer Erhöhung des Materialaufwandes zur Erstellung deckender Lackfilme führt.<sup>[27,42,46,48]</sup> Ausführlichere Erläuterungen zu den kolorimetrischen Eigenschaften und deren Untersuchungen sowie der in dieser Arbeit verwendeten Methoden sind in Kapitel 1.1.2 sowie im Experimententeil (3.6) zu finden. Die koloristischen Daten sind im Anhang (Anhang 15) aufgeführt.

Zur Bestimmung der Einflüsse der verschiedenen Prozessvariationen, welche in den vorigen Kapiteln zur Optimierung der Präzipitate verwendet wurden, werden im Folgenden die aus der Degradation von FeUN erhaltenen, beschichteten Pigmente betrachtet. Die gemessenen kolorimetrischen Daten werden dabei vor allem mit den bereits betrachteten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (vgl. Kapitel 2.3) sowie den Daten in Bezug auf den Anteil an organischen Verunreinigungen und Kristallinität der Metalloxide (vgl. Kapitel 2.2) in Verbindung gesetzt, um zu evaluieren, wie die Art der Prozessführung mit der Schichtqualität und letztendlich mit der finalen Optik der Spezialeffektpigmente zusammen hängt. Im Anschluss werden erhaltene Pigmente mit anderen Metalloxidschichten zum Vergleich herangezogen. An dieser Stelle ist noch anzumerken, dass im Folgenden fotografische Aufnahmen von durch Rakeltechnik aufgetragenen Pigmentlacken gezeigt werden. Diese Bilder können den in der Realität beobachteten Eindruck teilweise nicht komplett wiedergeben, da die optischen Eigenschaften in Folge von Fotografie und Druck der Bilder nicht perfekt eingefangen werden können.

---

### 2.4.1. Koloristik der ausgehend von FeUN erhaltenen beschichteten Pigmente

Im Folgenden werden die kolorimetrischen Eigenschaften der mit FeUN beschichteten Pigmente vorgestellt. Zunächst werden die Einflüsse der Prozessführung sowie der Nachbehandlung auf das optische Verhalten evaluiert. Dafür wird das PVD-Pigment ausgewählt, da die Direktbeschichtung dieser ultradünnen Substrate mit dem hier entwickelten Verfahren einzigartig und in Bezug auf die optischen Eigenschaften aufgrund der geringen Dicke am vielversprechendsten ist. Als Referenzmaterialien werden die Pigmente Paliocrom<sup>®</sup> Gold L2000 („Palio“) und Alegrace<sup>®</sup> Aurous A 21/71-1 Weißgold („Ale“) herangezogen. Palio ist ein Goldpigment der Firma BASF und basiert auf Aluminiumpigmenten des Cornflaketyps, welche mittels chemischer Gasphasenabscheidung im Wirbelbettreaktor beschichtet werden. Ale ist ein Pigment der Firma Schlenk Metallic Pigments GmbH und ist ein PVD-Pigment, auf welchem nach konventionellem, nasschemischem Sol-Gel-Verfahren eine SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht und ein Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film gefällt werden. Damit decken diese beiden Materialien die üblichen Verfahren zur Herstellung kommerzieller Spezialeffektpigmente auf Aluminiumsubstratbasis und den Stand der Technik in diesem Bereich ab.

#### *Einfluss der Prozessführung*

In Kapitel 2.3.2 wurden verschiedene Ansätze untersucht, um die ausgehend von FeUN beschichteten Pigmente in Hinblick auf die Qualität des gefällten Films sowie die Agglomeration der Partikel zu optimieren. Aus den Untersuchungen ergab sich, dass die Menge an Nebenfällung auf der Pigmentoberfläche im Vergleich zu einer kontinuierlichen Nutzung desselben Lösungsmittels deutlich niedriger ist, wenn das Reaktionsmedium zwischen den Beschichtungsschritten erneuert wird (vgl. Abbildung 57d+59). In Bezug auf die optischen Eigenschaften zeigen sich dadurch deutliche Unterschiede (Abbildung 76). Der Glanz liegt bei beiden Behandlungen auf einem Niveau mit den derzeit erhältlichen kommerziellen Pigmenten (Palio: 23,0, Ale: 68,7), steigt durch den Lösemittelaustausch aber nochmals deutlich von 51,6 auf 69 (Abbildung 76a). Eine ähnliche Tendenz zeigt sich im Hinblick auf den Flopeffekt. Bei der ohne Lösemittelaustausch synthetisierten Probe reicht der Flopindex mit 22,4 nicht an die Werte von bis zu ca. 32 der etablierten Pigmente heran (Abbildung 76b). Dies ändert sich bei Verwendung des Lösemittelaustausches, welcher mit einer Erhöhung des Index auf 27,9 einhergeht und eine deutliche Annäherung an die Referenzpigmente darstellt. Der Grund für die Verbesserung dieser Eigenschaften liegt in der Verringerung der Nebenfällung. Durch die erhöhte Homogenität der abgeschiedenen Schicht wird der Anteil diffus gestreuter Strahlung verringert, sodass es zu einer Verbesserung der optischen Eigenschaften kommt. Der Einfluss des Lösemitteltauschs auf die Farbsättigung ist eher gering und im Vergleich mit dem Stand der Technik unzureichend (Abbildung 76c). Zwar wird der Wert 0,236 von Alegrace<sup>®</sup> erreicht, welches jedoch eine nur dünne Eisenoxidschicht besitzt. Die Schichtdicke des Paliocroms<sup>®</sup> liegt bei ca. 25 nm und damit im Bereich der Dicke der hier synthetisierten Pigmente (vgl. 2.3.2, Optimierung des Beschichtungsprozesses zur Erhöhung der Schichtdicke). Damit sollte für eine reine Oxidschicht auch ein ähnlicher Wert für die Farbsättigung erhalten werden. Dass die Farbsättigung der erzeugten beschichteten Pigmente tatsächlich nur ca. ein Drittel des Wertes 0,976 von Paliocrom<sup>®</sup> erreicht, ist damit zu erklären, dass die gefällte Schicht noch zu ca. einem Drittel aus organischen Verunreinigungen besteht. Zudem ist die Probe nicht kalziniert, sodass im Gegensatz zu der Paliocrom<sup>®</sup>-Beschichtung kein kristallines Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sondern amorphes Eisenoxidhydroxid vorliegt. Dadurch werden der Brechungsindex und die Farbsättigung des Films verringert. Ein gewisser Effekt des Lösemittelaustauschs ist mit einer Erhöhung des Wertes von 0,269 auf 0,349 dennoch

zu beobachten, obwohl die Reaktionsbedingungen identisch sind (Methoxypropanol, 120 °C, 2 h pro Schritt, keine thermische Nachbehandlung). Bei optischer Betrachtung der durch Rake- lung erzeugten Lackschichten fällt zudem eine leichte Erhöhung der Farbintensität auf (Abbil- dung 78). Die Ursache dafür kann auch hier in der erhöhten Homogenität der Schicht gefunden werden. Möglich ist, dass die erhöhte Schichtqualität auch mit einer Erhöhung der Dichte des Films einhergeht, da weniger Inhomogenitäten und Defekte vorhanden sind. Zudem kann mit dem Lösemittelaustausch auch eine gewisse Erhöhung der Schichtdicke einhergehen, da durch die stetige Abtrennung der feinen Nebenfällung zwischen den Beschichtungsschritten weniger Konkurrenzoberfläche zu den zu beschichtenden Aluminiumsubstraten vorliegt, sodass eine Er- höhung der Beschichtungseffizienz auftritt. Je dicker die Schicht wird, desto höher wird der farbgebende Einfluss des Films unabhängig vom Brechungsindex.

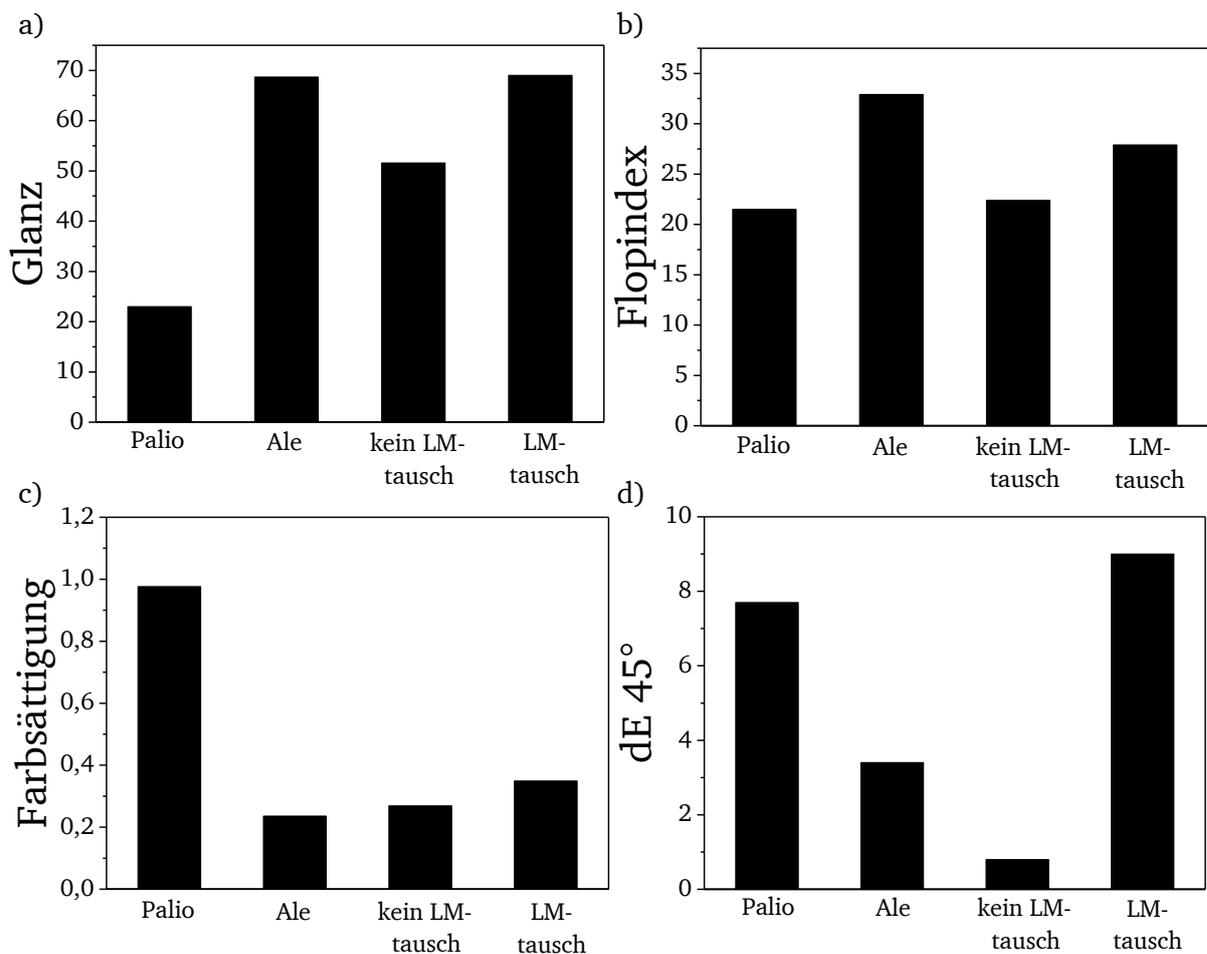


Abbildung 76: Vergleich der Ergebnisse der kolorimetrischen Messungen in Bezug auf Glanz (a), Flopindex (b), Farbsättigung (c) und den Farbabstand zwischen weißem und schwarzem Hintergrund aus 45° (d) der unter ansonsten identischen Bedingungen hergestellten Proben mit und ohne Lösemittelaustausch während der Beschichtungsschritte im Vergleich mit den kommerziellen Pigmenten Paliocrom® („Palio“) und Alegrace® („Ale“). Der Pigmentierungsgrad der untersuchten Lackschicht mit den kommerziellen Pigmenten beträgt 7 % (Ale) bzw. 10 % (Palio) und der Lackschicht mit den nach dem hier entwickelten Verfahren beschichteten Pigmenten 3 %. Der Wert des Farbabstandes von Alegrace® wird ebenfalls bei einem Pigmentie- rungsgrad von 3 % und für Paliocrom® bei 7 % erhalten.

Bei Betrachtung der Deckkraft zeigt sich, dass die ohne Austausch des Lösemittels erhaltenen Pigmente mit einem dE45° von 0.8 die deutlich beste Deckkraft schon bei einem Pigmentie- rungsgrad von 3 % im untersuchten Lack besitzen (Abbildung 76d). Paliocrom® hingegen zeigt selbst bei einem höheren Anteil (7 %) nur einen Wert von 7.7. Dies ist auf die verwendeten

PVD-Pigmente zurückzuführen, welche deutlich dünner sind als die Aluminiumsubstrate, welche für die Synthese des im Wirbelschichtreaktor beschichteten Pigments verwendet werden. Dementsprechend zeigt auch Alegrace® eine deutlich verbesserte Deckkraft von 3.4 bei einem Pigmentierungsgrad von 3 %, da auch dort ein PVD-Pigment als Basis eingesetzt wird. Durch die Beschichtung nach klassischem Sol-Gel-Verfahren, und dadurch mit einer SiO<sub>2</sub>-Schicht, ist es allerdings auch noch etwas dicker als die hier durch lösungsbasierte thermische Degradation von FeUN belegten Substrate. Durch die Direktbeschichtung der PVD-Pigmente kann dementsprechend eine extreme Deckkraft erreicht werden, welche mit dem Stand der Technik nicht möglich ist.

Durch Austausch des Lösemittels sinkt die Deckkraft deutlich durch Erhöhung des Farbabstandes auf 9. Die schlechtere Deckkraft kann deutlich beim Vergleich der optischen Spektren der mit und ohne Lösemitteltausch synthetisierten Proben erkannt werden (Abbildung 77). Bei guter Deckkraft sollten die Spektren unabhängig vom Hintergrund (schwarz oder weiß) möglichst identisch aussehen. Tatsächlich ist aber zu erkennen, dass es bei den ohne Lösemitteltausch erhaltenen Pigmenten einen deutlich größeren Unterschied in Abhängigkeit des Hintergrundes gibt als bei den mit Lösemitteltausch erhaltenen, welche aufgrund guter Deckkraft nah beieinander liegen. Im Vergleich dazu ist bei der nicht optimierten Probe die Reflexion auf dem durchscheinenden schwarzen Hintergrund durch Absorption von Strahlung deutlich reduziert, während sie auf weißem Hintergrund deutlich erhöht wird. Der Grund dafür könnte darin liegen, dass es bei den durch Austausch des Lösemittels erhaltenen und getrockneten Pigmenten zu einer stärkeren Agglomeration bei der Weiterverarbeitung zum Lackfilm kommt. In diesem Zusammenhang kann sich die gute Homogenität der Pigmentbeschichtungen nach Lösemitteltausch als nachteilig erweisen, da sich die Pigmente dadurch sehr gut aufeinander ablagern und beim Trocknen durch die reaktiven Oberflächen verwachsen können.

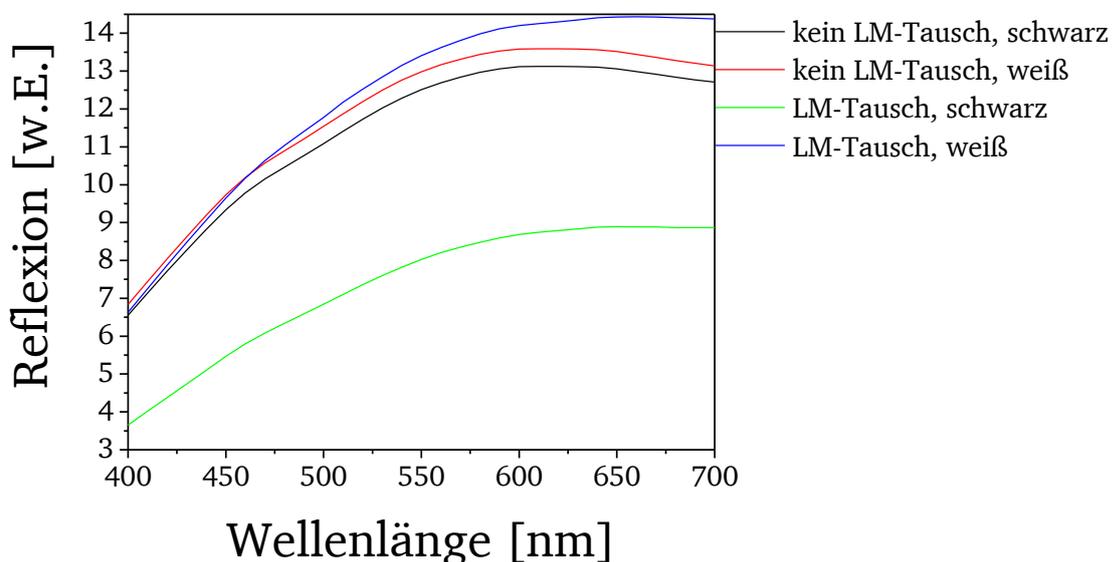


Abbildung 77: Optische Spektren aus 45° der durch sequenzielle Beschichtung auf Basis der Degradation von FeUN erhaltenen Pigmente ohne Lösemitteltausch zwischen den Prozessschritten auf schwarzem (schwarz) und weißem (rot) Hintergrund und mit Lösemitteltausch auf schwarzem (grün) und weißem (blau) Hintergrund.

Die Nebenfällung der ohne Austausch des Lösemittels erhaltenen Pigmente kann in diesem Aspekt positiv sein, da durch die Partikel zwischen den Pigmenten die Fläche der Pigmente, die direkt in Kontakt kommen kann, verringert wird. So kann die Vergrößerung reduziert und auch eine leichtere Redisperion unter Auflösen der Agglomerate möglich gemacht werden. Durch

diese Verklumpung geht der erwartete positive Effekt der dünnen PVD-Pigmente auf die Deckkraft verloren. Praktisch zeigt sich dies an der Erscheinung der durch Raketelung aufgetragenen Proben (Abbildung 78). Die mit Austausch des Lösemittels erhaltene Probe zeigt deutliche Schlieren durch die Verklumpung der Pigmente. Zudem ist der Hintergrund der Karte (weiß-schwarz) deutlich stärker sichtbar als bei der ohne Austausch des Lösemittels erhaltenen Probe.

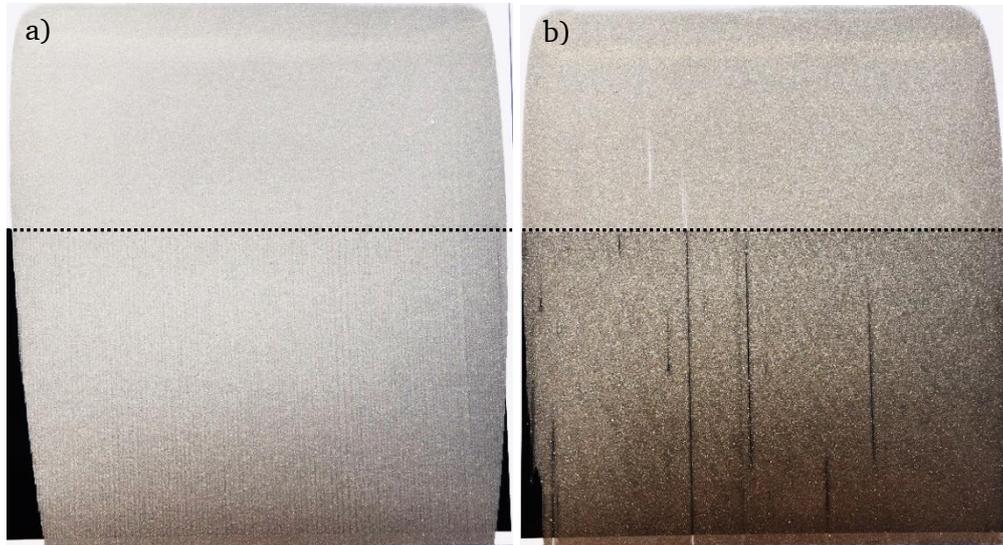


Abbildung 78: Fotografische Aufnahmen der durch Raketelung auf einer schwarz-weißen Hintergrundfläche aufgetragenen Lackproben, welche die durch thermische Degradation von FeUN sequenziell beschichteten Pigmente ohne (a) und mit (b) Austausch des Lösemittels zwischen den Beschichtungsschritten beinhalten. Die Grenze zwischen weißem und schwarzem Hintergrund wird durch die gestrichelten Linien hervorgehoben.

Ein Ansatz für eine Verbesserung der Agglomerationsproblematik ist das Verfahren der Sprühtrocknung, welches eine Trocknung der Pigmente ohne Vergrößerung möglich macht (vgl. Kapitel 2.3.2, Untersuchung der Pigmentagglomeration). Zur Untersuchung des Effektes auf die optischen Eigenschaften der beschichteten Pigmente wurden Proben ohne Tausch des Lösemittels unter identischen Bedingungen synthetisiert, von denen eine per Filtration und eine per Sprühtrocknung isoliert wurde. Auf Glanz, Flopindex und Farbsättigung hat die Änderung der Art der Trocknung keinen bzw. nur einen sehr geringen Einfluss (Abbildung 79a-c). Etwas stärker ist der Einfluss hingegen auf die Deckkraft. Der  $dE_{45^\circ}$  sinkt bei der Sprühtrocknung von 0.8 auf 0.3 im Vergleich zu Filtration. Die Verringerung der Agglomeration führt also direkt zu einer Verbesserung der Deckkraft, da das Potential der dünnen PVD-Basispigmente so besser ausgenutzt wird. Als optimal ist das Verfahren der Sprühtrocknung jedoch trotzdem nicht anzusehen, da damit ein höherer präparativer Aufwand einhergeht.

Die erhaltenen Pigmente unter Austausch des Lösemittels zwischen den Beschichtungsschritten zeigten grundsätzlich überlegene optische Eigenschaften verglichen mit Proben, welche ohne Lösemittelaustausch erhalten wurden. Da vor der Trocknung noch keine Vergrößerung zu beobachten ist (vgl. Kapitel 2.3.2, Untersuchung der Pigmentagglomeration), kann als alternativer Ansatz die Untersuchung der Pigmente ganz ohne Trocknung verfolgt werden, um die Problematik in Bezug auf die Agglomeration und damit der verschlechterten Deckkraft zu lösen.

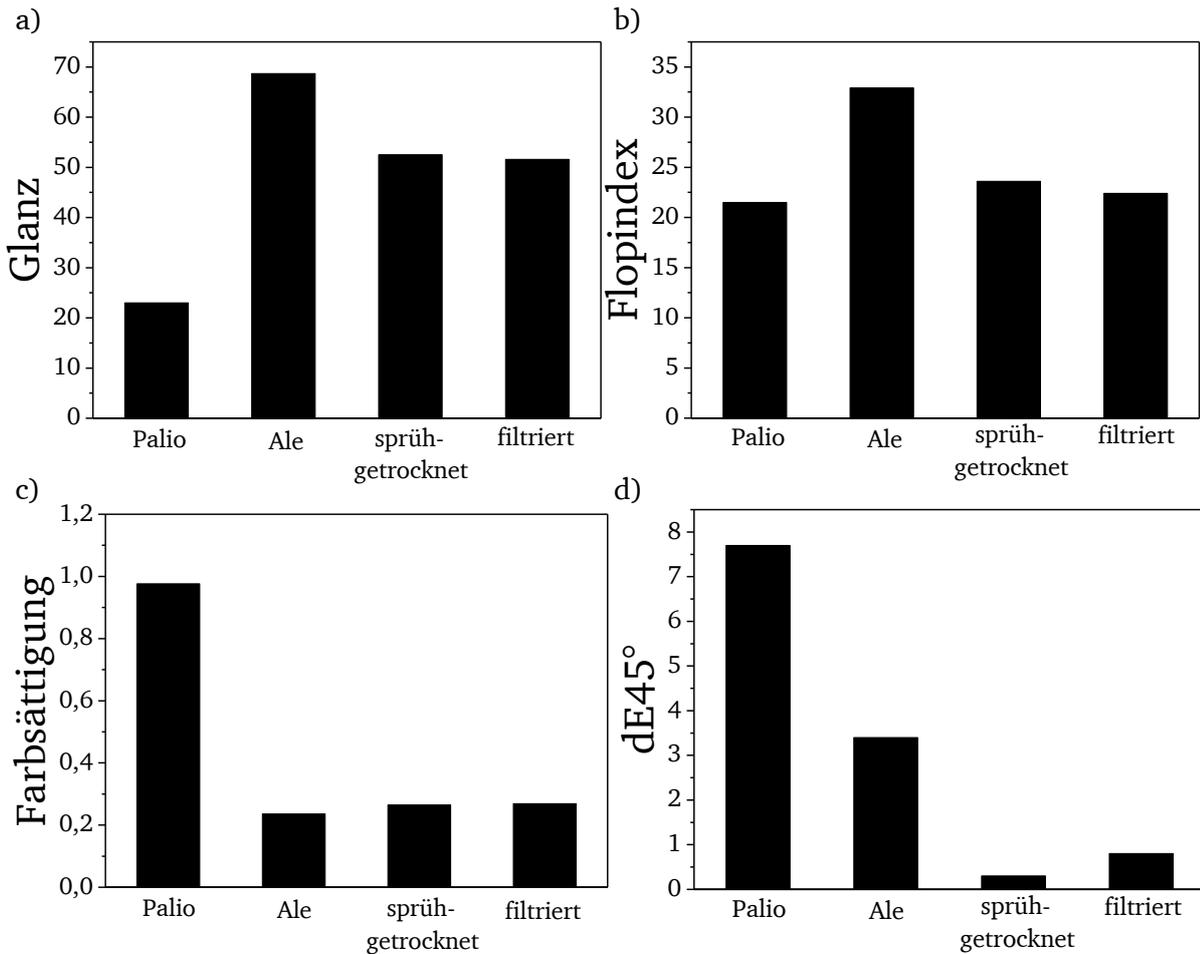


Abbildung 79: Vergleich der Ergebnisse der kolorimetrischen Messungen in Bezug auf Glanz (a), Flopindex (b), Farbsättigung (c) und den Farbabstand zwischen weißem und schwarzem Hintergrund aus 45° (d) der unter ansonsten identischen Bedingungen hergestellten Proben, welche durch Sprühtrocknung oder Filtration isoliert wurden, im Vergleich mit den kommerziellen Pigmenten Paliocrom® („Paliocrom“) und Alegrace® („Alegrace“). Der Pigmentierungsgrad der untersuchten Lackschicht mit den kommerziellen Pigmenten beträgt 7 % (Alegrace) bzw. 10 % (Paliocrom) und der Lackschicht mit den nach dem hier entwickelten Verfahren beschichteten Pigmenten 3 %. Der Wert des Farbabstandes von Alegrace® wird ebenfalls bei einem Pigmentierungsgrad von 3 % und von Paliocrom® bei 7 % erhalten.

Der Einfluss des Verzichtes auf Trocknung kann deutlich anhand des Vergleichs der kolorimetrischen Daten der mit und ohne Isolierung erhaltenen Proben erkannt werden (Abbildung 80). Der Glanz steigert sich bei der ungetrockneten Probe deutlich von 69 auf 101 und der Flopindex von 27,9 auf 32,9 (Abbildung 80). Diese Verbesserungen können mit der verringerten Agglomeration zusammenhängen, da damit eine homogene Pigmentoberfläche und eine geringe Streuintensität bedingt durch ungleichförmig aufgefallte Pigmentpartikel einhergeht. Die Untersuchungen zur Sprühtrocknung zeigten allerdings, dass der Einfluss der Vermeidung von Agglomeration auf Glanz und Flop nicht groß ist. Der größere Einfluss bei den ungetrockneten Proben ist damit auf einen weitgehenden Verzicht der Trocknungsstufe zurückzuführen. Möglich ist, dass beim Trocknen der beschichteten Pigmente noch Reaktionen der gefällten Partikel, möglicherweise auch mit Luftsauerstoff, stattfinden und auch durch Abdampfen des Lösemittels feine Risse und sonstige Defekte an der Oberfläche entstehen. Die nicht getrockneten Pigmente sind am Ende im finalen Lack auf den Rakelkarten zwar auch trocken, dabei allerdings im Lack versiegelt, sodass kein Abdampfen stattfinden kann und die Pigmentoberfläche geschützt ist. Dadurch kommt es zu einer erhöhten Homogenität der Filme und sowohl Glanz als auch Flopindex verbessern sich.

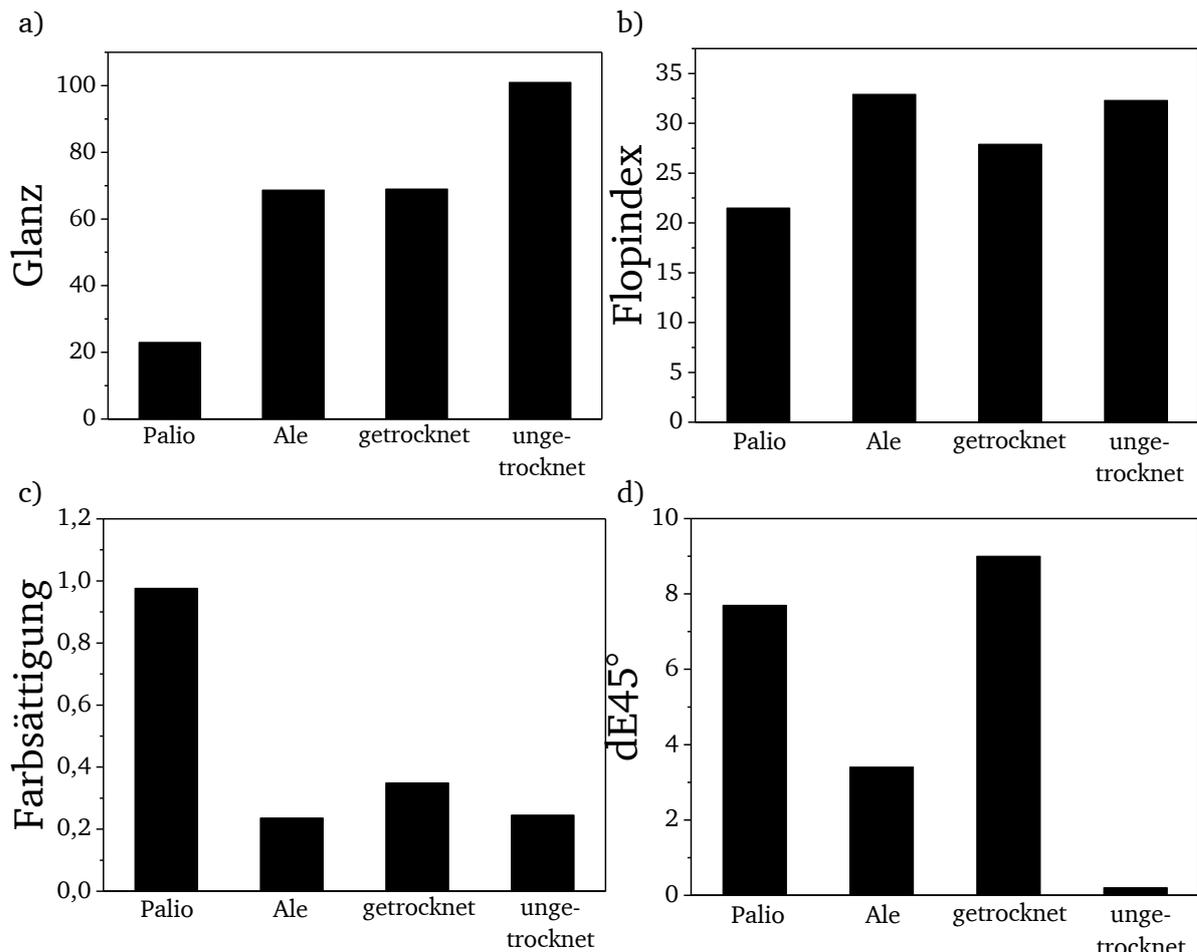


Abbildung 80: Vergleich der Ergebnisse der kolorimetrischen Messungen in Bezug auf Glanz (a), Flopindex (b), Farbsättigung (c) und den Farbabstand zwischen weißem und schwarzem Hintergrund aus 45° (d) der unter ansonsten identischen Bedingungen hergestellten Proben mit und ohne Trocknung nach dem letzten Beschichtungsschritt im Vergleich mit den kommerziellen Pigmenten Paliocrom® („Palo“) und Alegrace® („Ale“). Der Pigmentierungsgrad der untersuchten Lackschicht mit den kommerziellen Pigmenten beträgt 7 % (Ale) bzw. 10 % (Palo) und der Lackschicht mit den nach dem hier entwickelten Verfahren beschichteten Pigmenten 3 %. Der Wert des Farbabstandes von Alegrace® wird ebenfalls bei einem Pigmentierungsgrad von 3 % und von Paliocrom® bei 7 % erhalten.

Gleichzeitig zeigt sich durch die nicht durchgeführte Trocknung ein negativer Einfluss auf die Farbsättigung, welche von 0.349 auf 0.245 sinkt (Abbildung 80d). In diesem Aspekt erweist sich der zuvor beschriebene Effekt, welcher für die anderen optischen Parameter positiv war, als negativ. Die Reinheit der Schicht kann durch die reaktiven, nicht umgesetzten organischen Bestandteile, welche beim Trocknen abdampfen würden, beeinträchtigt sein. Dieser Effekt kann durch an der Oberfläche adsorbierte Lösemittelmoleküle weiter verstärkt werden, welche beim Rakeln mit im Lack versiegelt werden. Der größte Einfluss der nicht getrockneten, beschichteten Pigmente ist bei der Deckkraft zu beobachten; der Farbabstand zwischen weißem und schwarzem Hintergrund sinkt von 9 auf 0.2. Damit ist der Wert auf dem Niveau der sprühgetrockneten Pigmente und übertrifft die kommerziellen Pigmente deutlich. Ale besitzt unter vergleichbaren Bedingungen einen deutlich schlechteren Wert von 3.4, Palo selbst bei höherer Pigmentierung von 7 % nur von 7.7. Die Änderung zeigt sich signifikant bei Betrachtung der gemessenen optischen Spektren (Abbildung 81). Dort ist die Änderung der Reflexion in Abhängigkeit des Hintergrundes der verwendeten Rakelkarte (schwarz oder weiß) bei der ungetrockneten Probe deutlich geringer ist als bei der getrockneten. Dieser Effekt ist allein auf die Vermeidung der Agglomeration beim Trocknen zurückzuführen. Da auch Glanz und Flop auf dem Niveau der

konventionellen Pigmente sind, kann die sequenzielle Beschichtung mit Austausch des Lösemittels zwischen den Beschichtungsschritten ohne anschließende Trocknung als optimal angesehen werden. Abbildung 82 zeigt, dass beim durch Rakeltechnik aufgetragenen Lack, welcher die entsprechend beschichteten Pigmente beinhaltet, keinerlei Unterschied zwischen weißem und schwarzem Hintergrund der durch Rakelung aufgetragenen Probe mehr zu beobachten ist. Zudem ist deutlich der Farbflop von silbern nach goldrot zu erkennen. Als problematisch stellt sich die Farbsättigung heraus, welche weit unter dem anzustrebenden Wert 0.976 von Paliochrom® liegt.

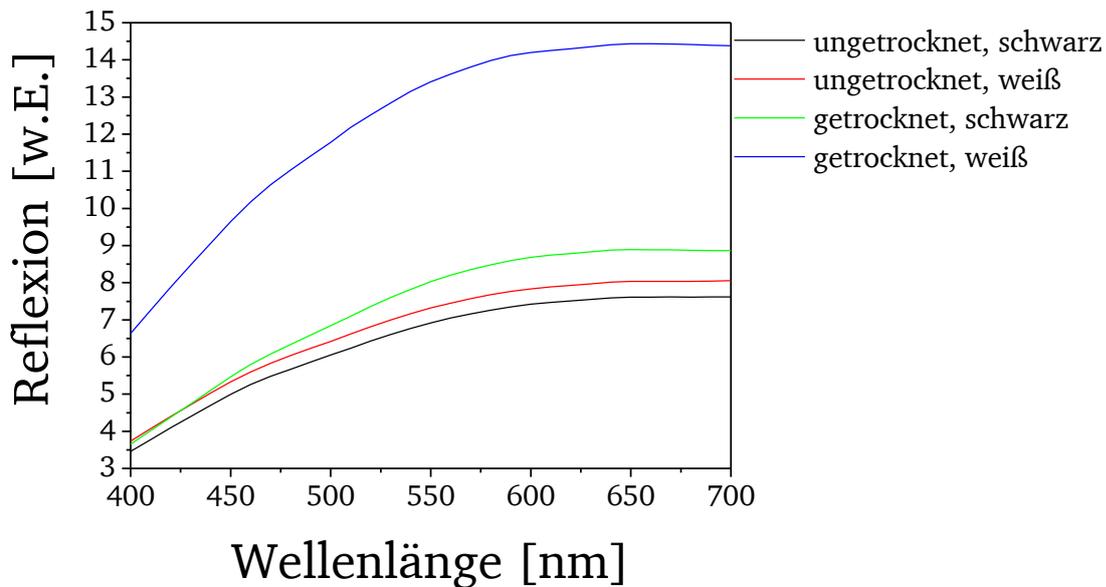


Abbildung 81: Optische Spektren aus 45° der durch sequenzielle Beschichtung auf Basis der Degradation von FeUN erhaltenen Pigmente ohne Trocknung nach dem letzten Prozessschritt auf schwarzem (schwarz) und weißem (rot) Hintergrund und mit Trocknung auf schwarzem (grün) und weißem (blau) Hintergrund.

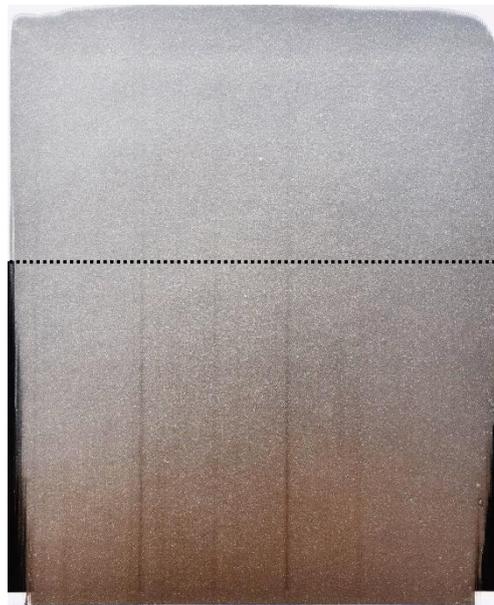


Abbildung 82: Fotografische Aufnahmen der durch Rakeltechnik auf einem schwarz-weißen Hintergrund aufgetragenen Lackschicht, welcher die durch thermische Degradation von FeUN sequenziell beschichteten Pigmente ohne anschließende Trocknung beinhaltet. Die Grenze zwischen weißem und schwarzem Hintergrund wird durch die gestrichelte Linie markiert.

## Einfluss der Nachbehandlung

Wie zuvor dargestellt, weisen die synthetisierten Pigmente generell hervorragende kolorimetrische Daten, vor allem in Bezug auf die Deckkraft, auf. Als problematisch stellt sich allerdings die schwache Farbsättigung dar, welche auf die organischen Verunreinigungen sowie die noch nicht erfolgte Bildung und Kristallisation der oxidischen Phase zurückzuführen ist. Aus diesem Grund werden im Folgenden Pigmente untersucht, welche analog zum zuvor beschriebenen, optimierten sequenziellen Prozess beschichtet und im Anschluss mit den thermischen Verfahren behandelt wurden, welche bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung und Nachbehandlung zuvor als am vielversprechendsten identifiziert wurden (vgl. Kapitel 2.2.1).

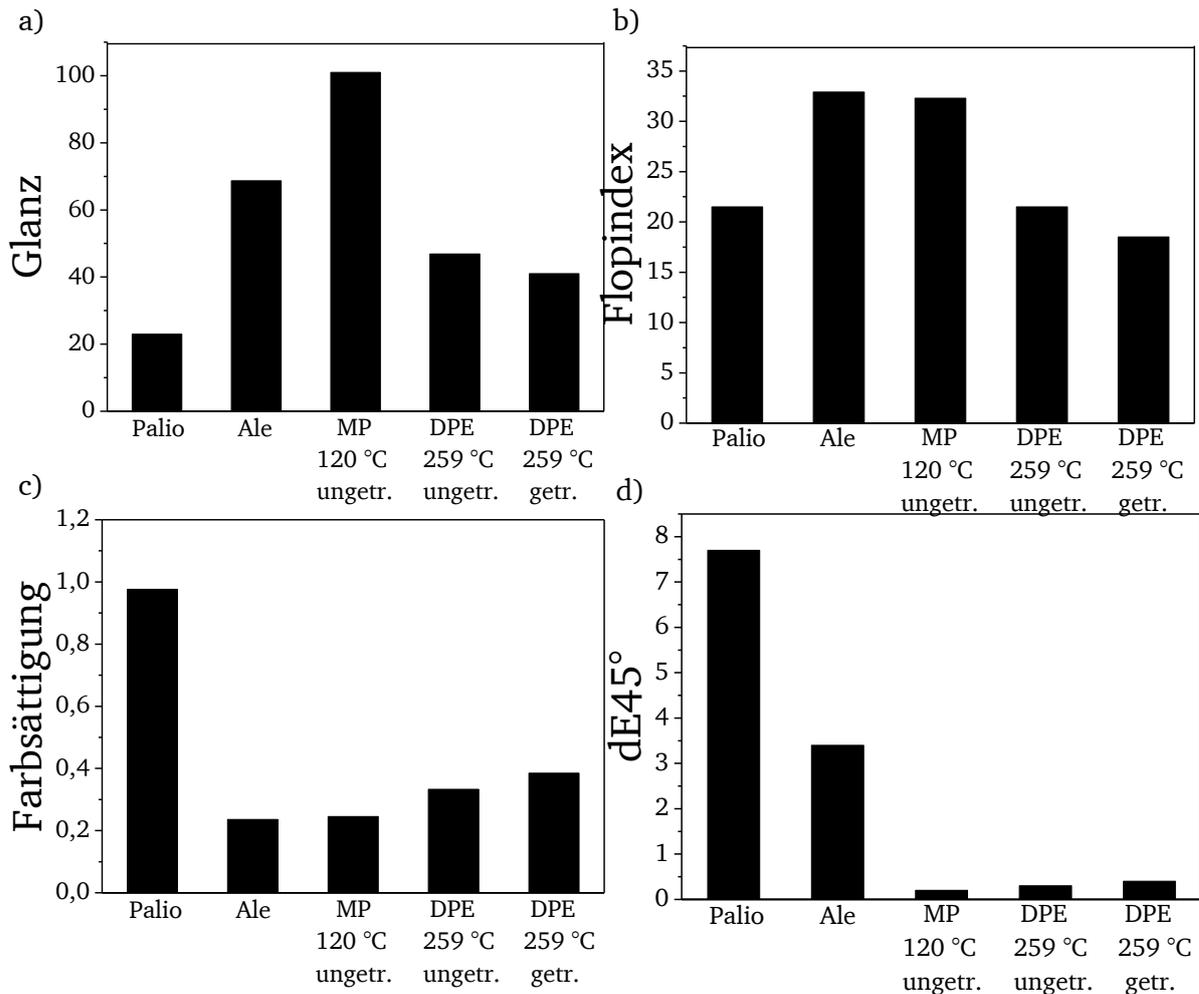


Abbildung 83: Vergleich der Ergebnisse der kolorimetrischen Messungen in Bezug auf Glanz (a), Flopindex (b), Farbsättigung (c) und den Farbabstand zwischen weißem und schwarzem Hintergrund aus 45° (d) der unter identischen Bedingungen hergestellten Proben ohne thermische Nachbehandlung sowie nach Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) mit und ohne anschließender Trocknung im Vergleich mit den kommerziellen Pigmenten Paliocrom® („Palia“) und Alegrace® („Ale“). Der Pigmentierungsgrad der untersuchten Lackschicht mit den kommerziellen Pigmenten beträgt 7 % (Ale) bzw. 10 % (Palia) und der Lackschicht mit den nach dem hier entwickelten Verfahren beschichteten Pigmenten 3 %. Der Wert des Farbabstandes von Alegrace® wird ebenfalls bei einem Pigmentierungsgrad von 3 % und von Paliocrom® bei 7 % erhalten.

Die Behandlung der aus FeUN gefällten Präzipitate in Diphenylether (259 °C, 5 min) sorgt für eine Reduktion des Anteils an organischen Bestandteilen von etwa 30 % auf ca. 20 %. Zudem ist eine Umwandlung des Eisenhydroxidoxides und beginnende Kristallisation von Maghemit zu beobachten (vgl. Kapitel 2.2.1). Diese chemischen Veränderungen haben auch einen Einfluss auf die entsprechend behandelten, beschichteten Pigmente. Abbildung 83c zeigt, dass sich die

Farbsättigung von 0.245 auf 0.333 erhöht. Zudem kommt es wie auch bei den vor der DPE-Behandlung erhaltenen Proben zur einer durch die Trocknung hervorgerufenen, weiteren Steigerung auf 0.385. Des Weiteren tritt bei der Behandlung in Diphenylether keine intensive Agglomeration auf, sodass die Deckkraft nahezu unverändert bleibt (Abbildung 83d). Es ist allerdings nach wie vor zu beobachten, dass die Trocknung einen leichten negativen Effekt hat. Im Vergleich zu den Proben vor der thermischen Nachbehandlung ist dieser bei weitem nicht mehr so groß, da ein großer Teil der organischen Bestandteile zersetzt ist und nicht mehr als reaktive Gruppen zur Verfügung steht. Neben diesen gewünschten Effekten hat die thermische Nachbehandlung aber auch negative Folgen, da der Glanz von 101 auf 46.9 und der Flopindex von 32.3 auf 21.5 verringert werden (Abbildung 83a+b). Durch Trocknung kommt es zu einer weiteren Verschlechterung, welche durch die bereits für die nicht thermisch nachbehandelten Proben zuvor besprochenen Effekte hervorgerufen wird. Der Grund für die generelle Verschlechterung dieser optischen Parameter muss in Veränderungen der Pigmentoberfläche begründet sein, da eine Agglomeration nicht gemessen werden kann. Tatsächlich ist bei näherer Betrachtung der Pigmentoberfläche eine Verringerung der Homogenität zu beobachten (Abbildung 84). Diese ist auf die durch thermische Behandlung induzierten Prozesse zurückzuführen. Nach der Beschichtung mittels Degradation von FeUN in Lösung sind die organischen Fragmente in der gefällten Schicht verteilt. Bei Erhitzung wird der Anteil dieser Verunreinigungen nachweislich reduziert, da eine gewisse Porosität in die gebildeten Schichten durch die entweichenden Gase eingebracht wird. Zudem kommt es durch Kristallisation des Oxides zu einer Kontraktion der Schicht, was diesen Effekt verstärkt und weitere Risse verursacht. Durch diese Defekte kommt es zu einer Erhöhung der diffus gestreuten Strahlung, sodass eine deutliche Reduktion des Glanzes und des Flops auftritt. Generell stehen diese Werte hier allerdings im Vergleich zu der Probe, welche vor der thermischen Behandlung in Diphenylether untersucht wurde, welche herausragende optische Eigenschaften gezeigt hatte. Auch wenn diese Stellung verloren geht, sind die Werte immer noch im Rahmen der kommerziell verfügbaren Pigmente.

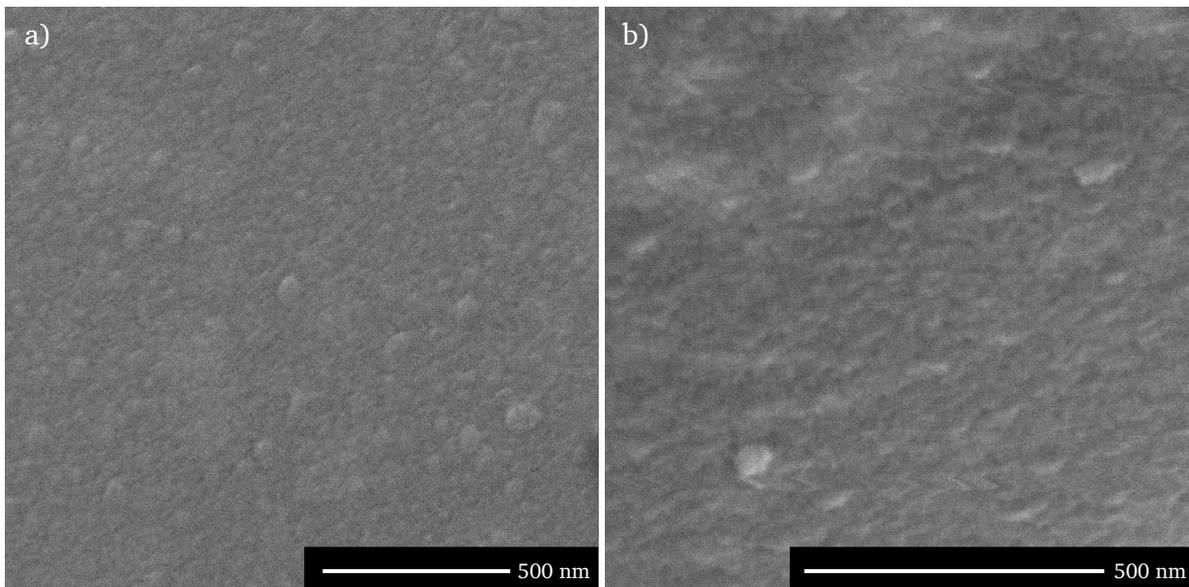


Abbildung 84: REM-Aufnahmen der Oberfläche von beschichteten Pigmente, welche auf Basis von thermischer Behandlung von FeUN in einer Aluminiumpigmentdispersion ohne (a) und mit (b) anschließender thermische Nachbehandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) erhalten wurden. Die Homogenität der dichten Oberfläche mit partikulärer Struktur nach der Nachbehandlung verringert.

Zur weiteren Reduktion des Anteils an organischen Verunreinigungen und zur Kristallisation von Eisenoxid ist eine Kalzinierung unumgänglich. Um den Einfluss dieses Vorgangs auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen, werden im Folgenden die aus der thermischen Behandlung in Diphenylether isolierten Pigmenten mit denen verglichen, welche durch anschließende Kalzinierung unter Argon (310 °C) und welche nach Kalzinierung an Luft (400 °C) direkt nach der Fällung aus FeUN ohne Behandlung in Diphenylether erhalten wurden (Abbildung 85).

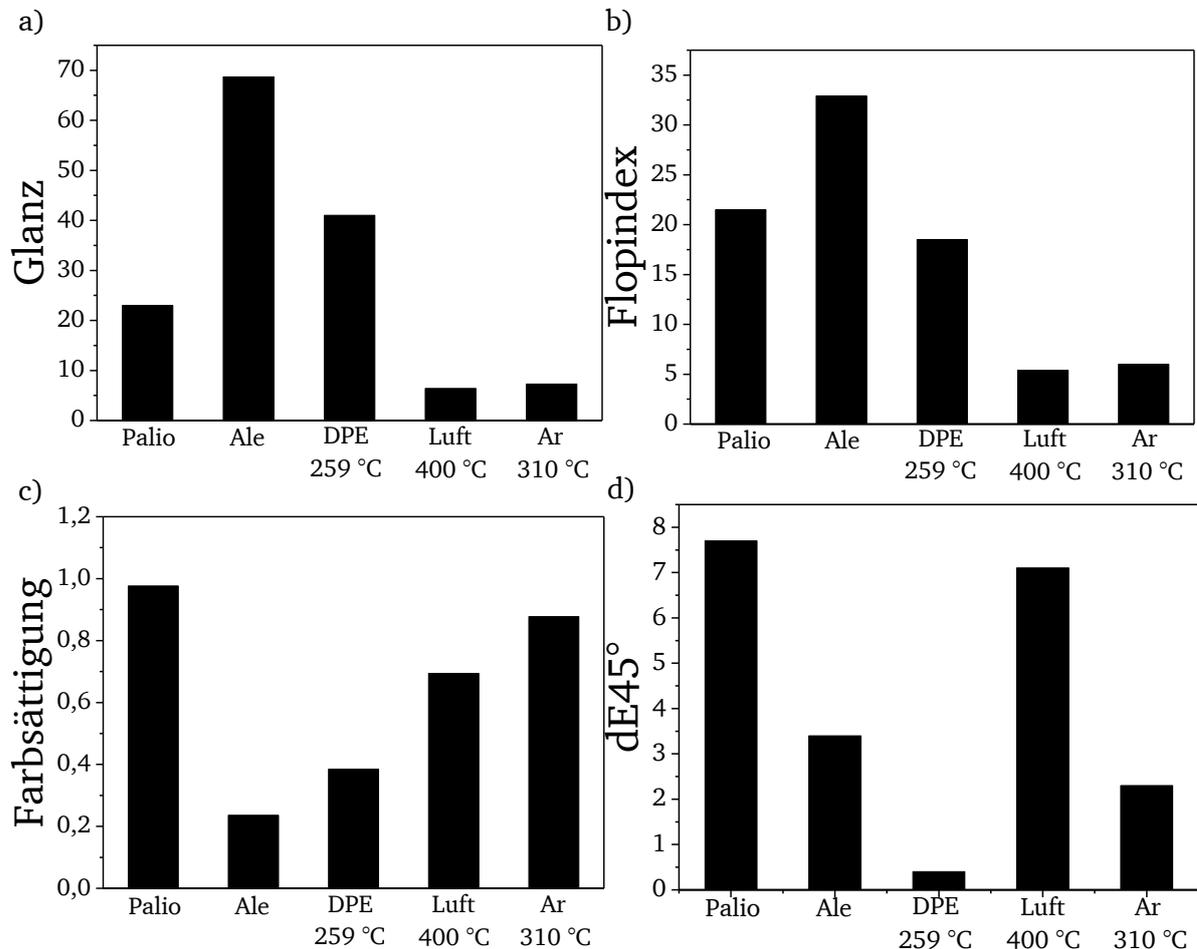


Abbildung 85: Vergleich der Ergebnisse der kolorimetrischen Messungen in Bezug auf Glanz (a), Flopindex (b), Farbsättigung (c) und den Farbabstand zwischen weißem und schwarzem Hintergrund aus 45° (d) der nach Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) isolierten Probe, der anschließend unter Argonatmosphäre (310 °C) kalzinierten sowie der direkt nach der Fällung aus FeUN unter Standardatmosphäre (400 °C) kalzinierten Pigmente im Vergleich mit den kommerziellen Produkten Paliocrom® („Palio“) und Alegrace® („Ale“). Der Pigmentierungsgrad der untersuchten Lackschicht mit den kommerziellen Pigmenten beträgt 7 % (Ale) bzw. 10 % (Palio) und der Lackschicht mit den nach dem hier entwickelten Verfahren beschichteten Pigmenten 3 %. Der Wert des Farbabstandes von Alegrace® wird ebenfalls bei einem Pigmentierungsgrad von 3 % und von Paliocrom bei 7 % erhalten.

Die Ergebnisse der kolorimetrischen Messungen zeigen, dass es durch die Kalzinierung zu einer deutlichen Verschlechterung der optischen Parameter kommt. Der Glanz sinkt von 41 auf 6,5 (Luft) und 7,3 (Argon), der Flopindex von 18,5 auf 5,4 (Luft) bzw. 6 (Argon) (Abbildung 85a+b). Zugleich kommt es zu einer deutlichen Reduktion der Deckkraft (Abbildung 85d). Im Falle der unter Luft kalzinierten Probe steigt der dE45° deutlich auf 7,1 bei einem Pigmentierungsgrad von 3 %. Damit ist die Deckkraft zwar immer noch besser als beim Paliocrom® (7,7 bei einem Pigmentierungsgrad von 7 %), jedoch weit entfernt von den zuvor

beobachteten herausragenden Werten und auch schlechter als das Sol-Gel-beschichtete Alegrace® (3.4). Dies ist auf die massive Agglomeration durch Verschmelzen von Pigmenten bei der stark exothermen Degradation der organischen Verunreinigungen zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.3.2, Untersuchung der Pigmentagglomeration). Bei den nach der thermischen Behandlung in Diphenylether nochmal unter Argonatmosphäre kalzinierten Pigmenten ist diese Vergrößerung der Partikel nicht zu beobachten; die nach dem Beschichtungsprozess mittels statischer Lichtstreuung erhaltenen Werte sinken sogar minimal (vgl. Anhang 2). Dennoch zeigt sich eine Verschlechterung der Deckkraft durch einen Anstieg des Farbabstandes zwischen weißem und schwarzem Hintergrund von 0.4 auf 2.3. Die Tendenz der Entwicklung der Deckkraft je nach thermischer Behandlung kann gut direkt an den gemessenen optischen Spektren der Pigmentfilme gesehen werden (Abbildung 86). Die in Diphenylether behandelten Proben zeigen nahezu keine Abhängigkeit der Reflexion vom Hintergrund. Bei den unter Argon kalzinierten Proben wird der Abstand zwischen dem schwarzen und weißen Bereich der Rakelkarte etwas größer, während die Änderung der Reflexion bei der unter Luft kalzinierten Probe am größten wird.

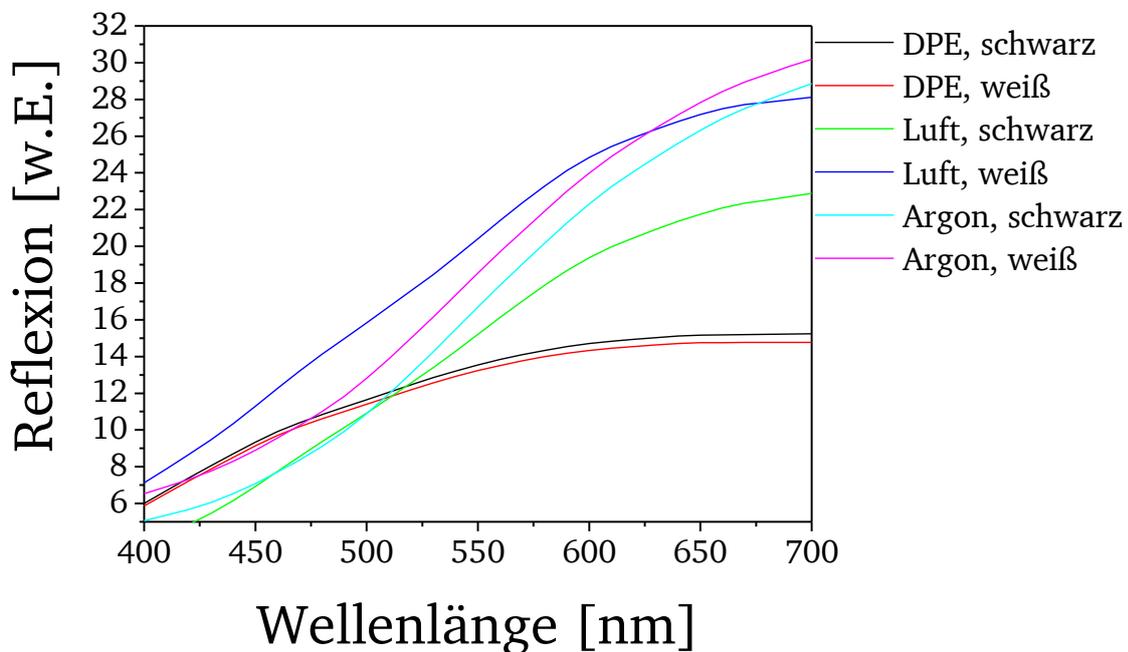


Abbildung 86: Optische Spektren aus 45° der durch sequenzielle Beschichtung auf Basis der Degradation von FeUN erhaltenen Pigmente nach thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) auf schwarzem (schwarz) und weißem (rot) Hintergrund, nach Kalzinierung an Luft (400 °C, 4 h) auf schwarzem (grün) und weißem (blau) Hintergrund und nach Kalzinierung unter Argonatmosphäre (310 °C, 5 min) auf schwarzem (cyan) und weißem (magenta) Hintergrund.

Die deutliche Verschlechterung der Deckkraft der unter Argon kalzinierten Proben widerspricht den erwarteten Ergebnissen aus der nicht vorhandenen Agglomeration laut statischer Lichtstreuung. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass es nach der Redispergierung im Lack zur Rakelung oder während der Lagerung der Pigmente an der Luft zwischen der Synthese und der Weiterverarbeitung zur kolorimetrischen Untersuchung zu einer Agglomeration kommt. Die Konversion zu Maghemit sowie die Eliminierung der organischen Verunreinigungen könnten zum Beispiel zu einer Erhöhung der Tendenz der Teilchen zur Aggregation und somit zu einer Verklumpung führen, welche auch eine Ursache für die starke Verschlechterung der anderen optischen Eigenschaften ist. Einen weiteren Grund für den Einbruch von Glanz und Flop stellt eine Verringerung der Homogenität der Schicht dar. Abbildung 87 zeigt, dass nach der

---

Kalzinierung zahlreiche Risse in der Beschichtung zu beobachten sind. Der Effekt ist grundsätzlich derselbe, der auch bei den in Diphenylether behandelten Proben zu einer Abnahme der optischen Qualität führt. Durch das Abdampfen der organischen Verunreinigungen sowie Kontraktion der Schicht durch Kristallisation von Eisenoxid kommt es zur Ausbildung einer inhomogenen Schicht, insbesondere zur Ausbildung von Hohlräumen und Rissen, welche gerichteter Reflexion entgegenstehen. Im Falle der Kalzinierung ist dieser Effekt noch deutlich stärker ausgeprägt, da die Behandlung in Diphenylether nur eine Verringerung des organischen Anteils von ca. 30 % auf 20 % verursacht, während die trockene thermische Umsetzung den Wert weiter auf ca. 5 % reduziert (Abbildung 38).

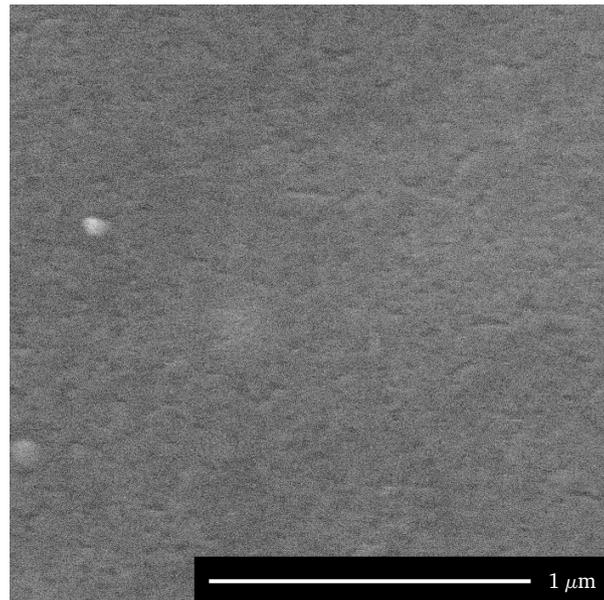


Abbildung 87: REM-Aufnahme der Oberfläche von Pigmenten, welche durch Beschichtung mittels thermischer Degradation von FeUN in Lösung sowie anschließender Kalzinierung unter Standardatmosphäre (400 °C) erhalten wurden. In der Oberfläche sind Unregelmäßigkeiten als dunkle Risse sichtbar.

Der negative Einfluss der verschlechterten Schichtqualität kann direkt anhand der optischen Spektren der vermessenen Proben nachgewiesen werden. Für eine homogene Oberfläche ist ein ausgeprägter Flopeffekt zu erwarten, also eine große Abhängigkeit der optischen Erscheinung vom Betrachtungswinkel. Im ermittelten Spektrum einer Probe sollte dementsprechend eine große Abhängigkeit der gemessenen Reflexion vom Winkel vorhanden sein. Abbildung 88 zeigt, dass diese Bedingung für die in Diphenylether thermisch behandelte Probe noch deutlich zutrifft. Nach Kalzinierung wird der Abstand der gemessenen Kurven in Abhängigkeit vom Messwinkel jedoch deutlich verringert, wobei der Effekt für die unter Luft erwärmte Probe noch etwas stärker ausgeprägt ist als für die unter Argonatmosphäre behandelte.

Das eigentliche Ziel der thermischen Behandlung ist die Erhöhung der Farbsättigung durch Verbesserung der Reinheit der Oxidschicht. Abbildung 85c macht deutlich, dass dieser gewünschte Effekt neben den zuvor genannten negativen Auswirkungen tatsächlich auftritt. Die Sättigung erhöht sich von 0.385 auf 0.694 (Luft) bzw. 0.877 (Argon) und erreicht damit einen Bereich, welcher sich der Farbtintensität von Paliocrom® (0.976) annähert. Trotz der höheren Temperatur bei der Kalzinierung unter Luftatmosphäre ist die Farbsättigung damit noch etwas geringer als nach Kalzinierung unter Argonatmosphäre. Ein Grund könnte sein, dass die unter Argon kalzinierte Probe vorher noch in Diphenylether behandelt wurde (259 °C, 5 min), sodass der Ausgangswert in Bezug auf den Anteil an organischen Verunreinigungen schon zuvor etwas

verringert war. Andererseits wurde die Probe an Luft für 4 h kalziniert, die unter Argon nur fünf Minuten, sodass dieser Effekt mehr als ausgeglichen sein sollte, zumal die Reaktivität unter Anwesenheit von Sauerstoff deutlich höher ist. Eine andere Ursache könnte gerade diese erhöhte Reaktivität sein, da durch die stark exotherme Reaktion an Luft (1521 J/g) die Abspaltung der organischen Bestandteile so heftig und schlagartig erfolgt, dass möglicherweise noch mehr Defekte und größere Hohlräume vorhanden sind als bei der unter Inertbedingungen behandelten Probe, bei welcher die Degradation im Vergleich gleichmäßiger abläuft (130 J/g). Diese Hohlräume verringern den Brechungsindex der Oxidschicht und schwächen so die Farbsättigung. Dafür spricht auch, dass Glanz und Flop bei den unter Luft pyrolysierten, beschichteten Pigmenten noch etwas geringer sind als bei den unter Argon umgesetzten Proben, was ein Indikator für eine Erhöhung der Oberflächenrauheit ist. Die praktischen Auswirkungen der hier besprochenen Effekte sind auf den fotografischen Aufnahmen der die entsprechenden Pigmente enthaltenden, durch Rakeltechnik aufgetragenen Lackschichten sichtbar (Abbildung 89). Nach Fällung einer Schicht ausgehend von FeUN ohne weitere thermische Nachbehandlung erscheinen die Pigmente noch deutlich silbrig. Nach der Umsetzung in Diphenylether (259 °C, 5 min) ist bereits eine Intensivierung der Färbung zu beobachten, welche bei den kalzinierten Proben zu deutlich gold gefärbten Pigmenten führt, wobei die unter Argon kalzinierte Probe die intensivste Farbsättigung zeigt (Abbildung 89, oben). Beim Glanz ist ein gegenläufiger Trend zu beobachten (Abbildung 89, unten). Hier nimmt die intensive gerichtete Strahlung von der nicht nachbehandelten Probe über die Umsetzung in Diphenylether deutlich ab. Die kalzinierten Proben wirken im Gegensatz sehr matt. Bei der Deckkraft zeigt sich eine identische Tendenz. Die unbehandelten und die in Dispersion thermisch behandelten Proben verdecken den Hintergrund nahezu vollständig, während die Hintergründe der Rakelkarten bei den kalzinierten Proben deutlich durchscheinen.

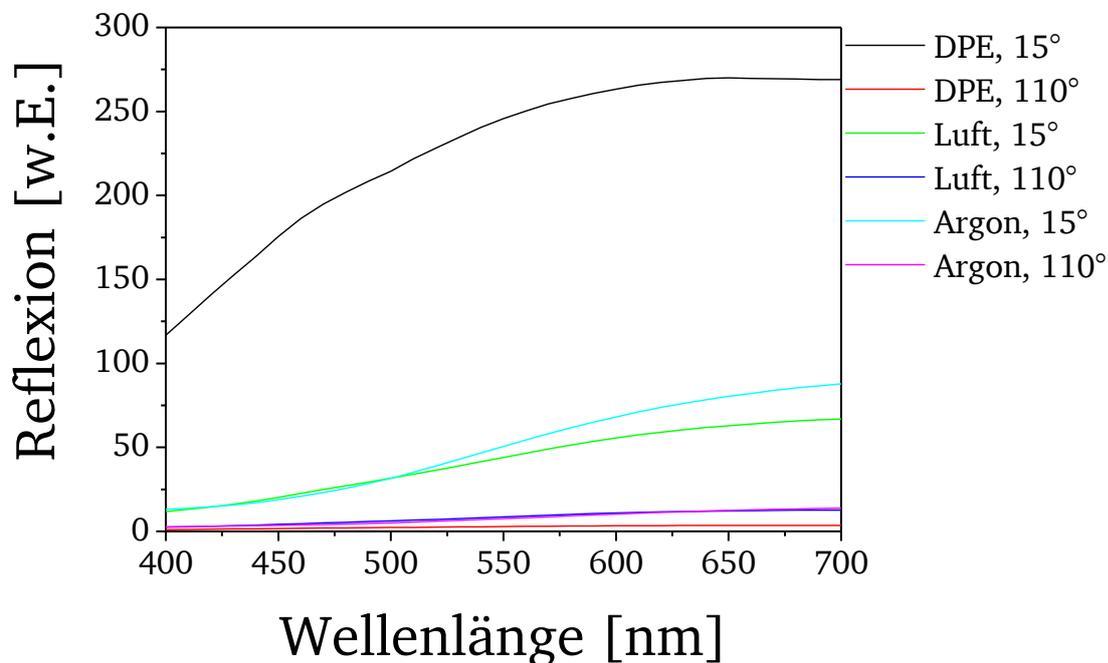


Abbildung 88: Optische Spektren auf schwarzem Hintergrund der durch sequenzielle Beschichtung auf Basis der Degradation von FeUN erhaltenen Pigmente nach thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min) aus 15° (schwarz) und 110° (rot), nach Kalzinierung an Luft (400 °C, 4 h) aus 15° (grün) und 110° (blau) und nach Kalzinierung unter Argonatmosphäre (310 °C, 5 min) aus 15° (cyan) und 110° (magenta).

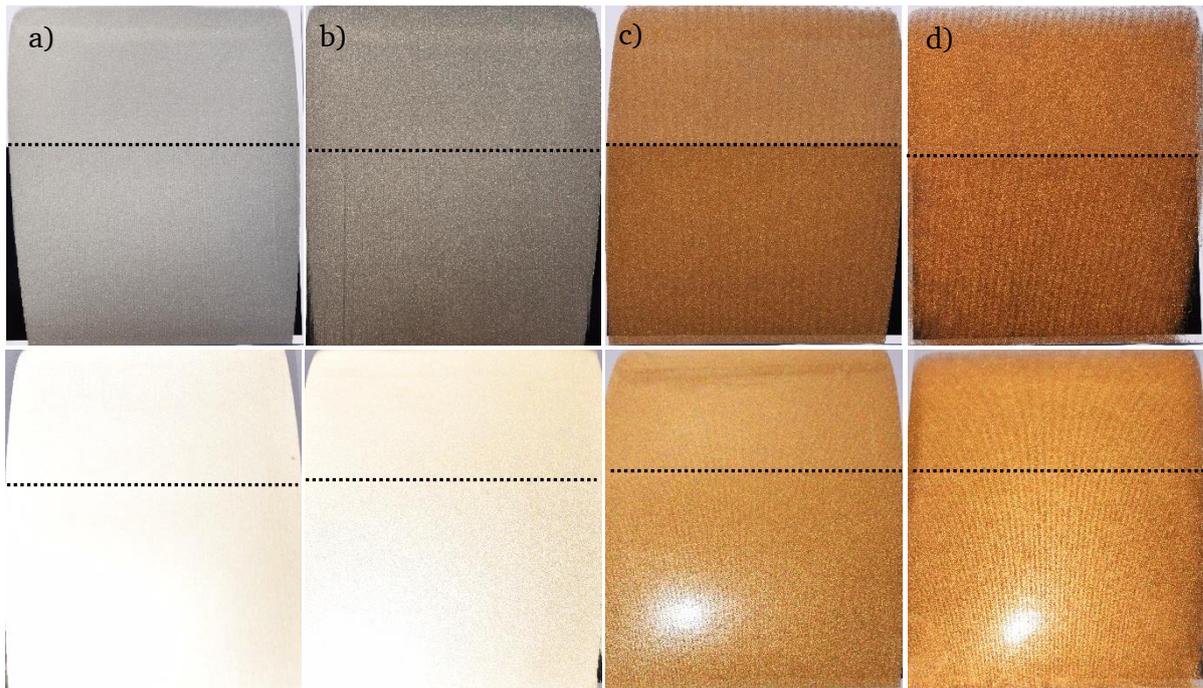


Abbildung 89: Fotografische Aufnahmen der durch Raketeltechnik auf einem schwarz-weißen Hintergrund aufgetragenen Lack-schichten, welche die durch thermische Degradation von FeUN sequenziell beschichteten Aluminiumpigmente ohne thermische Behandlung (a), nach thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min)(b), nach Kalzinierung unter Standardbedingungen (400 °C, 4 h)(c) und nach Behandlung in Diphenylether sowie anschließender Kalzinierung unter Argonatmosphäre (310 °C, 5 min)(d) beinhalten, aufgenommen aus einem 90°- (oben) sowie dem Glanzwinkel (unten). Die Grenze zwischen weißem und schwarzem Hintergrund wird durch die gestrichelten Linien markiert.

Insgesamt bleibt in Bezug auf die Nachbehandlung festzuhalten, dass diese thermisch grundsätzlich möglich ist und auch zu einer deutlichen Verbesserung der Farbsättigung führt. Gleichzeitig zeigt sich eine deutliche Verschlechterung der Eigenschaften hinsichtlich Glanz, Flop-effekt und Deckkraft in verschiedener Ausprägung je nach Intensität der Nachbehandlung. Dementsprechend muss für eine mögliche Anwendung abgewägt werden, ob eher eine intensive Färbung oder ein starker Glanz gewünscht ist. Einen gewissen Mittelweg stellen die in einem Lösemittel thermisch behandelten Proben dar, welche insgesamt noch recht gute koloristische Parameter bei einer gleichzeitig etwas intensiveren Sättigung aufweisen. Eine Verbesserung der Sättigung wäre grundsätzlich auch noch durch eine Erhöhung der Schichtdicke erzielbar. Dabei muss aber auf eine sehr präzise Prozessführung geachtet werden, da es bei deutlich dickeren Schichten ansonsten leicht zur Erzeugung großer Risse und damit extrem inhomogener Oberflächen kommen kann (vgl. Kapitel 2.3.2).

#### *Einfluss des verwendeten Substrates*

In Kapitel 2.3.2 wurde gezeigt, dass nicht nur reine Aluminiumpigmente sondern auch solche mit verschiedenen Pigmentbeschichtungen wie  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch thermische Degradation von FeUN in Lösung allesamt beschichtet werden können. Diese Pigmente sollen im Folgenden koloristisch untersucht werden, um zu evaluieren, wie groß der Einfluss des verwendeten Substrates auf die optischen Eigenschaften des finalen Pigmentes ist (Abbildung 90). Die Proben dafür wurden alle nach dem identischen Verfahren sequenziell ohne Lösemittelaustausch zwischen den Schritten beschichtet und im Anschluss an Luft kalziniert (400 °C, 4 h). Das betrachtete beschichtete PVD-Pigment zeigt, hervorgerufen durch die Nebenfällung durch das zwischen den Schritten nicht ausgetauschte Lösemittel, einen geringen Glanzwert von 18. Der Flop ist mit einem Index von 17.5 ebenfalls schwach ausgeprägt und die Farbsättigung beträgt 0.434.

---

Die Deckkraft ist mit einem Farbabstand zwischen weißem und schwarzem Hintergrund von 0.3 sehr gut, auch wenn der Pigmentierungsgrad der betrachteten Lackschicht mit 7 % vergleichsweise hoch ist. Bei Verwendung eines Silberdollarpigmentes sinkt der Glanz stark auf 7 und der Flopindex auf 5.9. Diese Verschlechterungen im Vergleich zum PVD-Pigment sind auf die größere Dicke der Substrate zurückzuführen, da dadurch der Anteil des an der senkrechten Seite der Teilchen gestreuten Lichtes erhöht und zugleich der Anteil an gewünschter gerichteter Reflexion auf der Pigmentoberseite reduziert wird. Aus dem gleichen Grund ist die Deckkraft mit einem  $dE45^\circ$  von 5.3 ebenfalls schlechter, da der Materialaufwand für einen deckenden Lack mit der Substratdicke zunimmt.<sup>[12]</sup> Die Farbsättigung ist im Vergleich zu den beschichteten PVD-Pigmenten erhöht. Dieser Wert ist hier allerdings nur begrenzt vergleichbar, da eine identische Vorläufermenge verwendet wurde, während sich die Pigmentoberfläche der verwendeten Basispigmentformulierungen unterscheidet, sodass es zu verschiedenen Schichtdicken kommen kann.

Die  $SiO_2$ -vorbeschichteten Silberdollarpigmente verhalten sich in Bezug auf Glanz und Flop ähnlich wie die reinen Silberdollarpigmente, was für eine ähnliche Schichtqualität unabhängig von der Substratoberfläche spricht. Der  $dE45^\circ$  ist durch die erhöhte Substratdicke durch die Schutzschicht weiter auf 8.8 erhöht, die Deckkraft nimmt also ab. Die Farbsättigung ist mit 0.453 im Vergleich zu den reinen Silberdollarpigmenten (0.617) etwas verringert; dieses wurde allerdings sechs Mal beschichtet, während bei dem  $SiO_2$ -vorbeschichteten Pigment nur drei Beschichtungsschritte durchgeführt wurden. Die Gesamtmenge an eingesetztem Vorläufer war dadurch halbiert. Die Sättigung sinkt dabei nur um ca. ein Viertel, sodass davon auszugehen ist, dass die Schichtdicke nicht so viel geringer ist, als durch die halbierte Vorläufermenge zu erwarten wäre. Diese Beobachtung spricht für eine erhöhte Effizienz der Beschichtung, wenn die Substrate eine  $SiO_2$ -Oberfläche besitzen. Diese Annahme wird von dem Wert der Farbsättigung für das  $SiO_2$ -vorbeschichtete PVD-Pigment unterstützt, welche mit 0.893 bei gleichem Materialeinsatz mehr als doppelt so hoch wie die für mit FeUN behandelten, nicht vorbeschichteten PVD-Pigmenten gemessene Farbsättigung ist. Die Werte von Glanz und Flop bewegen sich in etwa im Bereich der nicht  $SiO_2$ -vorbeschichteten Pigmente. Gleichzeitig ist aber eine starke Verschlechterung der Deckkraft zu beobachten; der  $dE45^\circ$  steigt auf 28.5. Dies wird durch intensive Agglomeration unter Anstieg des  $d50$  auf  $28.9 \mu m$  hervorgerufen, welche ausgeprägter ist als die der ohne  $SiO_2$ -Schicht beschichteten PVD-Pigmente ( $d50 = ca. 25 \mu m$ ). Eine mögliche Erklärung wäre, dass  $SiO_2$  in die Eisenoxidschicht diffundiert, Maghemit stabilisiert und die Konversion zu Hämatit bei der Kalzinierung inhibiert. In der Literatur wurde ein solcher Effekt zumindest bei hydrothermalen Umsetzung von Goethit und Maghemit zu Hämatit bei  $187^\circ C$  beschrieben, auch wenn die Bedingungen mit den hier präsenten nur eingeschränkt vergleichbar sind.<sup>[79]</sup> Ob ein solcher Effekt auch bei Kalzinierung an Luft auftritt, ist nicht bekannt. Dies könnte aber die Ausbildung einer stark magnetischen Maghemitschicht bedingen, welche zu einer deutlich stärkeren Agglomerationsneigung führen könnte. Bei Abwesenheit von  $SiO_2$  würde dementsprechend antiferromagnetisches Hämatit gebildet und die Neigung zur Agglomeration verringert. Dass der Effekt auf die Deckkraft bei den  $SiO_2$ -vorbeschichteten Silberdollarpigmenten deutlich geringer ausfällt, könnte am deutlich verringerten Aspektverhältnis dieser durch ihre höhere Dicke und damit einer geringeren Gefahr der Aggregation liegen. Abschließend konnte hier gezeigt werden, dass die Beschichtung von  $SiO_2$ -vorbeschichteten Substraten prinzipiell durchgeführt werden kann. Die damit einhergehenden Effekte werden im Folgenden jedoch nicht weiter untersucht.

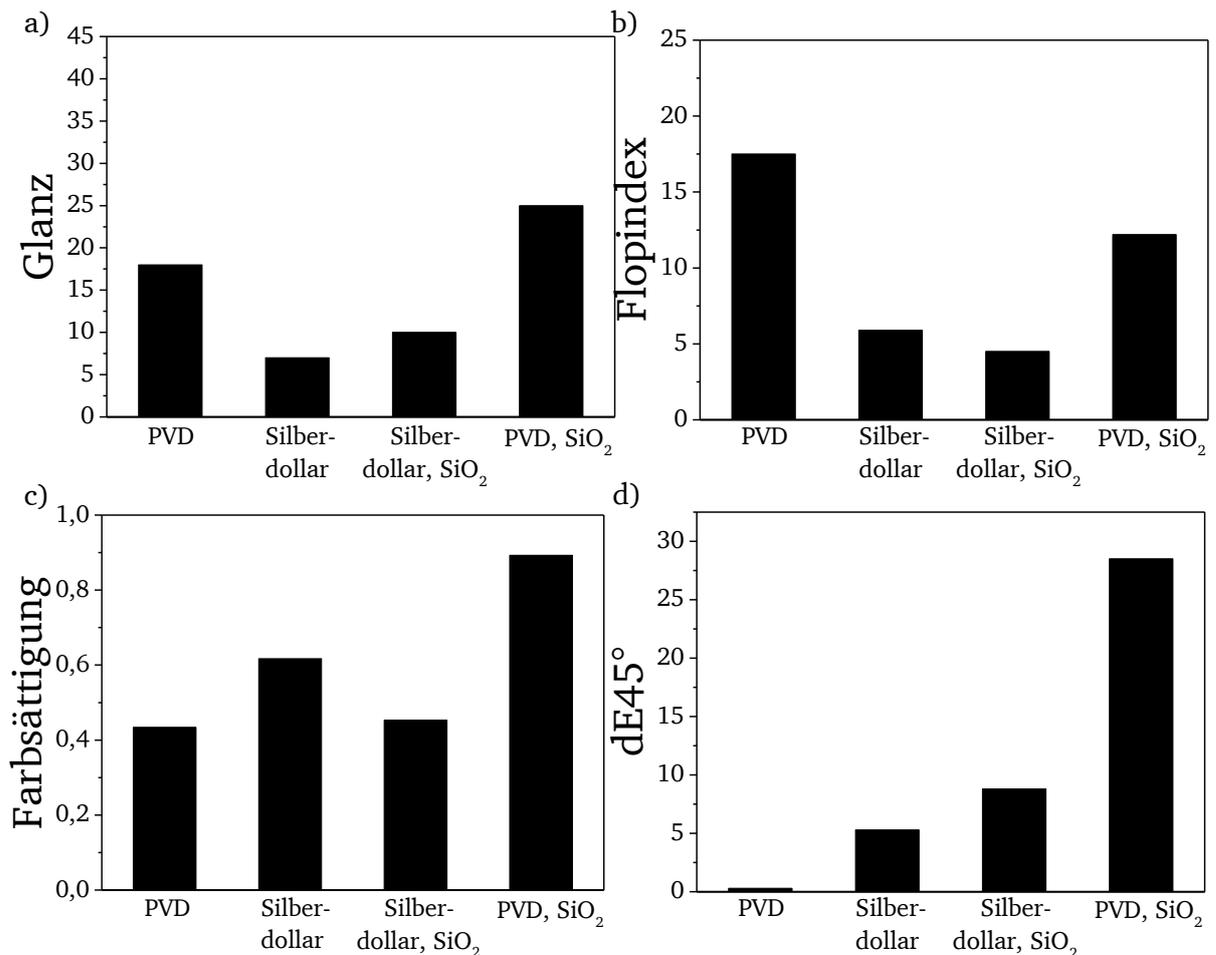


Abbildung 90: Vergleich der Ergebnisse der kolorimetrischen Messungen in Bezug auf Glanz (a), Flopindex (b), Farbsättigung (c) und den Farbabstand zwischen weißem und schwarzem Hintergrund aus 45° (d) der sequenziell ausgehend von FeUN beschichteten Pigmente auf Basis von PVD-, Silberdollar-, SiO<sub>2</sub> vorbeschichteten Silberdollar- und SiO<sub>2</sub> vorbeschichteten PVD-Aluminiumpigmenten. Die Beschichtung wurde in sechs Schritten ausgeführt mit Ausnahme der SiO<sub>2</sub> vorbeschichteten Silberdollarpigmente, welche nur in drei Schritten beschichtet wurden. Der Pigmentierungsgrad der untersuchten Lackschichten mit den synthetisierten Pigmenten beträgt 7 %.

Neben nur mit SiO<sub>2</sub> vorbeschichteten Aluminiumpigmenten wurde auch die Nutzung von solchen untersucht, welche mittels Sol-Gel-Verfahren bereits mit einer SiO<sub>2</sub>- sowie einer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung ausgestattet wurden. Dass dies grundsätzlich einen Einfluss auf die optische Erscheinung hat, wurde bereits gezeigt (vgl. Kapitel 2.3.2, Variation des verwendeten Substrates). An dieser Stelle werden die Auswirkungen der Beschichtung dieser Substrate durch thermische Degradation von FeUN und anschließende Kalzinierung (Luft, 400 °C, 4 h) näher koloristisch untersucht (Abbildung 91). Die nasschemisch belegten Pigmente zeigen einen guten Glanzwert von 63.1 und einen soliden Flopindex von 21.9. Die Farbsättigung ist mit 0.926 ebenfalls sehr hoch. Die Deckkraft erreicht mit einem Farbabstand von 3.1 zwischen weißem und schwarzem Hintergrund bei einem Pigmentierungsgrad von 7 % nicht die herausragenden Werte der direkt ausgehend von FeUN beschichteten PVD-Pigmente, was an der Verdickung durch die SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht liegt, befindet sich aber in einem attraktiven Bereich. Das Ziel der Fällung ausgehend von FeUN auf diesen, nach konventionellem Verfahren beschichteten Substrate ist, vorhandene Hohlräume aufzufüllen und die Oberflächenhomogenität zu verbessern. Die Betrachtung mittels Rasterelektronenmikroskop deutete bereits an, dass die Schichtqualität so möglicherweise verbessert werden kann (vgl. Kapitel 2.3.2, Variation des verwendeten Substrates). Bei der Auswertung der koloristischen Daten zeigt sich jedoch direkt eine enorme Verschlechterung

der Deckkraft (Abbildung 91d). Diese wird durch die beim Kalzinieren eintretende Agglomeration hervorgerufen, welche auch schon für die anderen zuvor betrachteten Pigmente beobachtet wurde (vgl. Kapitel 2.3.2, Untersuchung der Pigmentagglomeration). Die negativen Effekte der Agglomeration auf die optischen Streueigenschaften sind schematisch in Abbildung 92 dargestellt. Nach drei Beschichtungsschritten ist dieser negative Effekt nicht mehr ganz so stark ausgeprägt wie nach nur zwei Beschichtungsschritten, da es durch die dickere Beschichtung zu einer Verringerung des Aspektverhältnisses und einer geringeren Neigung zur Vergrößerung der Partikel kommt.

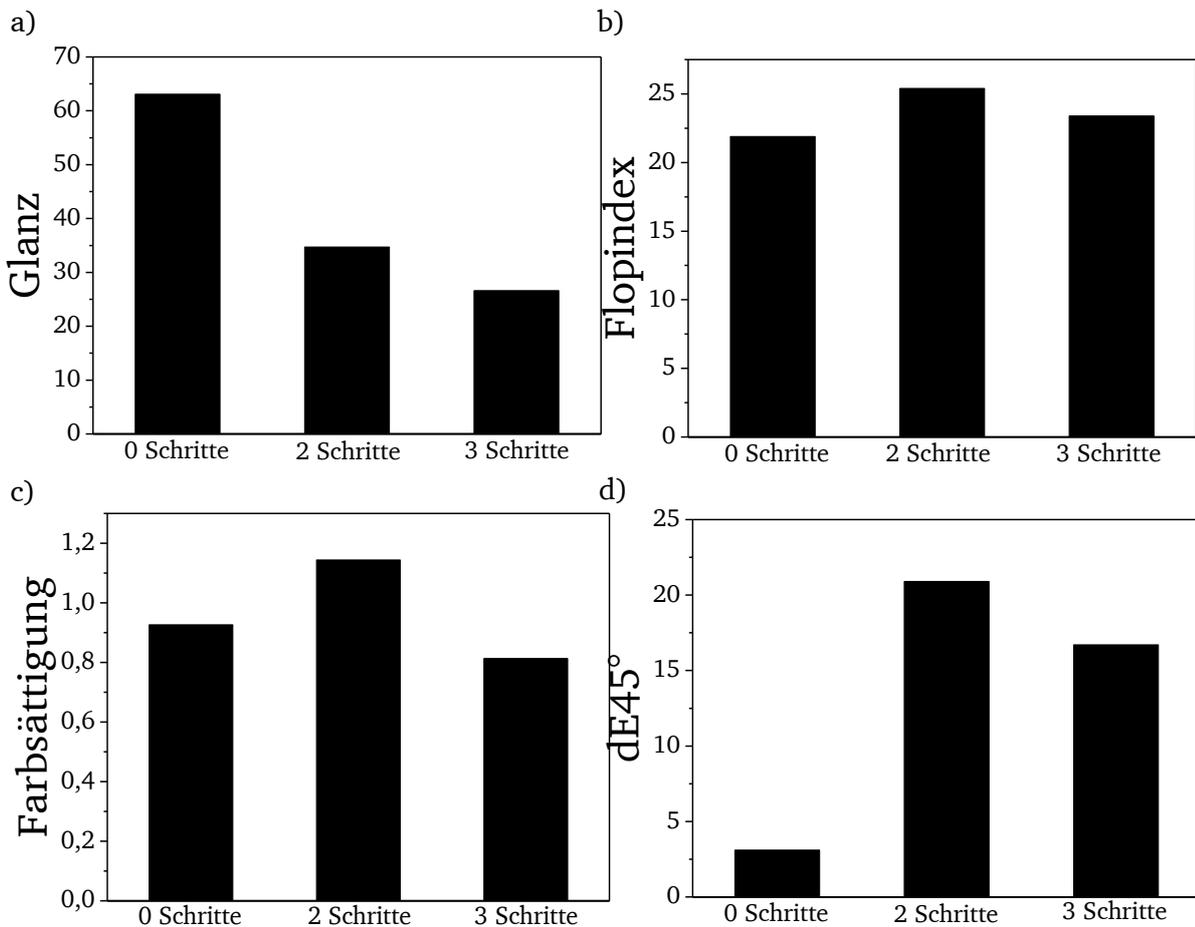


Abbildung 91: Vergleich der Ergebnisse der kolorimetrischen Messungen in Bezug auf Glanz (a), Flopindex (b), Farbsättigung (c) und den Farbabweichung zwischen weißem und schwarzem Hintergrund aus 45° (d) der mittels Sol-Gel-Verfahren mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschichteten PVD-Aluminiumpigmente sowie dieser Substrate ausgehend von FeUN beschichtet in zwei bzw. drei Schritten. Der Pigmentierungsgrad der untersuchten Lackschichten mit den synthetisierten Pigmenten beträgt 7 %.

Einhergehend mit dieser Agglomeration kommt es zu einer deutlichen Verringerung des Glanzes auf 34,7 nach zwei Beschichtungsschritten, welcher sich nach einem weiteren Schritt sogar noch weiter auf 26,6 reduziert (Abbildung 91a). Dieser durch die erhöhten Teilchengrößen und bei der Zusammenlagerung entstehende Kanten hervorgerufene Effekt war so auch schon bei den zuvor betrachteten, kalzinierten Proben zu beobachten. Neben diesen negativen Auswirkungen gibt es jedoch auch positive Effekte. So zeigt sich nach zwei Behandlungsschritten mit FeUN eine Erhöhung des Flopindex auf 25,4 und der Farbsättigung auf 1,144 (Abbildung 91b+c). Der Flop ist besonders von der Homogenität der Oberfläche abhängig, sodass dieses Ergebnis ein Indiz für eine erfolgreiche Verbesserung der Schichtqualität ist. Dasselbe gilt auch für die Farbsättigung, da durch Auffüllen von Poren und Hohlräumen der

Brechungsindex der Gesamtschicht erhöht wird, sodass auch dieser Wert steigt. Nach drei Behandlungsschritten ist jedoch wieder eine Abnahme der Sättigung zu beobachten. Der Grund dafür liegt im hohen Anteil an organischen Verunreinigungen der aus FeUN gefällten Schicht, da bei zunehmenden Beschichtungsschritten der Einfluss des geringeren Brechungsindex immer größer wird. Zwar wurden die Proben kalziniert, jedoch verbleibt ein gewisser, wenn auch geringer Anteil an organischen Resten und es entstehen auch neue Hohlräume durch Abdampfen der organischen Bestandteile. Nach zwei Schritten wird dieser negative Einfluss noch von dem positiven Effekt durch die Homogenisierung der Sol-Gel-gefällten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht sowie Auffüllen von Lufträumen in dieser überlagert. Daneben erhöht sich mit steigender Schichtdicke auch der Anteil an im Film absorbiertem Licht, sodass auch eine gewisse natürliche Abnahme des Glanzes bei dickerer Beschichtung möglich ist. Zusätzlich zeigt sich nach drei Beschichtungsschritten eine geringe negative Tendenz in Bezug auf den Flopindex, welcher auf 23.4 sinkt, aber immer noch höher als bei den Ursprungssubstraten ist. Da die hier gezeigten Proben mit dem nicht optimierten Verfahren ohne Austausch des Lösemittels synthetisiert wurden, kommt es nach jedem Schritt zu einer Zunahme der Nebenfällung und somit zu einer Abnahme des Flops sowie des Glanzes.

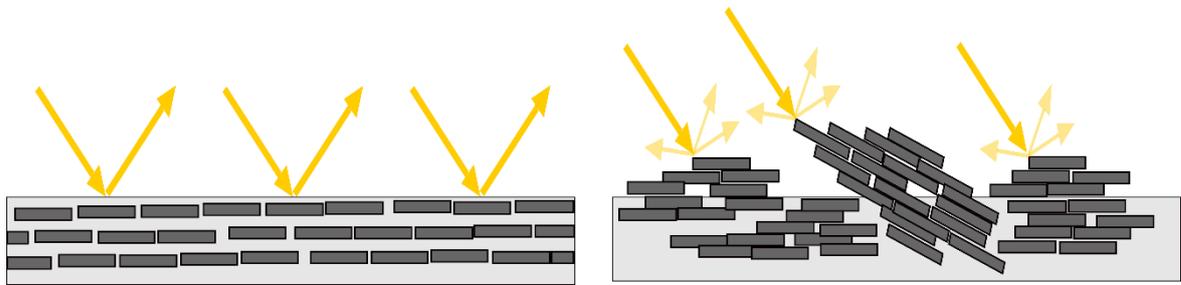


Abbildung 92: Schematische Darstellung des Einflusses von Agglomeration auf die Ausrichtung der Pigmente im Film. Liegen die Pigmente isoliert vor, so können sich diese als homogener Film ausrichten, wodurch kaum zu diffuser Streuung beitragende Kanten vorliegen und vor allem gerichtete Reflexion beobachtet wird (links). Sind die Pigmente stark agglomeriert, so ist diese homogene Ausrichtung nicht mehr möglich. In der Folge wird die Oberfläche deutlich rauer und zunehmend diffuse Streuung wird verursacht. Dadurch kommt es zu einer deutlichen Abnahme des Glanzeffektes.

Insgesamt lässt sich somit festhalten, dass die Nachbehandlung von konventionell beschichteten Pigmenten durch Auffällen eines durch thermische Degradation von FeUN erhaltenen Präzipitats grundsätzlich möglich ist und auch gewisse positive Effekte auf die Schichtqualität und die optischen Eigenschaften haben kann. Dabei ist es jedoch vorteilhaft, nur eine geringe Menge abzuscheiden, da die positiven Effekt der Kombination beider Verfahren so am besten zur Geltung kommen. Eine weitere Verbesserung der Qualität wäre durch Optimierung des Verfahrens (Lösemittelaustausch) sowie Verzicht auf Trocknung und Kalzinierung zu erzielen.

## 2.4.2. Koloristik der mit CuO und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> beschichteten Pigmente

Neben den bisher untersuchten, durch thermische Degradation von FeUN in Lösung beschichteten Pigmenten lassen sich genauso auch weitere Oxide durch Umsetzung der entsprechenden Harnstoffkomplexe fällen (vgl. Kapitel 2.2 + 2.3). Eine ausreichende Qualität für eine kolorimetrische Untersuchung zeigen dabei die mit Kupfer- und Cobaltoxid beschichteten Substrate (Abbildung 93). Als Vergleichsprobe dienen ausgehend von FeUN beschichtete Pigmente, welche ebenso wie die anderen an dieser Stelle gezeigten Pigmente in einem optimierten, sequenziellen Verfahren mit Lösemittelaustausch beschichtet, anschließend in Diphenylether thermisch behandelt (259 °C, 5 min) und nach dem letzten Prozessschritt getrocknet wurden.

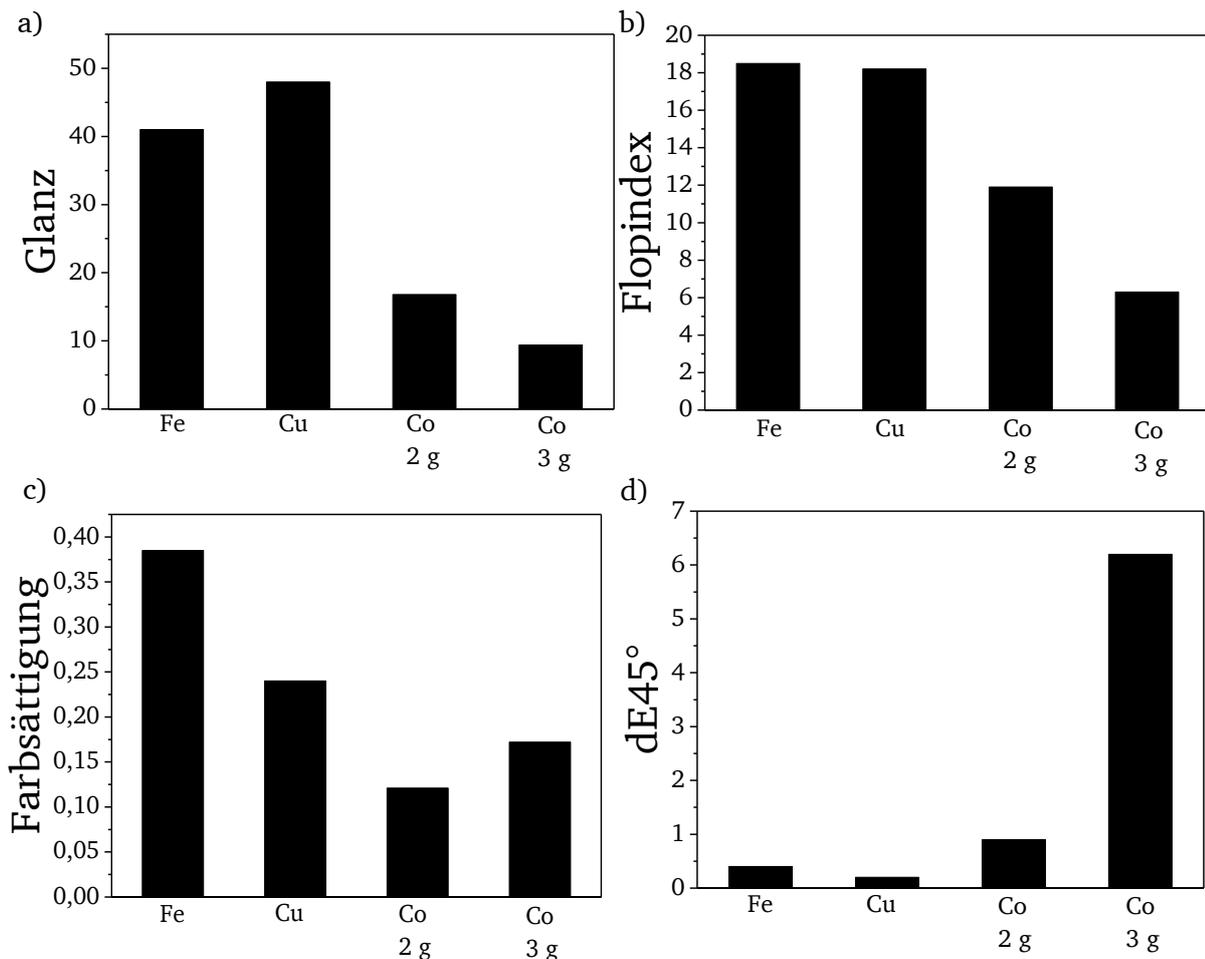


Abbildung 93: Vergleich der Ergebnisse der kolorimetrischen Messungen in Bezug auf Glanz (a), Flopindex (b), Farbsättigung (c) und den Farbabstand zwischen weißem und schwarzem Hintergrund aus 45° (d) der sequenziell ausgehend von FeUN, CuUN und CoUN beschichteten PVD-Aluminiumpigmente. Das Gesamtverhältnis von Vorläufer zu Pigment betrug 3 (bei CoUN auch 2). Der Pigmentierungsgrad der untersuchten Lackschichten mit den synthetisierten Pigmenten beträgt 3 %.

Die Kupferoxid-beschichteten Pigmente zeigten eine nicht ganz perfekte, aber doch relativ homogene Oberfläche (Abbildung 69). Dementsprechend zeigen die durch Rakeltechnik aufgebraachten Proben solide Werte für Glanz (48) und Flopindex (18.2), welche im Bereich der entsprechenden, auf Basis thermischer Degradation von FeUN erhaltenen sind. Die mit Cobaltoxid beschichteten Proben besitzen dagegen deutlich niedrigere Werte. Der Glanz nach Behandlung mit einem Vorläufer zu Pigment Verhältnis von 2 beträgt nur 16.8 und sinkt bei einem Verhältnis von drei weiter auf 9.4. Ähnlich ist die Tendenz für den Flopindex mit Werten von 11.9 und 6.3. Damit kann die Qualität der Beschichtung ausgehend von CoUN als deutlich schlechter

angesehen werden. Der Grund dafür ist die Nebenfällung, welche auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bereits zu sehen war (Abbildung 70). Diese Tendenz in Bezug auf den Flop lässt sich direkt aus den optischen Spektren der betrachteten Proben ablesen (Abbildung 94). Der Unterschied der Reflexion in Abhängigkeit des Betrachtungswinkels ist bei den auf Basis von FeUN beschichteten Pigmenten noch deutlich am größten. Bei den Kupferoxid-beschichteten Pigmenten kommt es zu einer leichten Verringerung des Abstandes zwischen der 15°- und 110°-Messung, bei den Cobaltoxid-beschichteten Substraten ist die winkelabhängige Änderung der Reflexion am geringsten ausgeprägt.

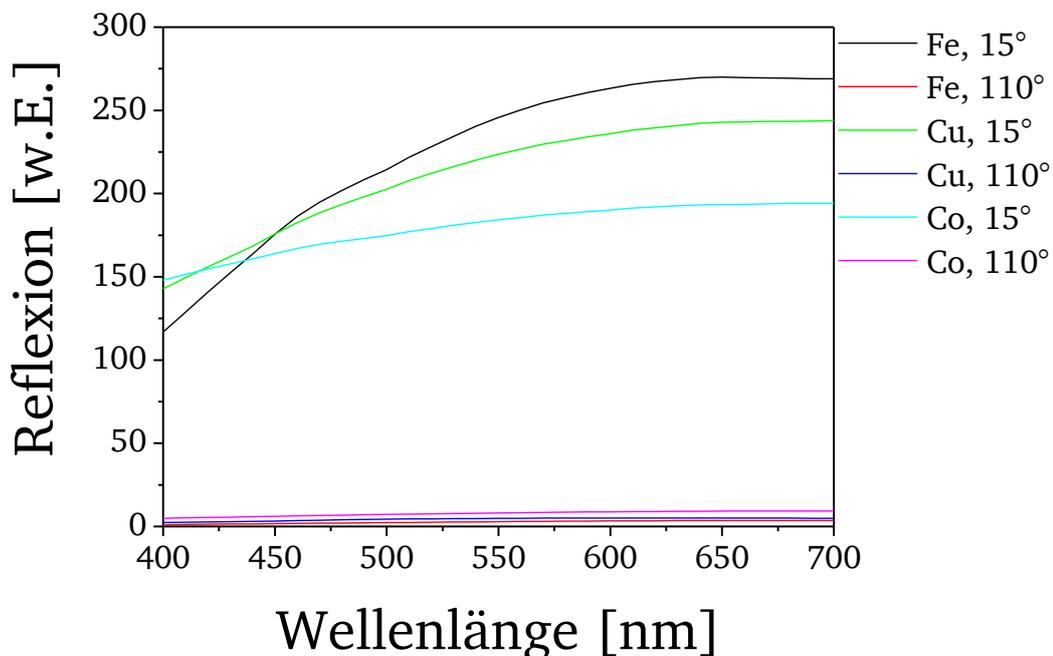


Abbildung 94: Optische Spektren auf schwarzem Hintergrund der durch sequenzielle Beschichtung auf Basis der Degradation von Vorläuferkomplexen erhaltenen Pigmente nach thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min): aus FeUN aus 15° (schwarz) und 110° (rot), aus CuUN aus 15° (grün) und 110° (blau) und aus CoUN aus 15° (cyan) und 110° (magenta).

In Bezug auf die Farbsättigung schneiden die aus CuUN- und CoUN-Lösung beschichteten Pigmente deutlich schlechter ab als die unter Verwendung des Vorläufers FeUN beschichteten (Abbildung 93c). Dies scheint auf den ersten Blick widersprüchlich, da der Anteil an organischen Verunreinigungen bei der durch Degradation von FeUN erhaltenen Schicht am höchsten ist und für das durch Zersetzung von CoUN erhaltene Präzipitat am geringsten, sodass die Tendenz genau andersrum sein sollte (vgl. Kapitel 2.2.1-2.2.3). Die Werte lassen sich hier jedoch nicht seriös vergleichen, da die Brechungsindices der Oxide unterschiedlich sind. Zudem wurden zwar identische Massen an Vorläufer eingesetzt, da sich diese in der Molmasse unterscheiden, waren die molekularen Mengen dabei aber unterschiedlich, sodass gewisse Abweichungen in den Schichtdicken, welche die Farbsättigung direkt beeinflussen, zu erwarten sind. Ein Vergleich ist hier lediglich zwischen den mit einem Vorläufer zu Pigment Verhältnis von 2 und 3 ausgehend von CoUN beschichteten Pigmenten möglich. Dabei zeigt sich ein Anstieg der Sättigung von 0.121 auf 0.172 durch Erhöhung der Menge an abgeschiedenem Cobaltoxid. Das ist ein Anstieg um fast 50 %, was sehr gut mit der um 50 % erhöhten Vorläufermenge korreliert, sodass dieser Effekt auf die Farbsättigung direkt auf eine erhöhte Schichtdicke zurückgeführt werden kann.

Ein entscheidender Faktor für die Deckkraft ist die Agglomeration der Pigmente. Sowohl die mit Kupferoxid beschichteten ( $d_{50}=23.6 \mu\text{m}$ ) als auch die mit Cobaltoxid beschichteten

Pigmentproben ( $d_{50}=21.5 \mu\text{m}$ ) zeigen keine Vergrößerung, während die mit Eisenoxid beschichteten Substrate eine leichte Agglomeration nach Trocknung zeigen ( $d_{50}=27.2 \mu\text{m}$ ). Somit ist die Deckkraft der kupferhaltigen Pigmente mit einem  $dE_{45^\circ}$  von 0.2 besser als die der eisenhaltigen Pigmente mit einem Wert von 0.4. Die Deckkraft der cobalthaltigen Probe ist dagegen trotz der keine Vergrößerung anzeigenden SLS-Messung deutlich schlechter. Nach Beschichtung mit einem Vorläufer zu Pigment Verhältnis von 2 liegt der  $dE_{45^\circ}$  bei einem noch soliden Wert von 0.9, bei einem Verhältnis von 3 steigt er allerdings schon auf 6.9. Die Auswirkungen zeigen sich bei Betrachtung der optischen Spektren, in denen die Reflexionskurven der eisen- und kupferhaltigen Proben unabhängig vom Hintergrund nahezu identisch sind, während bei den mit Cobaltoxid beschichteten Pigmenten deutlich ein Unterschied, je nachdem ob der Hintergrund schwarz oder weiß ist, sichtbar wird (Abbildung 95).

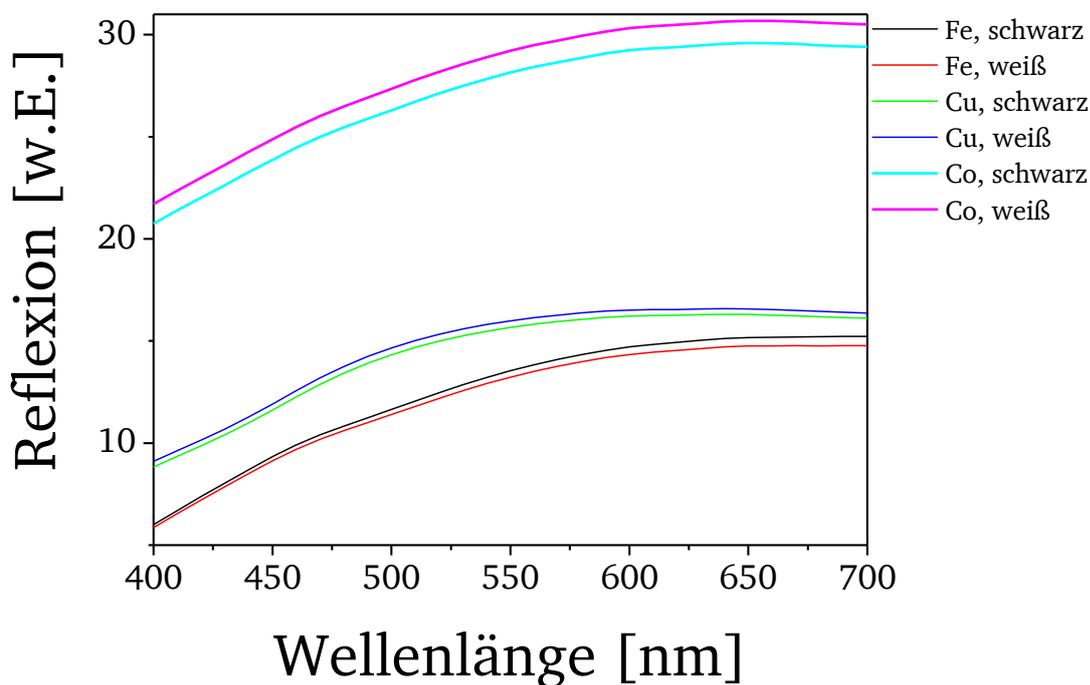


Abbildung 95: Optische Spektren aus  $45^\circ$  der durch sequenzielle Beschichtung auf Basis der Degradation von Vorläuferkomplexen erhaltenen Pigmente nach thermischer Behandlung in Diphenylether ( $259^\circ\text{C}$ , 5 min): aus FeUN auf schwarzem (schwarz) und weißem Hintergrund (rot), aus CuUN auf schwarzem (grün) und weißem Hintergrund (blau) und aus CoUN auf schwarzem (cyan) und weißem Hintergrund (magenta).

Ein Grund für diese unerwarteten Werte könnte Agglomeration durch eine schlechtere Dispergierbarkeit im verwendeten Lack sein, hervorgerufen durch die Cobaltoxidoberfläche. Möglich ist auch, dass die verstärkte Nebenfällung einen Einfluss hat, wofür spräche, dass der  $d_{50}$  im Vergleich zu den unbeschichteten Pigmenten sogar leicht um 0.8 verringert ist, obwohl nach der Beschichtung eher eine leichte Erhöhung zu erwarten ist. Diese Reduktion ist ein Hinweis auf eine erhöhte Menge an nanoskaliger Nebenfällung, welche nicht so reflektiv wie die Pigmente auf Aluminiumbasis ist. Bei einem festen Pigmentierungsgrad reduzieren die freien Oxidpartikel den Anteil an tatsächlich vorhandenem Effektpigment und beeinflussen die Deckkraft so zusätzlich negativ.

Zusammenfassend lässt sich in Bezug auf die Oxidbeschichtungen festhalten, dass die mit Kupferoxid beschichteten Pigmente vielversprechende koloristische Eigenschaften zeigen, welche auf einem Niveau mit den mit Eisenoxid beschichteten stehen. Die mit Cobaltoxid belegten Pigmente zeigen durchgehend deutlich schlechtere Werte. Der Grund dafür liegt in der in

Relation größeren Menge an Nebenfällung, welche die optischen Eigenschaften stark negativ beeinträchtigt. Die Einflüsse dieser Effekte auf die optische Erscheinung werden in Abbildung 96 deutlich. Die mit Kupferoxid beschichteten Substrate zeigen dabei einen intensiveren Farbton als die mit Cobaltoxid belegten, welche vergleichsweise blass erscheinen. Zudem ist der starke Glanz der kupferhaltigen Pigmente im Vergleich zu der eher matten cobalthaltigen Probe deutlich sichtbar.

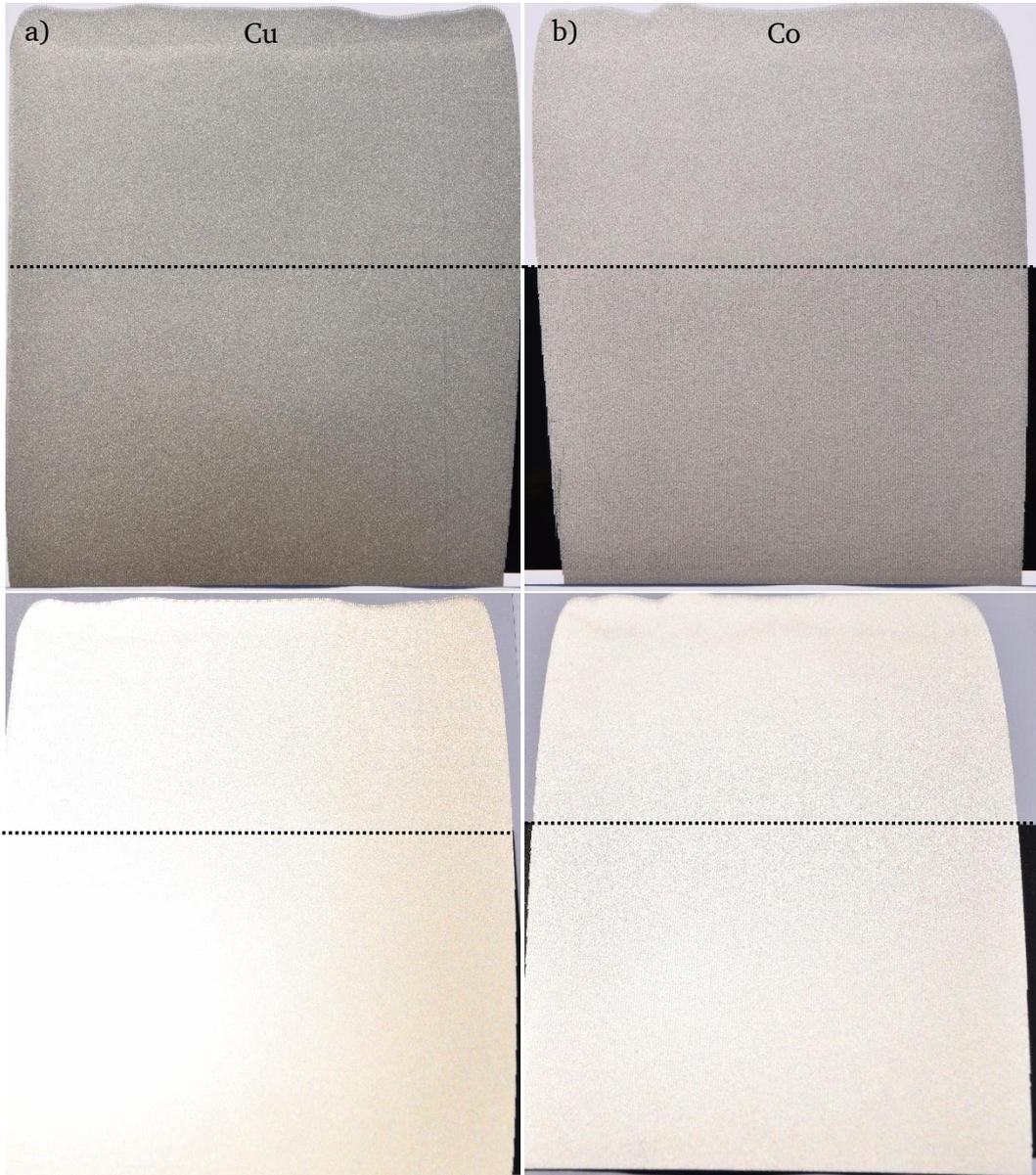


Abbildung 96: Fotografische Aufnahmen der durch Rakeltechnik auf einem schwarz-weißen Hintergrund aufgetragenen Lack-schichten mit den durch thermische Degradation von CuUN (a) und CoUN (b) sequenziell beschichteten Pigmente nach thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C, 5 min), aufgenommen aus einem 90°- (oben) sowie dem Glanzwinkel (unten). Die Grenze zwischen weißem und schwarzem Hintergrund wird durch die gestrichelten Linien markiert.

### 2.4.3. Fazit

Die durch lösungsbasierte thermische Degradation der Harnstoffnitratkomplexe FeUN, CuUN und CoUN beschichteten Aluminiumsubstrate zeigen vielversprechende koloristische Eigenschaften. Gerade die dünnen PVD-Pigmente mit aufgefällter Eisenoxidschicht zeigen durch den hohen Brechungsindex und die absorbierenden Eigenschaften des entstandenen Films ansprechende optische Eigenschaften im goldenen Farbton. Dabei kann ein direkter Zusammenhang zwischen der Art der Prozessführung und den gemessenen koloristischen Daten hergestellt werden. Bei schneller Beschichtung mit größeren Vorläufermengen und einfacher zusätzlicher Zugabe der Reaktanden in mehreren Schritten werden bereits Schichten mit soliden Werten für Glanz (51.6) und Flopindex (22.4) erhalten, welche durch die vorhandene Nebenfällung aber noch ausbaufähig sind. Wird das Beschichtungsverfahren hingegen optimiert und das Lösemittel zwischen den Beschichtungsschritten ausgetauscht, so wird eine deutlich homogenere Oberfläche erhalten, welche sich in einer Verbesserung der koloristischen Daten mit einem Glanz von 69 und einem Flopindex von 27.9 widerspiegelt. Neben der Qualität des Films ist die Agglomeration der beschichteten Pigmentpartikel ein entscheidender Faktor. Diese tritt bei der Trocknung und vor allem beim Kalzinieren auf. Um dieser Problematik entgegen zu wirken, ist ein Verzicht auf Isolierung der Pigmente durch Trocknung nach der Beschichtung empfehlenswert. Dabei werden eine Deckkraft ( $dE_{45^\circ}$  von 0.2 bei einem Pigmentierungsgrad von 3 %) und ein Glanz (101) erhalten, welche die kommerziellen, nach konventionellen Verfahren synthetisierten Spezialeffektpigmente im Glanz um ca. 40 und auch in der Deckkraft deutlich übertreffen ( $dE_{45^\circ}$  von Alegrace® beträgt bei einem Pigmentierungsgrad von 3 % 3.4). Dies wird neben der hohen Schichtqualität vor allem dadurch erreicht, dass durch physikalische Gasphasenabscheidung erhaltene Metalleffektpigmente auf Aluminiumbasis mit dem hier entwickelten Verfahren direkt ohne Schutzschicht belegt werden können, sodass diese Spezialeffektpigmente dünner werden. Als problematisch stellt sich die geringe Farbsättigung (0.245) heraus, welche durch den hohen Anteil an organischen Verunreinigungen in den Pigmentbeschichtungen hervorgerufen wird. Eine deutliche Verbesserung ist durch Kalzinierung unter Argonatmosphäre bei 310 °C möglich, durch welche kräftige Farben mit einer Sättigung von bis zu 0.877 entstehen. Da es dabei jedoch zur Agglomeration kommt, verschlechtern sich die restlichen koloristischen Werte stark (Glanz 7.3, Flopindex 6,  $dE_{45^\circ}$  2.3), sodass im Falle einer Anwendung abgewogen werden muss, ob eher intensiv farbesättigte oder glänzende und hochdeckende Pigmente gewünscht sind. Einen Mittelweg stellt die thermische Behandlung in Diphenylether dar, bei welcher die Sättigung verbessert wird (0.333), ohne dass die restlichen Werte so stark einbrechen wie bei der Kalzinierung (Glanz 46.9, Flopindex 21.5).

PVD-Pigmente mit Beschichtungen ausgehend von CuUN zeigen mit einem Glanz von 48 und einem Flopindex von 18.2 bei einer Farbsättigung von 0.24 ebenfalls solide Werte. Die mit CoUN beschichteten Pigmente schneiden mit einem Glanz von 16.8 und einem Flopindex von 11.9 bei einer Farbsättigung von 0.121 aufgrund ihrer inhomogenen Oberfläche etwas schlechter ab. Die Deckkraft mit einem  $dE_{45^\circ}$  von 0.4 bzw. 0.9 ist für beide beschichteten Pigmente hervorragend. Die Vielseitigkeit des hier vorgestellten Verfahrens wird weiter durch die verschiedenen beschichteten Substrate bestätigt. So können Pigmente unabhängig von sowohl ihrer Dicke (PVD oder Silberdollar) als auch ihrer Oberfläche (Aluminium,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ) beschichtet werden.

## 2.5. Beschichtung von Aluminiumpigmenten mit TiO<sub>2</sub>

Wie in der Einleitung beschrieben wurde, ist TiO<sub>2</sub> als Weißpigment kommerziell das mit Abstand bedeutendste Pigment, ist aber auch als Schichtmaterial in Interferenzpigmenten weit verbreitet.<sup>[1,62]</sup> Diese Bedeutung beruht auf den optischen Eigenschaften, welche dieses Oxid für koloristische Anwendungen besonders interessant machen. Der sehr hohe Brechungsindex (2,5-2,9)<sup>[1]</sup> bedingt ein hervorragendes Brech- und gut deckendes Verhalten. Entgegen Eisenoxid hat TiO<sub>2</sub> im optischen Spektrum von 400-800 nm keine Absorption, sodass es vielfältig zur Intensivierung von bereits vorhandenen Beschichtungen eingesetzt werden kann, ohne durch Eigenabsorption den Farbton zu stark zu verfälschen. Des Weiteren ist es durch diese Eigenschaft zur Erzeugung vielfältiger Erscheinungen in Interferenzpigmenten einsetzbar. Eisenoxid beispielsweise absorbiert im niedrigen Wellenlängenbereich, sodass es nicht zur Erzeugung blauer Pigmente einsetzbar ist, dafür aber besonders intensive Gold- und Rottöne ermöglicht. Titanoxid hingegen kann durch die nicht vorhandene Absorption im entsprechenden Bereich auch für blaue Effektpigmente mit einem schichtartigen Aufbau eingesetzt werden. Es wurde bereits gezeigt, dass Titandioxidfilme, zum Beispiel erzeugt durch anodische Oxidation von gesputterten Titanfilmen auf Glassubstraten, variable Farbtöne von rot über orange bis purpurfarben und blau erzeugen.<sup>[202-204]</sup> Als Pigmente besonders verbreitet sind Beschichtungen auf Basis von keramischen Substraten, welche die für die Fällung von TiO<sub>2</sub> mittels Sol-Gel-Verfahren nötigen harschen, sauren Bedingungen unbeschadet überstehen. Diese transparenten Substrate werden häufig mit einem dunklen Untergrund unter dem späteren Lackfilm kombiniert, um transmittierte Strahlung auszulöschen und den Interferenzfarbeffekt zu verstärken.<sup>[199]</sup> Die Basispigmente, vor allem Mica, aber auch andere Minerale, wie z.B. Kaolin, Illit oder Wollastonit, werden dabei im Allgemeinen in wässriger Lösung bei 70-90 °C dispergiert und der pH-Wert durch Zugabe von Salz- oder Schwefelsäure auf 1.5-2.5 eingestellt. Dazu wird langsam ein Vorläufer, meist TiCl<sub>4</sub> oder Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, getropft, welcher zu TiO<sub>2</sub> zerfällt und sich an der Substratoberfläche ablagert. Um den pH-Wert konstant zu halten, wird parallel noch NaOH- oder NH<sub>3</sub>-Lösung zugetropft.<sup>[205-210]</sup> Kommerziell ist dieses Verfahren auch für die Beschichtung von Metalleffektpigmenten auf Aluminiumbasis etabliert.<sup>[6,106,107]</sup> Aufgrund der sauren Bedingungen bei der Fällung ist die vorherige Aufbringung einer Schutzschicht aus SiO<sub>2</sub> jedoch dringend notwendig, um eine Auflösung des Aluminiumkerns zu verhindern. Die Direktbeschichtung von Aluminiumpigmenten mit TiO<sub>2</sub> wurde bisher noch nicht beschrieben. Dementsprechend werden im Folgenden Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, die Bedingungen der bekannten, hydrolytischen Sol-Gel-Fällung so zu optimieren, dass eine Direktbeschichtung von PVD-Substraten ohne Zersetzung des Aluminiumkerns möglich wird. Damit sollten TiO<sub>2</sub>-beschichtete Pigmente synthetisierbar sein, welche ansprechende koloristische Eigenschaften mit vor allem einer herausragenden Deckkraft besitzen. Als Vorläufer dafür wird Titanisopropoxid (TTIP) verwendet, bei dessen Dekomposition nur Isopropanol freigesetzt wird, welches nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf den pH-Wert der Reaktionslösung hat, anders, als es zum Beispiel bei Vorläufern wie Titanchloriden oder -sulfaten der Fall wäre. Dass Titanisopropoxid als Vorläufer für die Fällung von Titandioxid grundsätzlich geeignet ist, wurde bereits nachgewiesen.<sup>[69,211-213]</sup>

## Untersuchung der Fällung von Titandioxid

Zur Untersuchung der hydrolytischen Fällung von  $\text{TiO}_2$  auf Metalleffektpigmenten wird auf die normalerweise übliche Säurezugabe verzichtet. Der Vorläufer Titanisopropoxid (TTIP) soll gemeinsam mit den zu beschichtenden Substraten vorgelegt und durch langsame Wasserzugabe Titandioxid gefällt werden. An dieser Stelle wird zunächst die Fällung des Titanpräzipitats in Abwesenheit der Aluminiumbasispigmente untersucht. Abbildung 97 zeigt, dass die Art der Aufarbeitung der so erhaltenen Proben einen großen Einfluss auf die Reinheit des gefällten Titanoxides hat. Wird der Feststoff gar nicht oder mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, so liegt der gemessene Masseverlust, welcher bei  $100^\circ\text{C}$  beginnt und auf die Abspaltung von Wasser zurückzuführen ist, bei ca. 10 %. Grundsätzlich wäre zu erwarten, dass durch Waschen mit niedrig siedenden Lösemitteln am  $\text{TiO}_2$  adsorbiertes Wasser substituiert wird und sich die benötigte Temperatur zur Entfernung dieser Verunreinigungen erniedrigt. Tatsächlich zeigen die thermogravimetrischen Messungen (Abbildung 97a) aber, dass im Gegenteil eine leichte Erhöhung der notwendigen Kalzinierungstemperatur zu beobachten ist, und sich der Masseverlust im Bereich zwischen 16 % und 20 % bewegt. Dies ist damit zu erklären, dass die organischen Lösemittel das adsorbierte Wasser ersetzen können. Da sie schwerer als Wasser sind, erhöht sich durch Substitution durch die Alkohole der gemessene Masseverlust. Als optimal ist somit entweder gar kein Waschvorgang oder ein Waschen lediglich mit Wasser anzusehen. Die gekoppelte MS-Messung einer nicht gewaschenen Probe (Abbildung 97b) zeigt, dass bei der Kalzinierung primär  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben wird. Zwischen  $250^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  ist eine minimale Entstehung von  $\text{CO}_2$  zu beobachten, welche auf Spuren von ebenfalls adsorbiertem Lösemittel oder Ligandresten hinweist. Damit kann die Bildung von wasserhaltigem Titanoxid nachgewiesen werden.

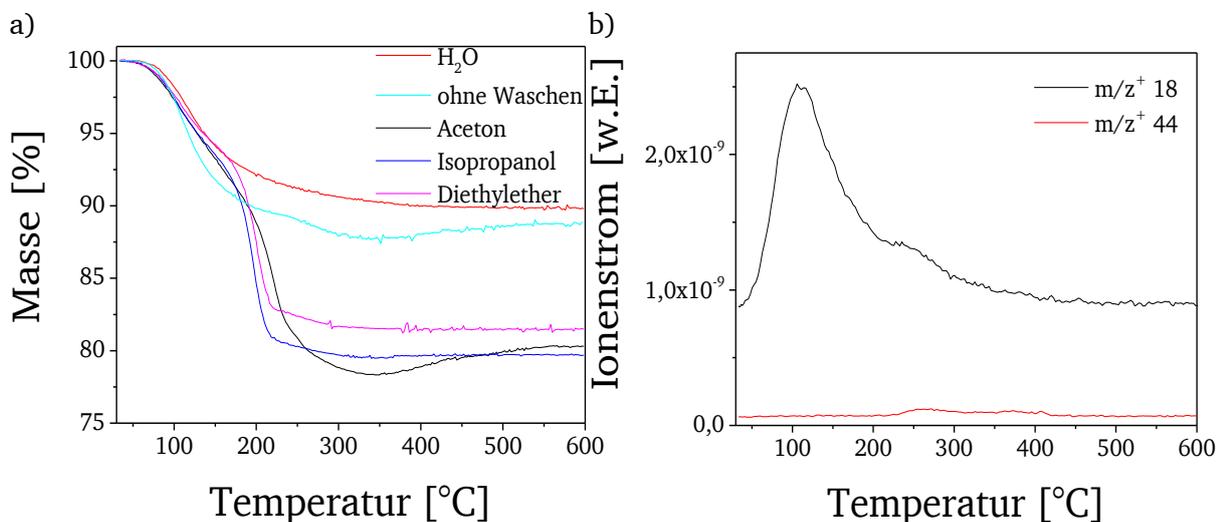


Abbildung 97: Thermogravimetrische Messungen (a) der durch Hydrolyse gefällten Titanoxidproben nach anschließendem Waschen mit Aceton (schwarz), Isopropanol (blau), Diethylether (magenta), Wasser (rot) sowie ohne Waschen (cyan) sowie daran gekoppelte Ionenstrommessungen (b) für die Fragmente mit  $m/z^+=18$  (schwarz) und 44 (rot) einer nicht gewaschenen Probe.

Um die Reinheit des erhaltenen Titandioxides weiter zu erhöhen und durch Kristallisation den Brechungsindex des erhaltenen Films zu steigern, wäre grundsätzlich eine thermische Behandlung anzustreben. Eine Kalzinierung ist aus den bereits bei den zuvor betrachteten Pigmenten beobachteten Problematiken der Agglomeration nicht möglich (vgl. Kapitel 2.3.2, Untersuchung der Pigmentagglomeration). Ähnlich wie bei den durch thermische Degradation von Harnstoffkomplexen erhaltenen Beschichtungen wurde stattdessen ein Ansatz der thermischen

Behandlung in Lösung getestet. Thermogravimetrische Messungen zeigen, dass der positive Effekt, der bei den anderen Präzipitaten, z.B. erhalten aus FeUN oder CuUN, beobachtet wurde, bei den durch Hydrolyse synthetisierten Titandioxidproben nicht auftritt (Abbildung 98). Bei den in Methoxypropanol bei 120 °C und in Triethylenglykol bei 250 °C behandelten Feststoffen kommt es entgegen der erwarteten Steigerung der Reinheit durch Abspaltung des adsorbierten Wassers zu einer Erhöhung des gemessenen Masseverlustes. Diese Beobachtung ist auf Adsorption der organischen Lösemittel sowie von Fragmenten aus der thermischen Degradation dieser zurückzuführen. Die beobachtete Erhöhung der zur Abspaltung der Verunreinigungen benötigten Temperatur stützt diese Annahme, dass Wasser durch höher siedende organische Fragmente ersetzt wird. Im Falle der Nachbehandlung durch Sieden in Diphenylether fällt der negative Effekt geringer aus. Insgesamt ist der Einfluss durch die Wasserabspaltung dort stärker als der durch die Fragmentadsorption, sodass der gesamte gemessene Masseverlust im Vergleich zur Probe ohne Nachbehandlung leicht abnimmt. Da dieser Effekt jedoch nur sehr klein ist und gleichzeitig eine starke Erhöhung der benötigten Kalzinierungstemperatur von ca. 150 °C auf 400 °C beobachtet werden kann, ist auch diese Behandlung somit nachteilig. Für die nachfolgend betrachteten, beschichteten Pigmenten kann daher die direkte Fällung von TiO<sub>2</sub> durch hydrolytische Zersetzung von Titanisopropoxid ohne Nachbehandlung als optimal angesehen werden.

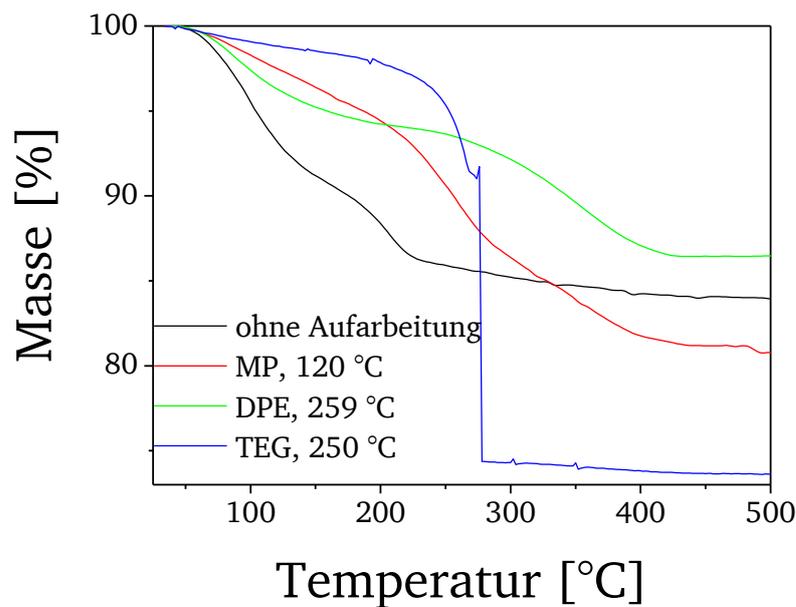


Abbildung 98: Thermogravimetrische Messungen des gefällten Titandioxids ohne Aufarbeitung (schwarz) im Vergleich mit Proben nach thermischer Behandlung in Methoxypropanol bei 120 °C (rot), Diphenylether bei 259 °C (grün) und Triethylenglykol bei 250 °C (blau).

## Optimierung der Schichtqualität

Ein bestimmender Faktor für die Qualität der erhaltenen Schichten ist die Geschwindigkeit der Fällungsreaktion. Die Kinetik der  $\text{TiO}_2$ -Fällungsreaktionen kann normalerweise über den pH-Wert der Lösung beeinflusst und darüber die Schichtqualität gesteuert werden.<sup>[70]</sup> Zudem wird die Form der Partikel üblicherweise über Zusätze wie Triethanolamin kontrolliert.<sup>[71,72,214–216]</sup> Aufgrund der Empfindlichkeit der zu beschichtenden Aluminiumpigmente sind diese Ansätze hier nicht angebracht. Stattdessen verbleibt als primärer Einflussfaktor zur Optimierung der Qualität der beschichteten Pigmente das Verhältnis von Vorläufer (Titanisopropoxid, TTIP) zum PVD-Aluminiumpigment (Decomet®).

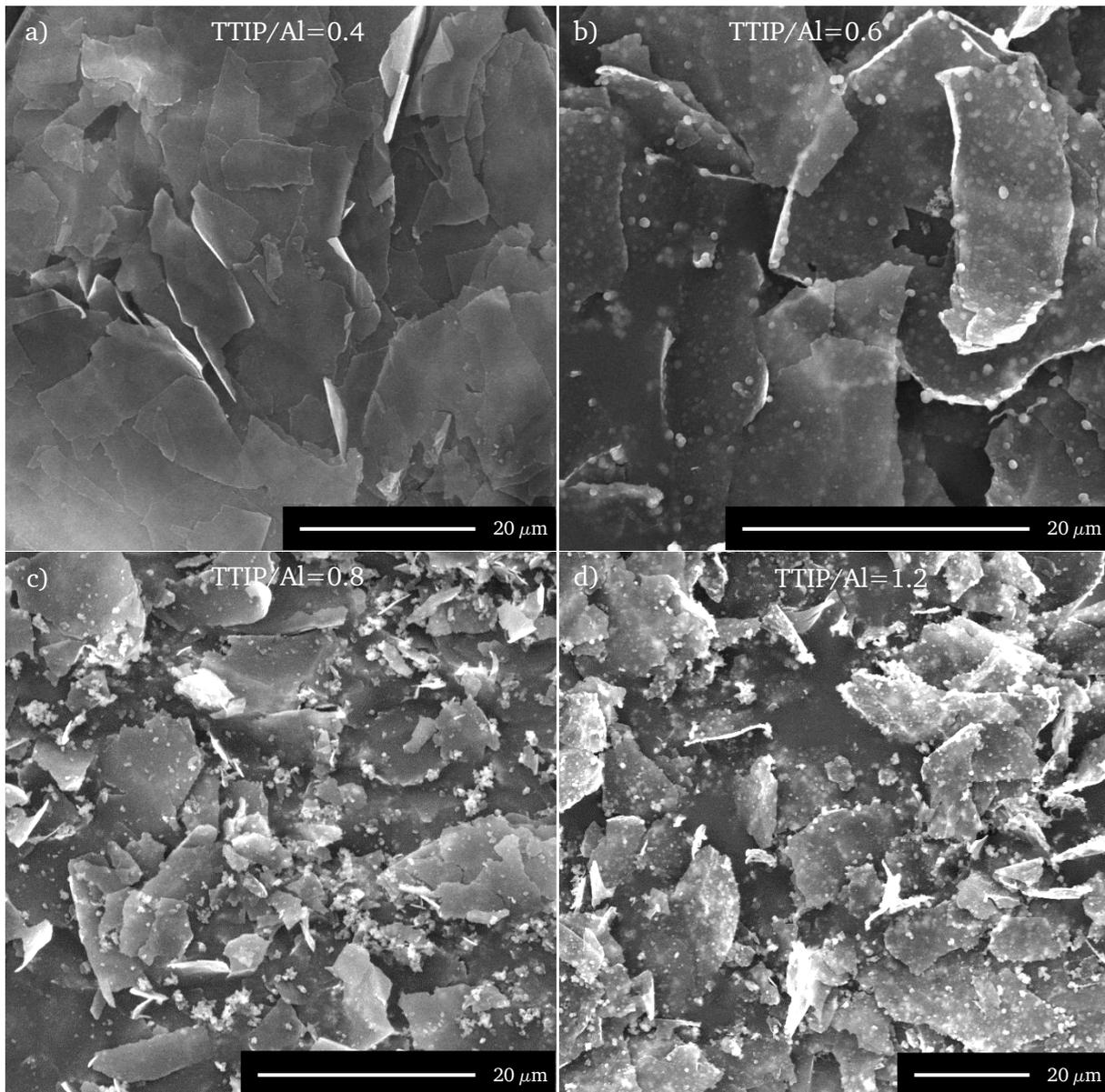


Abbildung 99: REM-Aufnahmen der durch Hydrolyse von TTIP beschichteten PVD-Aluminiumpigmente mit einem TTIP/Aluminiumverhältnis [mL/g] von 0.4 (a), 0.6 (b), 0.8 (c) und 1.2 (d). Die Pigmente besitzen eine dichte, gut anhaftende, homogene Oberfläche. Ab einem TTIP/Al Verhältnis von 0.6 ist zunehmende partikuläre Nebenfällung zu beobachten.

Bei einem TTIP/Aluminiumverhältnis [mL/g] von 0.4 sind die beschichteten PVD-Pigmente mit homogener Oberfläche und kaum sichtbarer Nebenfällung zu beobachten (Abbildung 99a). Dass tatsächlich die Fällung eines titanhaltigen Films stattgefunden hat, lässt sich durch EDX

---

nachweisen (Anhang 9). Bei Erhöhung des TTIP/Aluminiumverhältnisses ist eine zunehmend inhomogene Oberfläche zu beobachten (Abbildung 99b-d). Als optimal kann somit ein Verhältnis von 0.4 festgehalten werden, da bei diesem Wert die Abscheidung eines titanhaltigen Films ohne deutliche Nebenfällung beobachtet werden kann.

Aus den optimalen Beschichtungsbedingungen ergibt sich, dass die maximal in einem Schritt erreichbare Schichtdicke begrenzt ist. Um variabel dickere Filme und somit verschiedene Farbeffekte erzielen zu können, hat sich bei den durch thermische Degradation der Harnstoffkomplexe erhaltenen, beschichteten Pigmenten bereits ein sequenzielles Verfahren bewährt, welches sich auch auf diese durch Hydrolyse mit Titanoxid beschichteten Substrate übertragen lässt. Bei jedem Schritt wird dabei das zuvor als optimal bestimmte Verhältnis von TTIP zu Aluminium mit 0.4 verwendet. EDX-Messungen der synthetisierten Proben zeigen, dass die Menge an Titan im Verhältnis zum gemessenen Aluminiumgehalt mit zunehmenden Beschichtungsschritten linear ansteigt (Abbildung 100a). Bei grafischer Auftragung bilden die Messwerte eine Gerade mit einem Determinationskoeffizienten der linearen Regression von 0.937. Die Effekte der damit einhergehenden Erhöhung der Schichtdicke sind bei optischer Betrachtung der isolierten Pigmente sichtbar (Abbildung 100b). Die Farbe der ursprünglich silbernen Aluminiumsubstrate entwickelt sich über golden zu verschiedenen Blautönen, ehe sie nach vier Beschichtungsschritten wieder golden werden. Nach fünf Stufen ist ein violetter Farbton zu beobachten, ehe die Pigmente über eine Türkisfärbung schließlich nach sieben Iterationen ein gleichbleibendes, mattes grau annehmen. Rückschlüsse auf die Entwicklung der Schichtqualität während des sequenziellen Prozesses lassen sich aus der Betrachtung von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ziehen. Nach einem Schritt ist die Filmoberfläche weitestgehend homogen und besitzt eine partikuläre Struktur (Abbildung 100c+d). Nach fünf Iterationen beginnen sich deutlich Furchen auf der Oberfläche zu zeigen (Abbildung 100e). Dieser Effekt steigert sich von da an mit jeder Erhöhung der Schichtdicke, sodass nach acht Stufen große Risse und Strukturen im abgeschiedenen Film zu erkennen sind (Abbildung 100f). Dieser Einfluss war auch bereits bei den mit Eisenoxid durch thermische Degradation von FeUN in Lösung beschichteten Substraten bei deutlicher Erhöhung der Schichtdicke sichtbar (vgl. Abbildung 62, Kapitel 2.3.2). Damit kann die Dicke des gefällten Titanoxidfilmes nicht beliebig erhöht werden, ohne dass es zu einer Abnahme der Schichtqualität kommt. Dennoch sind die ohne größere Defekte erzeugbaren Schichtstärken groß genug, um vielfältige Färbungen zu erhalten, sodass das grundsätzliche Potential dieses Vorgehens zur Erzeugung von titanhaltigen Beschichtungen direkt ohne Schutzschicht auf Aluminiummetalleffektpigmenten bestätigt werden kann. Die optische Leistungsfähigkeit der synthetisierten Produkte wird im Folgenden anhand kolorimetrischer Analysen untersucht.

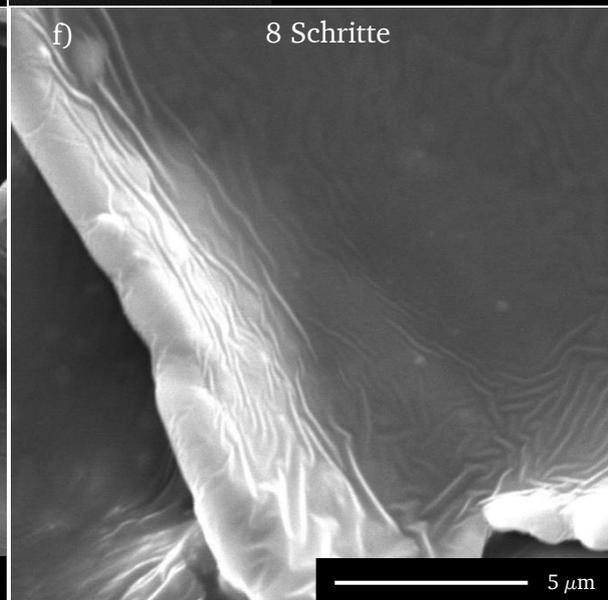
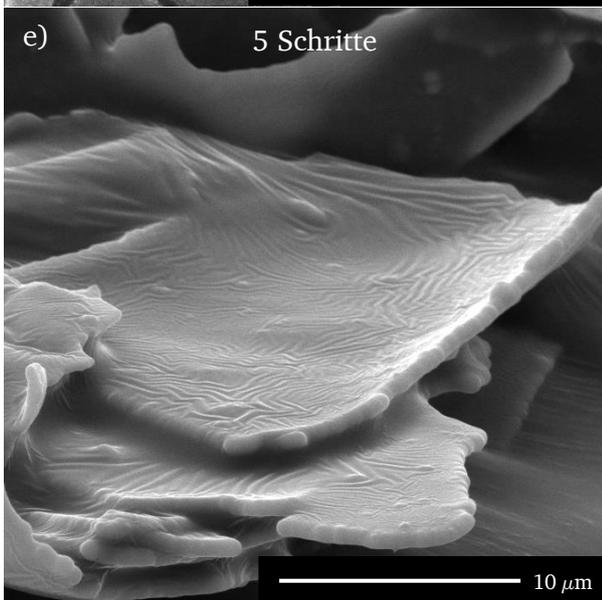
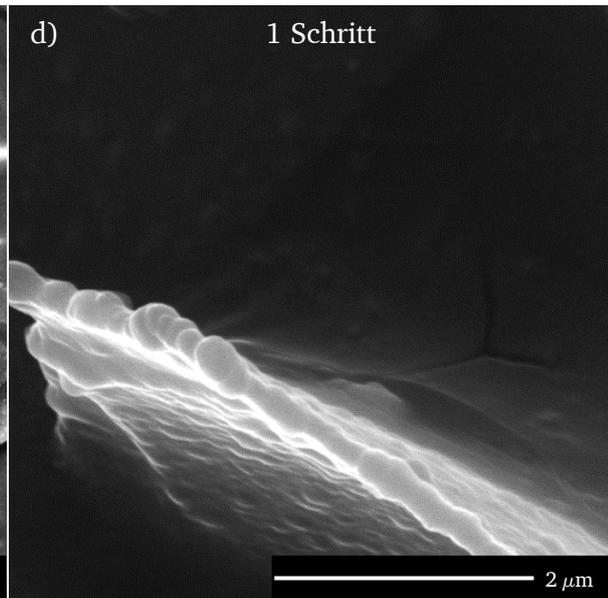
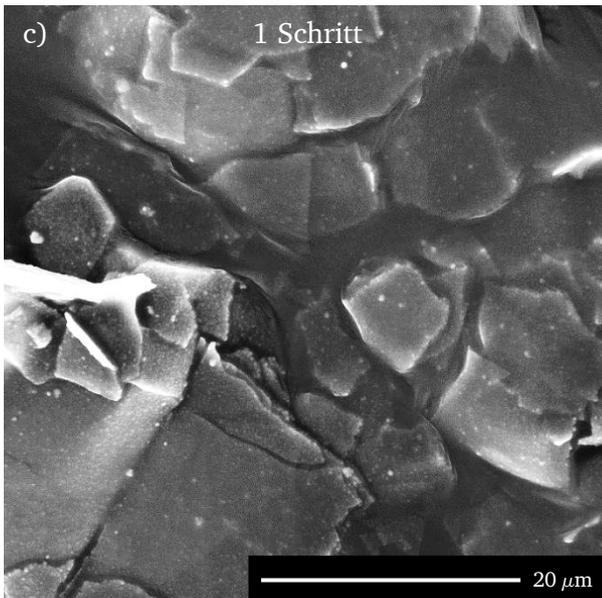
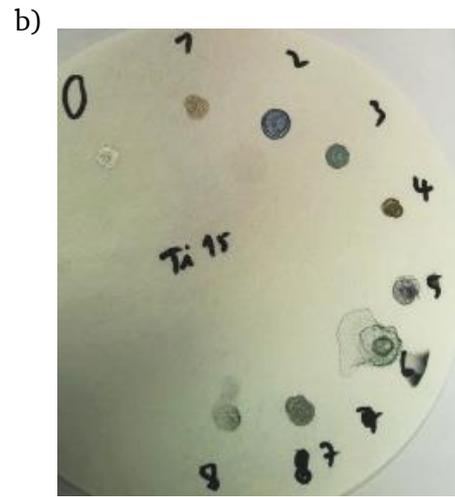
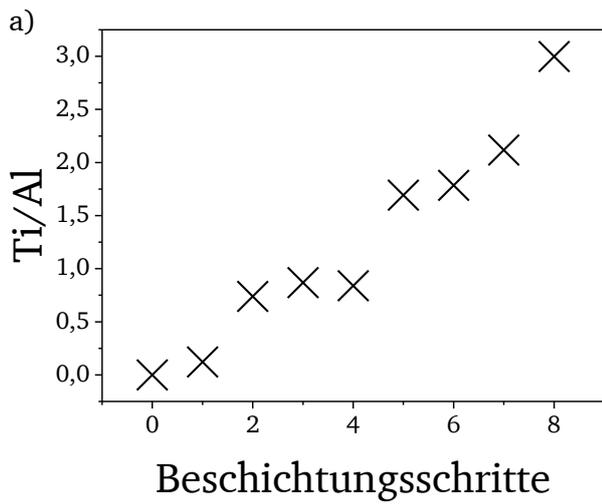


Abbildung 100: EDX-Messungen der durch Hydrolyse von TTIP mit wässrigem  $\text{TiO}_2$  sequenziell beschichteten PVD-Pigmente nach 0-8 Beschichtungsschritten (a), photographische Aufnahmen der entsprechenden Proben (b) sowie REM-Aufnahmen der nach einem Schritt (c+d) sowie fünf (e) und acht (f) Schritten erhaltenen Pigmente. Die Pigmente besitzen eine dichte, homogene, gut anhaftende Beschichtung. Die Oberfläche besitzt nach einem Schritt eine partikuläre, nach fünf und acht Schritten eine zunehmend furchenartige Strukturierung.

### Kolorimetrische Untersuchung der durch Hydrolyse von TTIP beschichteten Aluminiumpigmente

Die Untersuchung der kolorimetrischen Eigenschaften der durch Hydrolyse von Titanisopropoxid (TTIP) beschichteten PVD-Pigmente wird im Folgenden anhand der erhaltenen Daten für in zwei bzw. vier Schritten beschichtete Substrate ohne Trocknung gezeigt (Abbildung 101). Eine Trocknung oder auch Kalzinierung ist aufgrund massiver auftretender Agglomeration nicht möglich. Um Vergleichbarkeit zur Leistungsfähigkeit der anderen Pigmente zu gewährleisten, werden als Referenz die kommerziellen Pigmente Paliocrom<sup>®</sup> Gold L2000 (Cornflakepigment von BASF, per CVD beschichtet mit Eisenoxid) und Alegrace<sup>®</sup> Aurous A 21/71-1 Weißgold (PVD-Pigment von Schlenk Metallic Pigments GmbH, nasschemisch beschichtet mit SiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) herangezogen. In Bezug auf die Farbsättigung sind die Werte dabei nur sehr bedingt vergleichbar, da sich Eisen- und Titanoxid aufgrund ihrer optischen Eigenschaften stark unterscheiden. Vergleichbare Farbsättigungen können so selbst bei ähnlichen Schichtqualitäten durch die fehlende Absorption des TiO<sub>2</sub> im sichtbaren Spektrum sowie die unterschiedlichen Brechungsindices nicht erreicht werden.

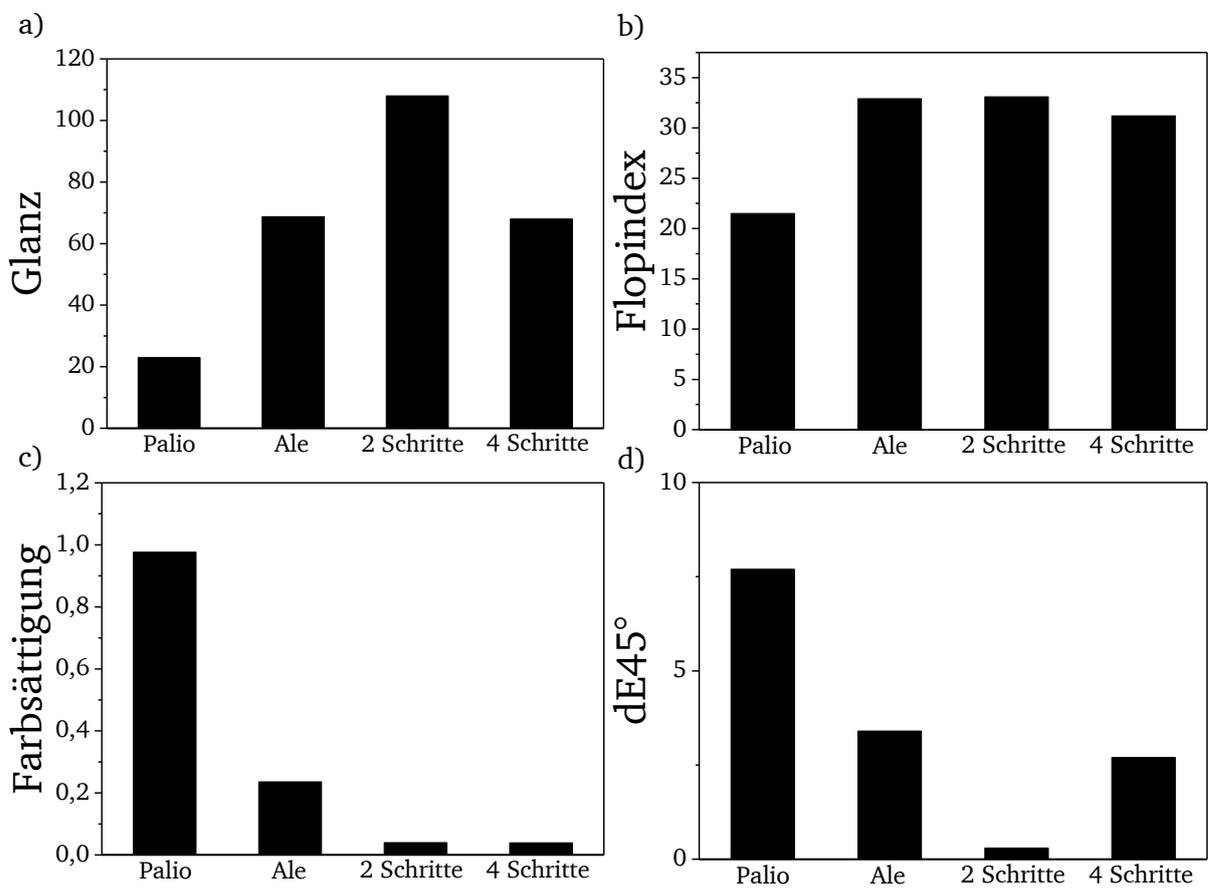


Abbildung 101: Vergleich der Ergebnisse der kolorimetrischen Messungen in Bezug auf Glanz (a), Flopindex (b), Farbsättigung (c) und den Farbabstand zwischen weißem und schwarzem Hintergrund aus 45° (d) der durch hydrolytische Fällung von TiO<sub>2</sub> in zwei bzw. vier Schritten beschichteten PVD-Pigmente im Vergleich mit den kommerziellen Produkten Paliocrom<sup>®</sup> („Palio“) und Alegrace<sup>®</sup> („Ale“). Der Pigmentierungsgrad der untersuchten Lackschicht mit den kommerziellen Pigmenten beträgt 7 % (Ale) bzw. 10 % (Palio) und der Lackschicht mit den nach dem hier entwickelten Verfahren beschichteten Pigmenten 3 %. Der Wert des Farbabstandes von Alegrace<sup>®</sup> wird ebenfalls bei einem Pigmentierungsgrad von 3 % erhalten, der von Paliocrom<sup>®</sup> bei 7 %.

---

In Bezug auf den Glanz lässt sich beobachten, dass die mit Titanoxid beschichteten Pigmente nach zwei Schritten einen herausragenden Glanzwert von 108 besitzen, welcher den der kommerziellen Pigmente weit übertrifft (Abbildung 101a). Dieser ist auf die homogene Oberfläche in Kombination mit der geringen Substratstärke zurückzuführen. Nach vier Schritten sinkt der Glanzwert deutlich auf 68. Verantwortlich dafür ist die Verringerung der Homogenität des gefällten Films, welche auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen anhand der entstandenen Furchen bei Erhöhung der Dicke der Titanoxidschicht beobachtet werden kann. Der Wert bleibt allerdings nach wie vor in einem im Vergleich mit den Referenzpigmenten guten Bereich. Die insgesamt gute Qualität der synthetisierten, beschichteten Pigmente korreliert auch mit den Werten für den optischen Flopeffekt (Abbildung 101b). Der Flopindex befindet sich bei beiden untersuchten Proben im Bereich der konventionell beschichteten Pigmente und nimmt auch bei Erhöhung der Prozessschritte nur leicht von 33.1 auf 31.2 ab. Die Farbsättigung der durch Hydrolyse von TTIP beschichteten Pigmente ist jedoch kritisch zu beurteilen. Nach zwei Schritten beträgt der Wert nur 0.04 und bleibt auch bei Erhöhung der Schichtdicke mit nur 0.039 nahezu unverändert (Abbildung 101c). Ein Grund dafür ist die fehlende Kalzinierung, welche aufgrund starker Agglomeration der Pigmente bei Trocknung und thermischer Behandlung nicht möglich ist. Dadurch handelt es sich bei dem gefällten Film nicht um reines kristallines  $\text{TiO}_2$  sondern um amorphes wasserhaltiges Titanoxid, sodass der Brechungsindex geringer ausfällt als erwartet. Zudem besitzt Titanoxid keine nennenswerte Absorption im sichtbaren Lichtspektrum. Der Farbeffekt der Spezialeffektpigmente beruht grundsätzlich auf Interferenzphänomenen, durch welche Licht eines bestimmten Wellenlängenbereiches an der Filmoberfläche abgestrahlt wird, während Strahlung im Bereich der Komplementärfarbe in die Schicht zurück gestreut wird. Bei den rot-goldenen, mit Eisenoxid beschichteten Pigmenten ist dies nicht weiter problematisch, da Eisenoxid im Bereich der Komplementärfarbe absorbiert und so diese in die Schicht abgegebene Strahlung auslöschen und den durch Interferenz hervorgerufenen Farbeffekt verstärken kann. Durch die fehlende Absorption des Titanoxids im entsprechenden Spektralbereich wird die Komplementärstrahlung nicht absorbiert, sodass diese wieder mit der Interferenzstrahlung interagiert und es zur weitestgehenden Auslöschung des Farbeffektes kommt. Dadurch erscheint der Farbton der Pigmente nur sehr wenig intensiv. Wie zuvor bereits erwähnt, sind die Werte der eisen- und titanhaltigen Proben somit nur sehr bedingt vergleichbar.

Während die Intensität der Farbe der synthetisierten, mit Titanoxid beschichteten Pigmente sehr gering ist, ist die Deckkraft herausragend (Abbildung 101d). Der Farbabstand zwischen weißem und schwarzem Hintergrund beträgt nach zwei Beschichtungsschritten nur 0.3 bei einem Pigmentierungsgrad der untersuchten Lackschicht von nur 3 %. Damit wird die Deckkraft der kommerziellen Pigmente bei weitem übertroffen. Dies ist auf die Direktbeschichtung der dünnen PVD-Aluminiumpigmente ohne vorherige Schutzschicht zurückzuführen, wie es auch bereits bei den durch thermische Degradation von Harnstoffkomplexen erhaltenen Proben der Fall war. Bei Erhöhung der Schichtdicke bei Durchführung von vier Prozessschritten kommt es zur einer Reduktion der Deckkraft unter Erhöhung des  $dE_{45^\circ}$  auf 2.7. Dennoch ist dieser Wert besser als bei den konventionell beschichteten Pigmenten.

Zusammenfassend ist damit festzuhalten, dass es möglich ist, PVD-Aluminiumpigmente direkt mit einem titanhaltigen Film erzeugt aus Titanisopropoxid zu belegen. Durch den Verzicht auf Säuren und weitere Stabilisatoren bleiben die Aluminiumsubstrate unversehrt und es werden qualitativ hochwertige, homogen beschichtete Pigmente erhalten. Die Qualität zeigt sich in den sehr guten Werten in Bezug auf Glanz, Flop und Deckkraft. Bei makroskopischer Betrachtung der untersuchten, mit Rakeltechnik aufgetragenen Lackschichten zeigt sich kein Unterschied in

---

Abhängigkeit des Hintergrundes (Abbildung 102a). Zudem ist ein sehr intensiver Glanz zu beobachten (Abbildung 102b). Gleichzeitig ist zu erkennen, dass die Pigmente noch stark silbrig erscheinen und nur einen leicht blauen Farbton mit geringer Sättigung besitzen. Diese ist auf den geringen Brechungsindex durch die chemische Zusammensetzung des Films aus amorphem wässrigem Titandioxid sowie die Absorptionseigenschaften desselben zurückzuführen. Diese Problematik sollte grundsätzlich durch eine Dotierung der Schicht, Kalzinierung ohne Agglomeration im Wirbelbett oder auch Aufbringen einer absorbierenden, schwarzen Schutzschicht unter dem Titanoxidfilm lösbar sein.

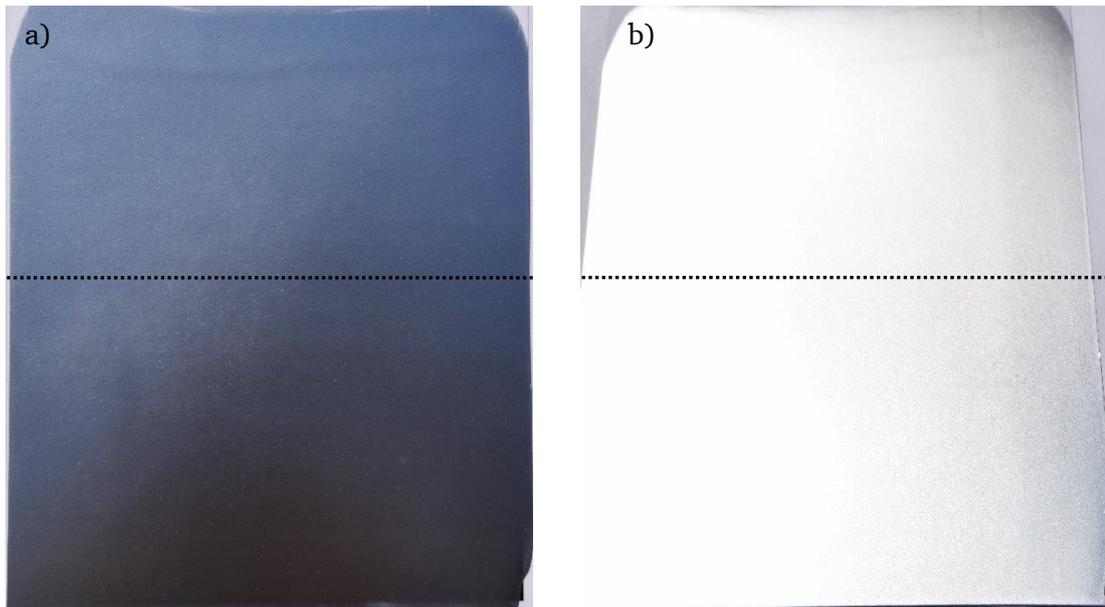


Abbildung 102: Fotografische Aufnahmen der durch Rakeltechnik auf einem schwarz-weißen Hintergrund aufgetragenen Lackschichten, welche die durch Hydrolyse von TTIP sequenziell in zwei Schritten beschichteten Pigmente enthalten, aufgenommen aus einem 90°- (oben) sowie dem Glanzwinkel (unten). Die Grenze zwischen weißem und schwarzem Hintergrund wird durch die gestrichelten Linien markiert.

## 2.6. Fazit zur Erzeugung von Metalloxidschichten auf Aluminiumbasispigmenten durch lösungsbasierte thermische Degradation von Harnstoffnitratkomplexen

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur lösungsba-  
sierten, thermischen Beschichtung von Aluminiumpigmenten mit Metalloxiden. Als Vorläufer  
dafür eignen sich Harnstoffkomplexe mit Nitrat als Gegenion, welche durch ihre große Vielfalt  
eine ganze Reihe verschiedener Metalloxide zugänglich machen. Für mögliche industrielle An-  
wendungen sind sie zudem aufgrund ihrer unkomplizierten und kostengünstigen Synthese so-  
wie der Stabilität unter Standardbedingungen attraktiv. Zur Überführung dieser Vorläufer in  
Metalloxide wurde in dieser Arbeit die thermische Degradation in Methoxypropanol bei 120 °C  
untersucht. Dabei können zwei unterschiedliche Zersetzungsmechanismen beobachtet werden.  
Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat, Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat und Diaquatetrakis(urea)zink(II)-  
nitrat zeigen keine direkte Reaktion zum Metalloxid, sondern vielmehr eine Umwandlung zu  
einem Amminkomplex unter Verwendung des bei der Zersetzung der Harnstoffliganden frei-  
werdenden Ammoniaks. Es bildet sich somit ein stabiles Zwischenprodukt, welches sich in An-  
wesenheit von Aluminiumpigmenten auf der Substratoberfläche ablagert und so zur Bildung  
eines dichten Films führt. Diese reaktive Schicht lässt sich durch thermische Behandlung in  
Diphenylether bei 259 °C für lediglich fünf Minuten in die gewünschte Oxidphase überführen.  
Dabei bleibt in Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur des jeweiligen Amminkomplexes ein  
gewisser Anteil an organischen Verunreinigungen (ca. 5-20 %) erhalten. Ein alternativer Me-  
chanismus tritt bei Komplexen auf, deren Zentralkation aufgrund seiner chemischen Beschaf-  
fenheit keine Bildung von Amminkomplexen erlaubt. Exemplarisch kann dafür die untersuchte  
Verbindung Hexakis(urea)eisen(III)nitrat angeführt werden. Bei thermischer Behandlung in  
Methoxypropanol (120 °C, 2 h) kann ebenfalls eine Degradation des Komplexes beobachtet  
werden. Dabei kommt es jedoch weder zur Bildung des reinen Oxides noch einer Zwischenstufe;  
stattdessen bildet sich ein Gemisch aus Eisenhydroxiden und organischen Ligandresten, vor-  
nehmlich Harnstoff. Daraus ergeben sich erhebliche Auswirkungen auf das Verhalten bei wei-  
terer thermischer Behandlung, da Harnstoff zu Polymerisation unter Bildung unter anderem  
temperaturstabiler Triazine neigt.<sup>[183,184]</sup> Zur Unterdrückung dieser Problematik kann dem Sys-  
tem bei der Degradation in Methoxypropanol Wasser zugegeben werden, welches den Mecha-  
nismus der Harnstoffzersetzung dahingehend beeinflusst, dass die Freisetzung der für die Bil-  
dung der Triazine verantwortlichen Isocyansäure inhibiert wird. Die so verbleibenden organi-  
schen Reste lassen sich durch weitere thermische Behandlung in Diphenylether bei 259 °C re-  
duzieren, so dass eine Maghemitphase mit 78 % Reinheit entsteht. Durch Kalzinierung unter  
Argon bei 310 °C lässt sich die Reinheit auf 94 % erhöhen. Unabhängig vom auftretenden Me-  
chanismus setzen sich die Produkte aller Umsetzungen in Anwesenheit von Aluminiumpigmen-  
ten auf der Substratoberfläche ab und bedingen die Bildung dichter Oxidbeschichtungen. Im  
Vergleich mit etablierten Verfahren ist es hier möglich, auch durch physikalische Gasphasenab-  
scheidung erhaltene ultradünne Aluminiumpigmente mit einer Dicke von nur wenigen Nano-  
metern ohne vorherige Aufbringung einer Schutzschicht zu belegen, was eine Deckkraft erreich-  
bar macht, welche die von am Markt erhältlichen kommerziellen Spezialeffektpigmenten weit  
übersteigt. Der benötigte Pigmentierungsgrad für einen deckenden Lack kann durch Verwen-  
dung der hier erzeugten Pigmente von 7 % auf 3 % gesenkt werden. Andere optische Parameter  
wie Glanz und Flopeffekt sind ebenfalls vielversprechend. Derzeit noch nicht zufriedenstellend  
ist die Farbsättigung zu nennen, welche aufgrund der vorhandenen organischen Verunreini-  
gungen nicht auf dem Niveau der etablierten Pigmente liegt. Alles in allem können die koloris-  
tischen Eigenschaften jedoch als sehr positiv angesehen werden, sodass die Entwicklung eines  
neuen, kosteneffizienten, unkomplizierten und umweltfreundlichen Verfahrens zur Erzeugung

---

von optisch aktiven Metalloxidschichten auf Aluminiumsubstraten erfolgreich war. Die Farbsättigung könnte z.B. durch ein optimiertes Wirbelbett-basiertes Kalzinierungsverfahren zu verbessern sein. Die verschiedenen verwendeten Komplexe mit unterschiedlichen Metallzentren belegen zudem die Vielfalt des Prozesses, welche zukünftig noch mit Verwendung weiterer Metalloxidschichten erweitert werden könnte. Denkbar ist ebenso die Erzeugung von Filmen unter Mischung verschiedener Vorläufer, um durch die Kombination der koloristischen Eigenschaften mehrerer Metalloxide noch andere optische Effekte zu erzielen. Ein weiterer interessanter Untersuchungsansatz wäre die Frage, inwieweit die beschichteten Pigmente auch für funktionale Anwendungen wie Sensorik oder Katalyse in Frage kommen könnten.



---

## **2.7. Explorative Untersuchung der Erzeugung von porösen MOF-Filmen durch Transformation von Metalloxidschichten**

Generell gibt es in der Technik ein großes Interesse an der Abscheidung hochporöser MOF-Strukturen auf Substraten.<sup>[217,218]</sup> Dabei stellt sich die Frage, ob die bekannten Bulksynthesen auch auf Substratoberflächen übertragen werden können. Zur Bearbeitung dieser Aufgabenstellung gibt es bereits Ansätze, welche auf der Transformation zuvor erzeugter Metall(hydr)oxidschichten beruhen.<sup>[219–229]</sup> Daraus ergibt sich die Fragestellung, ob auch die mit dem im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Verfahren aus Harnstoffnitratkomplexen gefällten Oxidschichten als Ausgangsmaterial für eine solche Reaktion dienen können. Dabei muss festgehalten werden, dass es sich um rein explorative Untersuchungen handelt. Da die durch thermische Degradation erhaltenen Oxide noch einen gewissen Anteil an organischen Verunreinigungen beinhalten (vgl. Kapitel 2.2), ist die phasenreine Synthese von MOFs nicht zu erwarten.

### 2.7.1. Einleitung

Metall-organische Gerüstverbindungen (Metal Organic Frameworks, MOFs)<sup>[230,231]</sup> stellen eine hybride Verbindungsklasse dar. Grundlegend kann man MOFs als Verbindungen beschreiben, die aus verbrückenden organischen Linkermolekülen bestehen, welche über Metallionen oder -cluster verknüpft sind (Abbildung 103). Dadurch kommt es zur Ausbildung dreidimensionaler Netzwerke mit riesigen Oberflächen. Da bedingt durch den Aufbau das gesamte Material nur aus Poren besteht, gibt es weniger nicht zur Oberfläche beitragendes Bulkvolumen, sodass die Oberflächen sogar so groß werden können, dass sie andere bekannte, poröse Materialien wie Zeolithe oder Aktivkohle bei Weitem übertreffen.<sup>[232,233]</sup> Gleichzeitig zeichnen sie sich häufig durch hohe thermische Stabilität aus.<sup>[234]</sup>

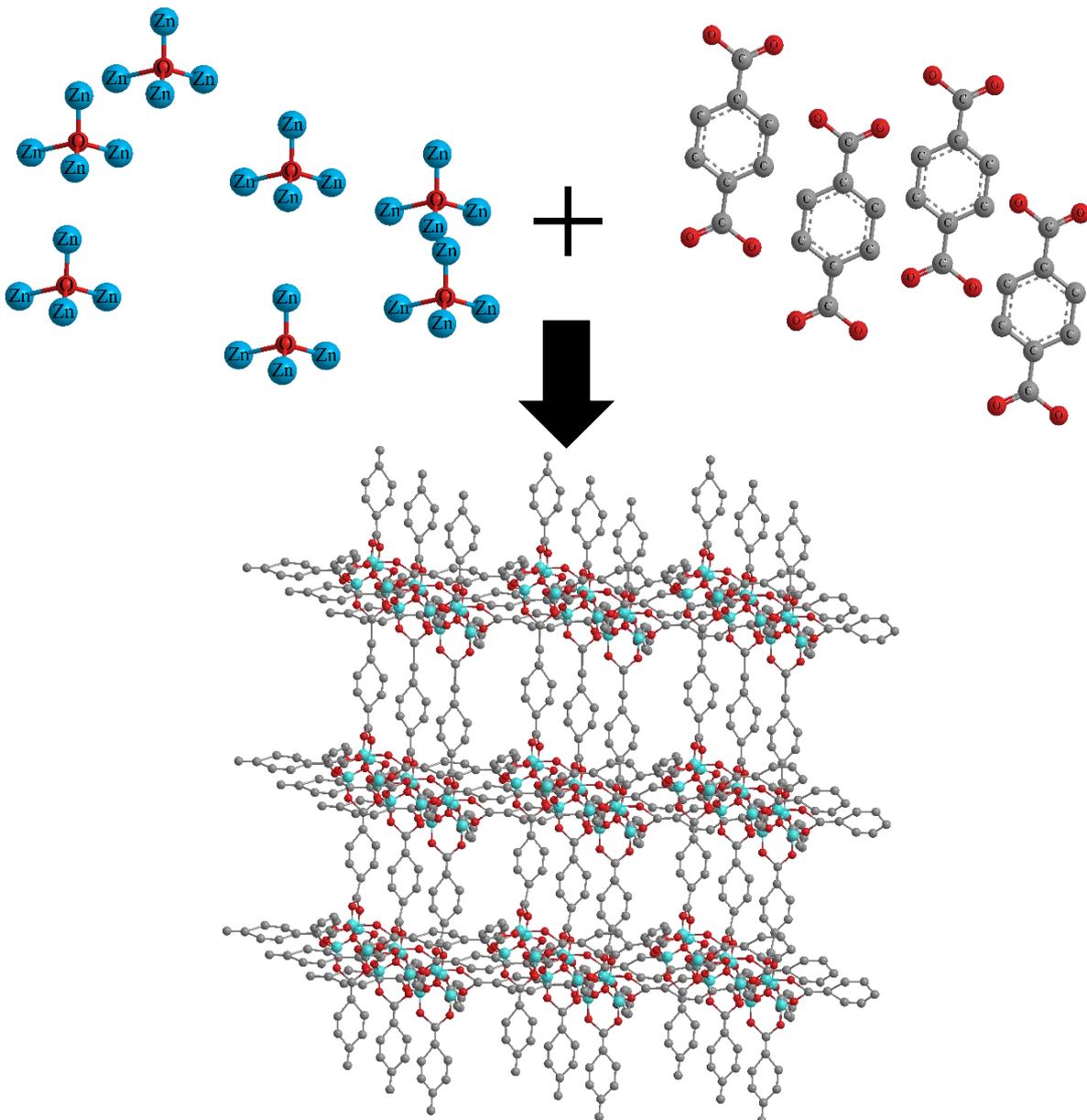


Abbildung 103: Schematische Darstellung der Synthese von Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs), aufgebaut aus zentralen Metallionen oder -clustern und organischen Linkern<sup>[230]</sup> am Beispiel von MOF-5.<sup>[235]</sup> Zn<sub>4</sub>O-Clustern werden über Terephthalsäure verknüpft, wodurch es zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks kommt.

---

Durch den modularen Aufbau der Koordinationspolymere ist es möglich, variabel eine große Anzahl an Verbindungen zu synthetisieren und für verschiedenste Anwendungen gezielt zu designen. So ist es beispielsweise möglich, die Porengröße durch die Größe des verwendeten Linkers direkt zu beeinflussen. Begrenzt wird die Größe der Linkermoleküle durch eintretende Interpenetration der gebildeten Netzwerke, wodurch ein Einbruch der Oberfläche verursacht wird.<sup>[236]</sup> Neben der Länge des Linkers sind für die finale Struktur des Netzwerkes auch die Bindungswinkel von Bedeutung. Auf der Seite des anorganischen Verknüpfungspunktes ist ein Einfluss durch die bevorzugte Geometrie des Metallzentrums gegeben.<sup>[237]</sup> Die primäre Anforderung an einen möglichen organischen Linker besteht dabei darin, dass er mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen muss, um die Weiterverknüpfung zur Bildung eines Netzwerkes zu ermöglichen. Am weitesten verbreitet ist die Verwendung von Arylpolycarbonsäuren<sup>[230]</sup>, es sind aber auch zahlreiche weitere Verbindungen mit alternativen Anknüpfungspunkten wie Sulfon-<sup>[238–240]</sup> oder auch Phosphonsäuren<sup>[241–243]</sup> bekannt. Die Synthese von MOFs ist oft unkompliziert und läuft über solvo-, oft hydrothermale Prozesse ab.<sup>[230,237]</sup> Mit Reaktionstemperatur, pH-Wert und Konzentration der verwendeten Edukte lassen sich dabei verschiedenste Bedingungen variieren und optimieren. Primäre Einschränkung ist, die Bedingungen so zu wählen, dass der Linker stabil bleibt. Die Natur der lösungsbasierten Synthese bringt mit sich, dass nach der Bildung des Netzwerkes und Isolierung des Produktes Lösemittelmoleküle in den Poren vorhanden sind, welche vor einer Anwendung, beispielsweise durch Ausheizen im Vakuum, entfernt werden müssen. Da die dabei entfernten Fremdstoffe oft eine stabilisierende Wirkung haben, ergibt sich an den Linker als weitere Anforderung, dass er sehr stabil sein und für die Bildung eines starren Netzwerkes sorgen sollte, damit es zu keinem Zusammenbruch der Struktur kommt. Aus diesem Grund werden oft aromatische Verbindungen als verbrückende Moleküle eingesetzt.<sup>[230,244]</sup>

Mit der Wahl des Linkers sowie des anorganischen Metallzentrums sind die Eigenschaften von MOFs bereits in einem weiten Rahmen flexibel designbar. Eine Erweiterung dieser Variabilität stellt die Möglichkeit der postsynthetischen Modifizierung dar. Grundvoraussetzung dafür ist die hohe chemische Stabilität der MOFs, welche es ermöglicht, sie weiteren chemischen Reaktionen auszusetzen.<sup>[234]</sup> Dadurch können beispielsweise Wechselwirkungen mit bestimmten, gewünschten Gastmolekülen verstärkt oder mit anderen verringert werden, um zu einer höheren Selektivität oder auch gestärkten katalytischen Eigenschaften zu gelangen.<sup>[245]</sup> Über den Modifikationsgrad, also den Anteil an Molekülbrücken, die eine funktionelle Gruppe tragen, welcher leicht über die Menge an zugegebenen Edukten steuerbar ist, können die Eigenschaften nicht nur qualitativ sondern auch in ihrem Ausmaß quantitativ relativ genau eingestellt werden. Je nach Beschaffenheit des Linkers steht dabei in Bezug auf die Reaktionsmechanismen nahezu die gesamte Bandbreite an bekannten organischen Reaktionen zur Verfügung.<sup>[246–255]</sup> Als offensichtlicher Ansatzpunkt bieten sich dafür die häufig vorhandenen aromatischen Bestandteile an. Dies konnte exemplarisch am Beispiel des Cr-MIL-101 gezeigt werden.<sup>[256]</sup> Durch elektrophile Aromatensubstitution am Terephthalatliganden ist es möglich, unter Verwendung von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure eine Nitrierung durchzuführen. Die eingeführten Nitrogruppen im entstandenen Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> können wiederum weiter modifiziert werden, indem in einer Reaktion mit SnCl<sub>2</sub> als Reduktionsmittel NH<sub>2</sub>-Gruppen gebildet werden. Diese Aminogruppen stellen einen Ansatzpunkt für vielfältige weitere Reaktionen dar. *Bernt et al* konnten beispielsweise die Reaktion der funktionellen NH<sub>2</sub>-Gruppen mit Ethylisocyanat zu Harnstoff nachweisen, welcher immer noch als funktionelle Gruppe am aromatischen Linker gebunden ist.<sup>[256]</sup> Dieser Ausschnitt verdeutlicht die weitreichenden Möglichkeiten der postsynthetischen Linkermodifizierung. Daneben sind auch Modifizierungen am anorganischen

---

Knotenpunkt möglich. Beim auf Kupfer basierenden HKUST-1 gibt es neben verbrückenden Benzoldicarbonsäureliganden auch axiale Wasserliganden, welche sich durch Behandlung mit Pyridin problemlos substituieren lassen.<sup>[257]</sup> Zusätzlich sind auch Dotierungen denkbar.<sup>[258-263]</sup>

Damit zeigt sich, dass MOFs eine vielfältige Verbindungsklasse darstellen und somit großes Potential für eine ganze Reihe von Applikationen mitbringen. Aufgrund des großen Porenvolumens sind dabei vor allem Anwendungen im Bereich der Gasspeicherung interessant, zum Beispiel bei der Aufnahme von Wasserstoff<sup>[232,235,263,264]</sup> und Methan<sup>[265,266]</sup>. Durch selektive Adsorption sind auch Gasreinigung und -trennung denkbar.<sup>[267-270]</sup> Des Weiteren können die Poren als eine Art molekulare Nanoreaktoren für katalytische Anwendungen fungieren.<sup>[231,271-277]</sup> Eine einfache Methode ist die Direktsynthese des MOFs in Anwesenheit des Substrates, sodass dieses als Kristallisationskeim wirkt und sich das Netzwerk direkt auf der Oberfläche bildet.<sup>[278-282]</sup> So konnte beispielsweise die Entstehung eines ZIF-8 Films auf Graphenoxidpartikeln durch Zugabe der benötigten Eduktlösungen (Zinknitrat und 2-Methylimidazol) zu einer Graphenoxiddispersion nachgewiesen werden.<sup>[218,283]</sup> Bei diesem Verfahren ist es jedoch sehr herausfordernd, die homogene Schichtbildung zu kontrollieren und das Auftreten einer Nebenfällung zu verhindern. Eine vielversprechende Alternative besteht darin, die Metallquelle bereits als Substrat vorzulegen und mit dem Liganden, entweder in flüssigem<sup>[284-288]</sup> oder gasförmigem<sup>[289-291]</sup> Reaktionsmedium zu behandeln. Dadurch kommt es zu Interaktionen beider Reaktanden am gewünschten Ort und der MOF wächst idealerweise direkt an der Oberfläche. Als mögliche Metallquellen können dabei auch Metall(hydr)oxide in Betracht gezogen werden<sup>[219-229]</sup>.

Auch die mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Prozess erzeugten Pigmentbeschichtungen könnten somit in MOF-Filme transformierbar sein. Damit bestünde die Möglichkeit, mit einem einfachen, umweltfreundlichen Verfahren direkt nicht nur farbige Interferenzschichten zu erzeugen, sondern diese auch als Grundlage für die Synthese funktionaler und hochporöser Netzwerke direkt auf Aluminiumsubstraten zu nutzen. Im Folgenden wird dieser Ansatz anhand der Transformation des ausgehend von CuUN erhaltenen CuO zu HKUST-1 sowie des durch thermische Degradation von ZnUN erhaltenen ZnO zu ZIF-8 untersucht.

### 2.7.2. Transformation des ausgehend von CuUN gefällten CuO zu HKUST-1

Der MOF HKUST-1 wurde zum ersten Mal im Jahr 1999 veröffentlicht.<sup>[257]</sup> Die anorganischen Knotenpunkte dieser Verbindung bilden Dikupfer-tetracarboxylatcluster, welche über 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (BTC) verknüpft sind (Abbildung 104). Axial zu den organischen Verbindungen werden die Koordinationssphären mit Wasserliganden aufgefüllt.

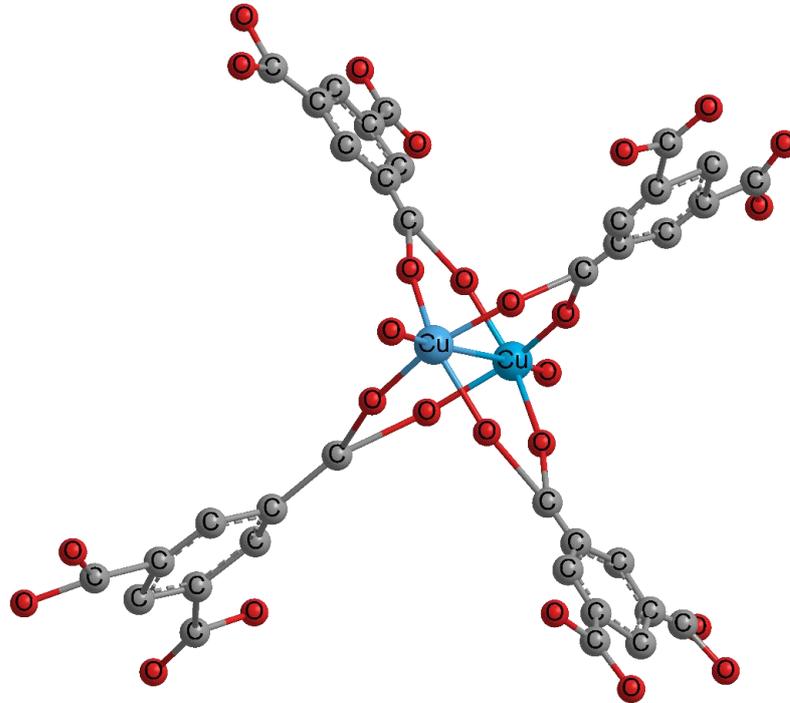


Abbildung 104: Schematische Darstellung eines Ausschnitts einer Struktureinheit von HKUST-1; die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Zentrale Dikupfercluster sind dabei von vier Benzoltricarbonsäureliganden umgeben, sodass sich eine „Schaufelrad“-Struktur ergibt. Jede der Carboxylatfunktionen ist wieder mit anderen anorganischen Knotenpunkten verknüpft. Axial zu den verbrückenden Liganden ist die Koordinationssphäre der Kupferatome mit Wasserliganden aufgefüllt.<sup>[257]</sup>

Mit einer BET-Oberfläche von ca.  $1150 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[222]</sup> ist HKUST-1 ein potentieller Kandidat für verschiedene Anwendungen wie Gasspeicherung und Katalyse.<sup>[276,292]</sup> Ein in den letzten Jahren aufgekommener Syntheseweg ist die direkte Umsetzung von Kupfer(hydr)oxid mit Trimesinsäure.<sup>[222,224,293,294]</sup> Des Weiteren konnte bei Versuchen ausgehend von TetraamminkupfERNITrat gezeigt werden, dass die Makrostruktur eines Precursors bei der Umwandlung zum HKUST-1 durch Behandeln mit 1,3,5-Tricarbonsäure erhalten bleiben kann.<sup>[295]</sup> Zur Untersuchung, wie sich das aus CuUN durch thermische Zersetzung in Methoxypropanol und anschließende Behandlung in Diphenylether erhaltene Kupferoxid als Vorläufer verhält, wird im Folgenden zunächst die Charakterisierung des reinen erhaltenen Präzipitats gezeigt, ehe die Evaluierung der Umwandlung der auf Aluminiumpigmenten gefällten Schichten vorgenommen wird (Abbildung 105). Die Reinheit des somit eingesetzten CuO beträgt 88 % (vgl. Kapitel 2.2.2), sodass die phasenreine Synthese von HKUST-1 bei diesen orientierenden Untersuchungen nicht zu erwarten ist.

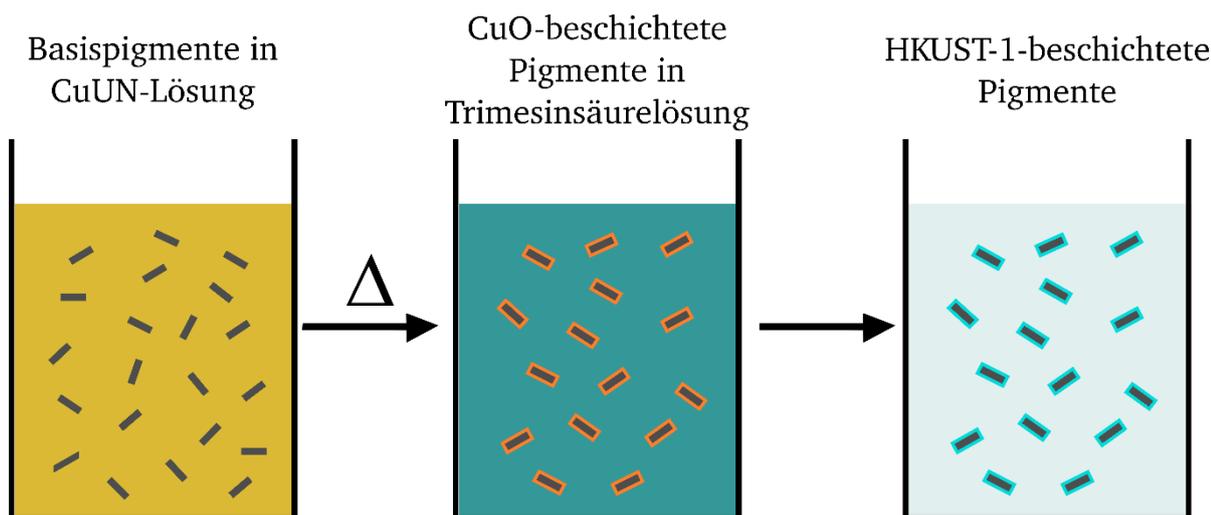
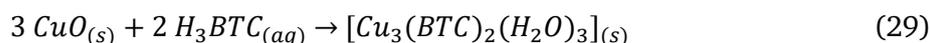


Abbildung 105: Schematische Darstellung zur Erzeugung funktionaler HKUST-1-Filme auf Aluminiumsubstraten. Zunächst werden die Basispigmente in einer Tetrakis(urea)kupfer(II)nitratlösung dispergiert und thermisch behandelt, um eine Oxidschicht zu fällen. Im Anschluss werden die erhaltenen Pigmente in eine Trimesinsäurelösung überführt, wodurch es zur Umwandlung des gefällten CuO in HKUST-1 kommt.

Abbildung 106 zeigt ein Infrarotspektrum des synthetisierten HKUST-1, welches durch Rühren des durch thermische Degradation von CuUN erhaltenen CuO in einer trimesinsäurehaltigen ( $H_3BTC$ ) Lösung erhalten wurde (Gleichung 29).



Banden bei  $3367\text{ cm}^{-1}$  (v, OH),  $1707\text{ cm}^{-1}$  (v, -COO),  $1652\text{ cm}^{-1}$  (v, -COO),  $1552\text{ cm}^{-1}$  (v, -COO),  $1446\text{ cm}^{-1}$  (v, -COO),  $1369\text{ cm}^{-1}$  (v, -COO),  $1114\text{ cm}^{-1}$  (v, CO),  $1041\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , Ring),  $934\text{ cm}^{-1}$  (v, C-CO<sub>2</sub>),  $866\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , Ring),  $762\text{ cm}^{-1}$  (v, C-CO<sub>2</sub>) und  $723\text{ cm}^{-1}$  (v, CuO) sind typisch für HKUST-1.<sup>[20,190,294,295]</sup> Ebenso verhält es sich mit dem gemessenen Röntgendiffraktogramm, welches eine gute Übereinstimmung mit dem aus der Literatur bekannten zeigt (Abbildung 107a). Reflexe, welche auf nicht umgesetztes Kupferoxid hindeuten würden, sind nicht zu beobachten. Die mittels thermogravimetrischer Messung bestimmte keramische Ausbeute beträgt 46.6 % (Abbildung 107b), was eine größere Abweichung von dem berechneten Wert von 39.5 % darstellt. Dieser Hinweis auf Verunreinigungen ist jedoch nicht überraschend, da auch das als Edukt verwendete Kupferoxid noch einen Anteil an organischen Fremdstoffen von 12 % hatte (vgl. Kapitel 2.2.2, Abbildung 41). Die Zersetzung findet jedoch größtenteils in einem Schritt bei ca.  $300\text{ }^\circ\text{C}$  statt, was eine thermische Stabilität im Bereich der Literatur und damit weiter die Bildung von HKUST-1 bestätigt.<sup>[293]</sup> Die gemessene BET-Oberfläche beträgt  $1484.8\text{ m}^2$  (Anhang 10) und liegt damit im mittleren Bereich der bisher berichteten aus Kupfer(hydr)oxid erhaltenen HKUST-1-Porositäten ( $1021\text{-}1750\text{ m}^2/\text{g}$ ).<sup>[222,293-295]</sup> In der Literatur wurden verschiedene Edukte, teilweise auf verschiedenen Wegen selbst synthetisiert, sowie für die MOF-Synthese unterschiedliche Reaktionsbedingungen in Bezug auf beispielsweise Dauer und Lösemittel verwendet. Daraus ergibt sich durch verschiedene in Poren befindliche Verunreinigungen oder auch strukturelle Defekte die große Bandbreite an beobachteten Porositäten. Die Synthese von HKUST-1 ausgehend von dem aus CuUN erhaltenen Kupferoxid kann somit alles in allem als erfolgreich angesehen werden, weshalb im Folgenden die Übertragung des Verfahrens auf die mit CuO beschichteten Aluminiumpigmente untersucht werden kann.

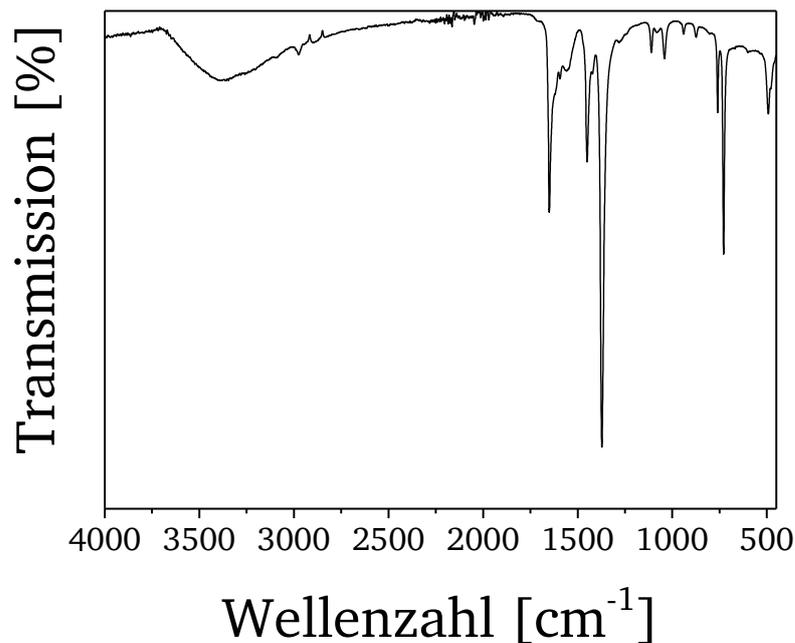


Abbildung 106: Infrarotspektrum des ausgehend von CuUN erhaltenen Kupferoxids nach Behandlung mit Trimesinsäure.

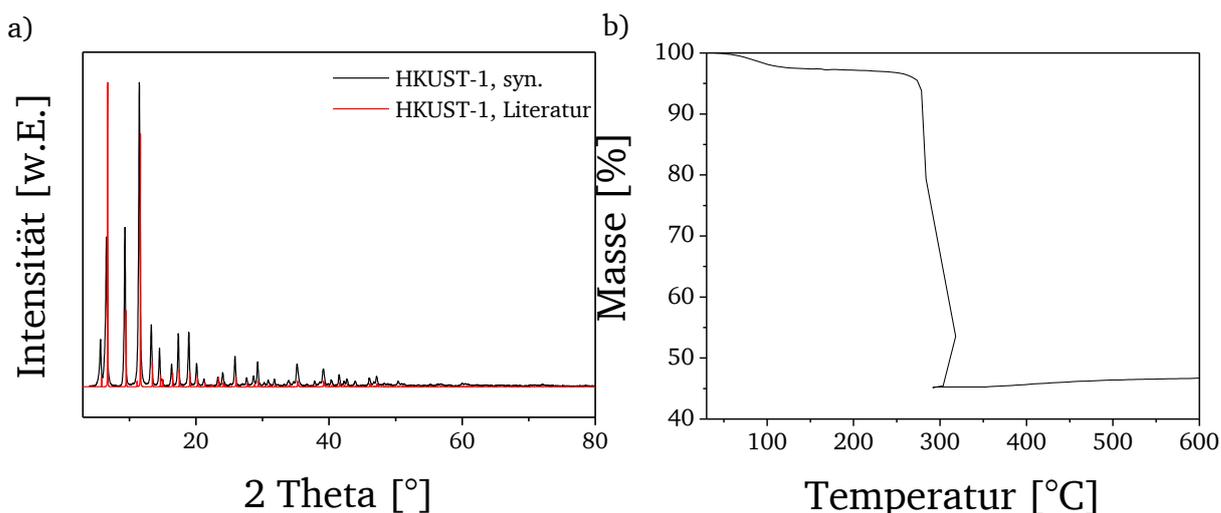


Abbildung 107: Röntgendiffraktogramm (a) des ausgehend von CuUN erhaltenen Kupferoxids nach Behandlung mit Trimesinsäure (schwarz) im Vergleich mit dem erwarteten Literaturspektrum von HKUST-1 (rot; CCDC Nr. 112954) sowie thermogravimetrische Messung (b) des isolierten Produktes.

#### Umwandlung der ausgehend von CuUN erzeugten CuO-Filme in HKUST-1-Beschichtungen

Die Untersuchung der mit Kupferoxid beschichteten Pigmente nach Behandlung mit 1,3,5-Tribenzolsäure kann mittels Röntgendiffraktometrie vorgenommen werden (Abbildung 108). Die für HKUST-1 erwarteten Reflexe können darin identifiziert werden, auch wenn die Intensität aufgrund der nur geringen Schichtdicke sehr gering ist. Deutlich intensiver sind die mit den Aluminiumsubstraten assoziierbaren Reflexe. Anzeichen von nicht umgesetztem Edukt sind nicht zu beobachten, ein breiter Reflex bei  $27.4^\circ$   $2\theta$  deutet dennoch auf eine entstandene Fremdphase hin. Da diese Verunreinigung im gemessenen Diffraktogramm des ohne Aluminiumpigmente erhaltenen HKUST-1 nicht beobachtet wurde (Abbildung 107a), muss ihr Ursprung auf die Aluminiumsubstrate zurückführbar sein. Am wahrscheinlichsten wäre bei der Behandlung mit 1,3,5-Benzoltricarbonsäure die Bildung von Aluminiumhydroxid oder einem aus Aluminium und Trimesinsäure aufgebauten MOF (MIL-96, MIL-110). Die Diffraktogramme

dieser bekannten Verbindungen stimmen jedoch nicht mit den Beobachtungen überein.<sup>[296,297]</sup> Ein Infrarotspektrum ist zur Aufklärung ebenfalls nicht geeignet, da die Intensität der gemessenen Banden aufgrund der zu geringen Schichtstärke nicht eindeutig ist, sodass die Verunreinigung an dieser Stelle nicht ohne weiteres aufzuklären ist. Die grundsätzlich erfolgreiche Bildung von HKUST-1 kann jedoch bestätigt werden.

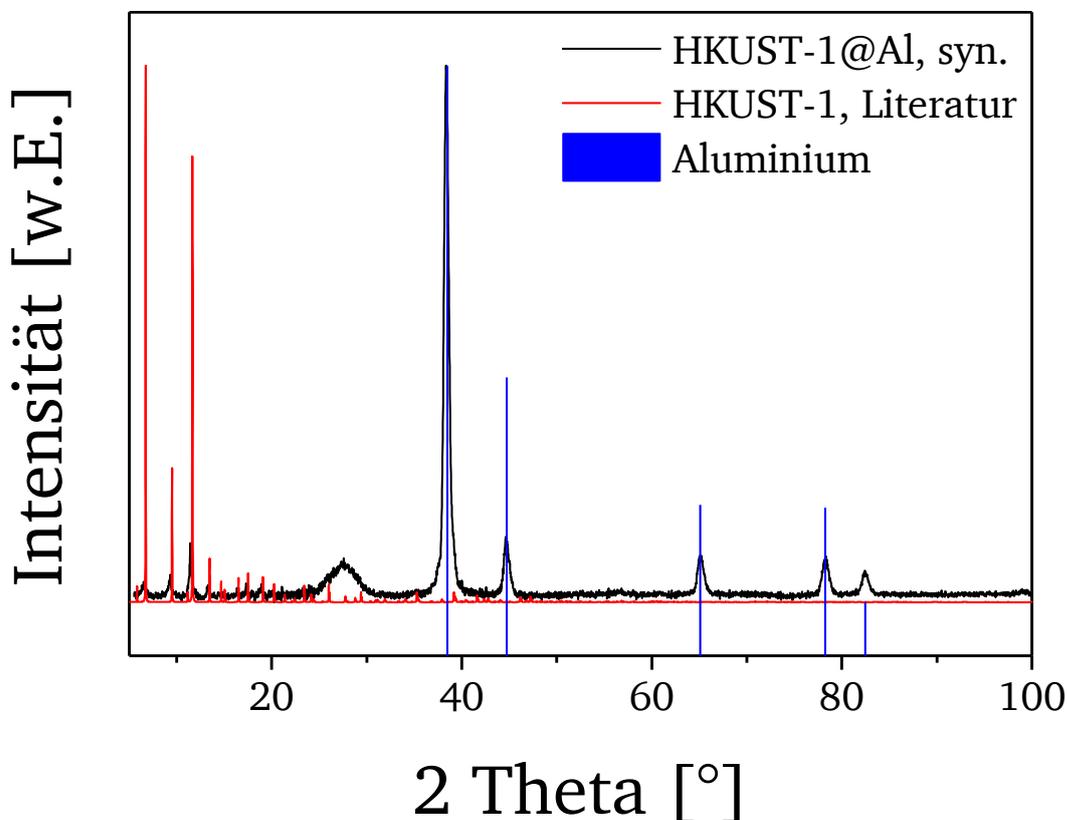


Abbildung 108: Röntgendiffraktogramm der ausgehend von CuUN erhaltenen mit Kupferoxid beschichteten Aluminiumpigmente nach Behandlung mit Trimesinsäure (schwarz) im Vergleich mit dem erwarteten Literaturspektrum von HKUST-1 (rot; CCDC Nr. 112954) und Aluminium (blau; JCPDS Nr. 04-0787).

Zur morphologischen Untersuchung der erhaltenen HKUST-1-beschichteten Pigmente werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen herangezogen (Abbildung 109). Die Oberflächenhomogenität der Pigmente nimmt nach Behandlung mit Trimesinsäure ab. Statt einer durchgehenden Schicht besteht diese aus zahlreichen nanometerskaligen Kristalliten. Diese sind gleichmäßig auf den Substraten verteilt, sodass man grundsätzlich von einer erfolgreichen Belegung der Aluminiumkerne mit dem gewünschten MOF sprechen kann. Eine Zunahme mehrere Mikrometer großer Nebenpartikel kann nicht beobachtet werden. Die erfolgreiche Umwandlung des Films von einem Oxid zu einem MOF-Netzwerk kann mittels Sorptionsmessung weiter bestätigt werden. Vor der Behandlung mit 1,3,5-Benzoltricarbonsäure beträgt die gemessene BET-Oberfläche  $31.68 \text{ m}^2/\text{g}$  (Anhang 11), welche danach auf  $132.53 \text{ m}^2/\text{g}$  ansteigt (Anhang 12). Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung, welche in der Literatur bereits für gebildete HKUST-1-Filme auf Graphenoxid beschrieben wurde ( $146 \text{ m}^2/\text{g}$ ).<sup>[224]</sup> Die erfolgreiche Umwandlung des Kupferoxidfilmes in ein hochporöses und funktionales MOF-Netzwerk auf der Pigmentoberfläche kann damit nachgewiesen werden.

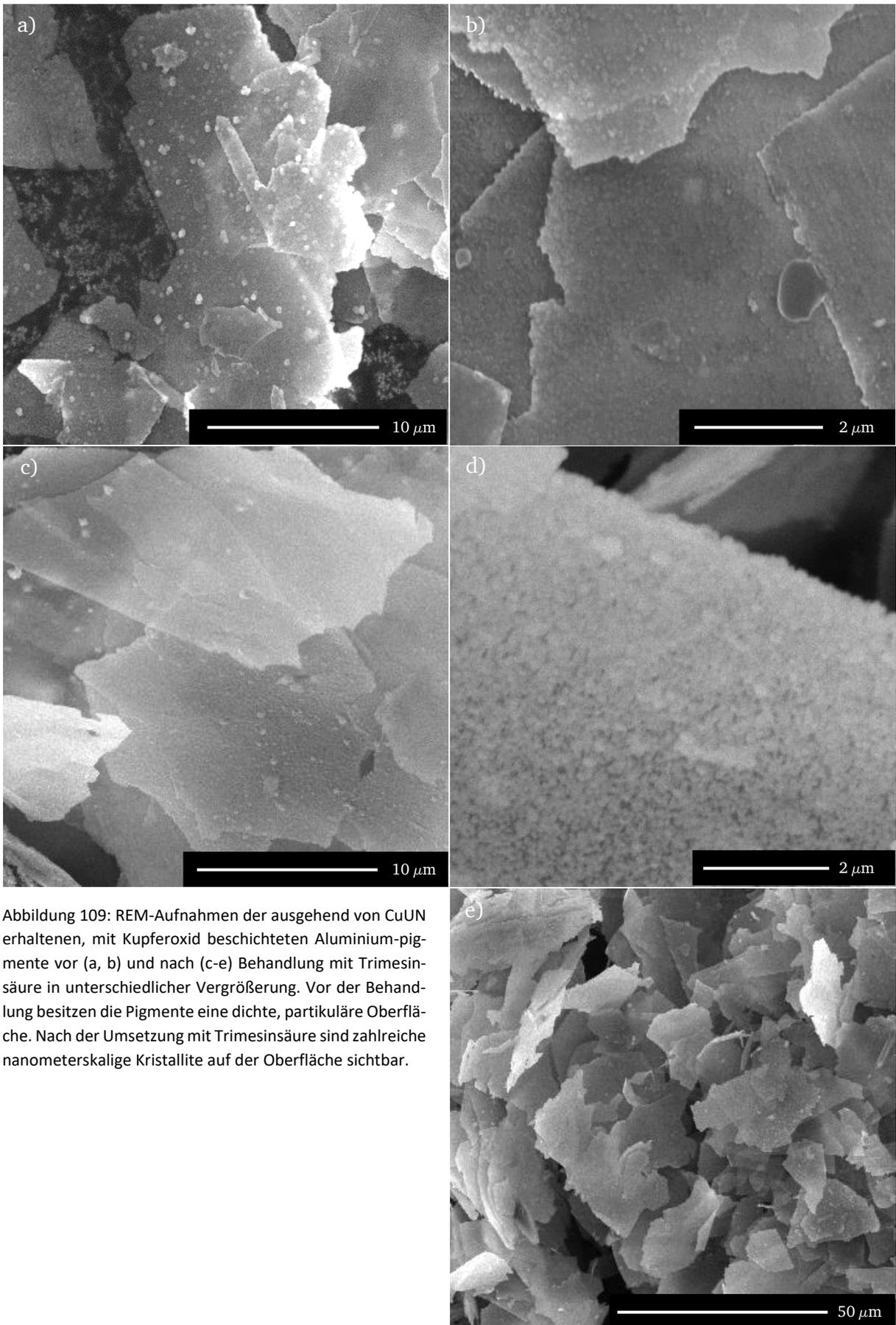


Abbildung 109: REM-Aufnahmen der ausgehend von CuUN erhaltenen, mit Kupferoxid beschichteten Aluminium-pigmente vor (a, b) und nach (c-e) Behandlung mit Trimesinsäure in unterschiedlicher Vergrößerung. Vor der Behandlung besitzen die Pigmente eine dichte, partikuläre Oberfläche. Nach der Umsetzung mit Trimesinsäure sind zahlreiche nanometerskalige Kristallite auf der Oberfläche sichtbar.

### 2.7.3. Transformation des ausgehend von ZnUN gefällten ZnO zu ZIF-8

Die Verknüpfungspunkte von ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework) bestehen aus  $\text{ZnN}_4$ -Tetraedern, welche über Methylimidazolliganden verbrückt sind, sodass es zur Bildung einer Zeolith-artigen Struktur kommt, welche direkt vom Sodalith abgeleitet werden kann (Abbildung 110).<sup>[298]</sup>

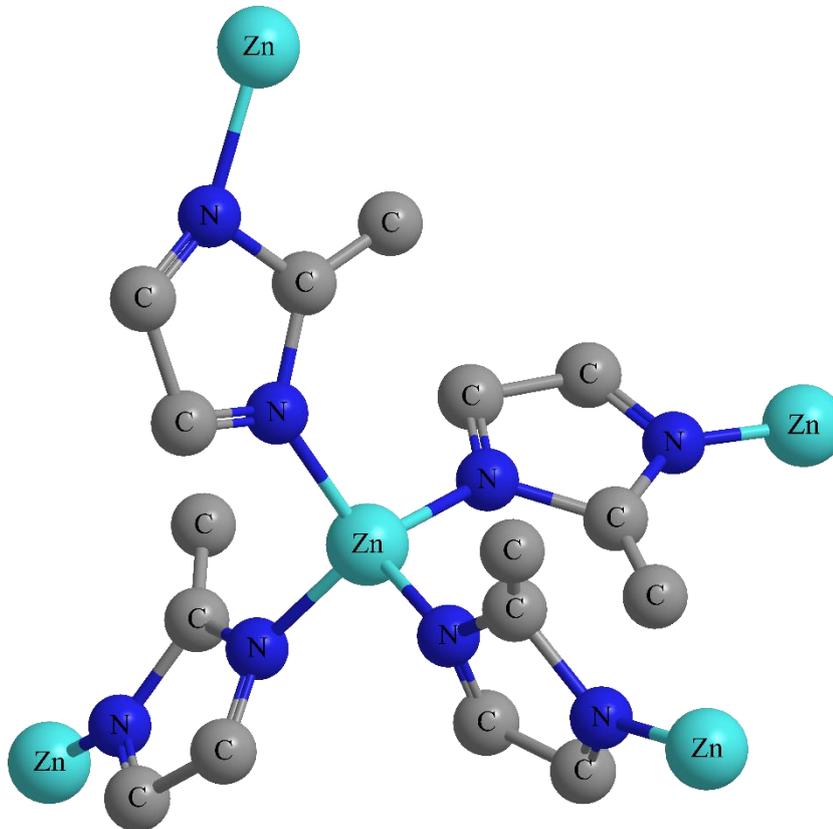


Abbildung 110: : Schematische Darstellung eines Ausschnitts einer Struktureinheit von ZIF-8; die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die zentralen Zinkatome werden über Methylimidazolliganden verknüpft. Jedes Zinkatom ist dabei von einer tetraedrischen Koordinationssphäre umgeben. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer Zeolith-artigen Struktur.<sup>[298]</sup>

Mit einer BET-Oberfläche von ca.  $1200\text{-}1700\text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[221,299,300]</sup> ist die Verbindung für vielfältige Anwendungen, insbesondere in der Gastrennung, Katalyse oder auch Sensorik, interessant.<sup>[234,301-307]</sup> Wie auch zuvor beim HKUST-1 beschrieben, konnte auch die Bildung von ZIF-8 ausgehend vom entsprechenden Oxid unter Erhalt der Makrostruktur bereits nachgewiesen werden.<sup>[221,227,299,308-310]</sup> Einen Ansatzpunkt stellt die Umsetzung des Oxides mit geschmolzenem 2-Methylimidazol dar (Abbildung 111).<sup>[310]</sup> Dementsprechend stellt diese Verbindung ebenfalls einen vielversprechenden Kandidaten für die Untersuchung der Umwandlung der aus ZnUN erhaltenen Zinkoxid- in ZIF-8-Filme auf Aluminiumsubstraten dar. Da dieses eingesetzte ZnO eine Reinheit von 79 % aufweist (vgl. Kapitel 2.2.4), ist die phasenreine Synthese von ZIF-8 bei diesen explorativen Untersuchungen nicht zu erwarten.

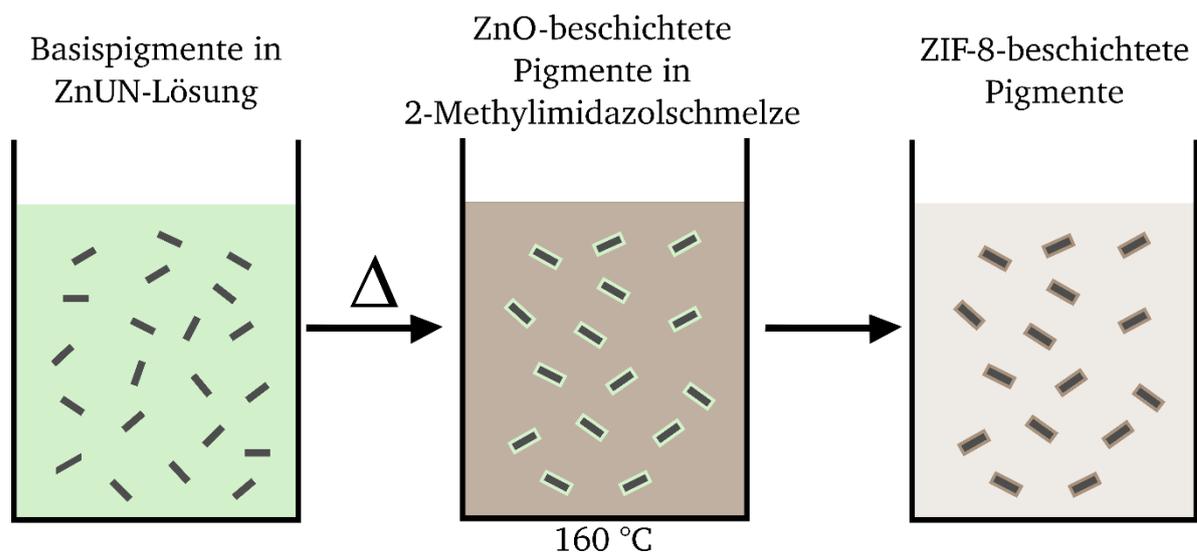
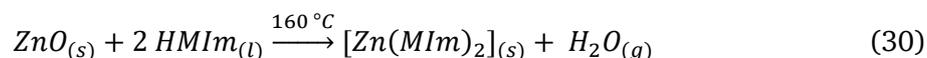


Abbildung 111: Schematische Darstellung zur Erzeugung funktionaler ZIF-8-Filme auf Aluminiumsubstraten. Zunächst werden die Basispigmente in einer Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitratlösung dispergiert und thermisch behandelt, um eine Oxidschicht zu fällen. Im Anschluss werden die erhaltenen Pigmente bei 160 °C in eine 2-Methylimidazolschmelze überführt, wodurch es zur Umwandlung des gefällten ZnO in ZIF-8 kommt.

Vor der Umsetzung der beschichteten Pigmente wird an dieser Stelle zunächst das reine, ausgehend von thermischer Degradation von ZnUN erhaltene Zinkoxid ohne Aluminiumsubstrat betrachtet, um die prinzipielle Machbarkeit der Umwandlung zu untersuchen. ZIF-8 soll durch Behandlung des Zinkoxides mit geschmolzenem Methylimidazol (HMI<sub>m</sub>) erhalten werden (Gleichung 30).



Der isolierte Feststoff kann mittels Infrarotspektroskopie charakterisiert werden (Abbildung 112). Die detektierten Banden bei 3130 cm<sup>-1</sup> (v, NH), 2928 cm<sup>-1</sup> (v, CH), 1664 cm<sup>-1</sup> (v, CN), 1587 cm<sup>-1</sup> (v, CN), 1453 cm<sup>-1</sup> (v, CN), 1428 cm<sup>-1</sup> (δ, Ring; v, CN), 1376 cm<sup>-1</sup> (δ, CH), 1315 cm<sup>-1</sup> (v, CH), 1183 cm<sup>-1</sup> (δ, Ring), 1149 cm<sup>-1</sup> (v, CN; δ, Ring), 989 cm<sup>-1</sup> (δ, Ring), 946 cm<sup>-1</sup> (δ, CH), 762 cm<sup>-1</sup> (δ, Ring) und 689 cm<sup>-1</sup> (δ, Ring) sind typisch für ZIF-8 und deuten auf eine erfolgreiche Synthese hin.<sup>[20,190,219,221,311,312]</sup> Selbiges gilt für das gemessene Röntgendiffraktogramm, welches die Detektion von phasenreinem ZIF-8 erlaubt (Abbildung 113a). Die thermogravimetrische Messung (Abbildung 113b) zeigt eine langsam beginnende Degradation ab 125 °C, welche bis 333 °C ein Ausmaß von 3.2 % annimmt. An dieser Stelle gibt es einen spontanen Masseverlust von 44.6 % bis 411 °C, daraufhin wieder einen langsamen Abfall um 3.5 % bis 488.8 °C, bevor die finale Zersetzung mit einer Abnahme der Probenmasse um weitere 11 % bei 568 °C abgeschlossen ist. Die keramische Ausbeute beträgt 37.7 % und liegt damit im Bereich des berechneten Wertes von 35.8 %. In Anbetracht der Tatsache, dass der Anteil an organischen Verunreinigungen bei dem eingesetzten, aus ZnUN erhaltenen Zinkoxid noch 21 % betrug, kann die Reinheit somit als vergleichsweise hoch angesehen werden. Über die genaue Art der Fremdstoffe kann an dieser Stelle keine Aussage gemacht werden, da sowohl im IR-Spektrum als auch im Röntgendiffraktogramm keine Hinweise auf Verunreinigungen zu beobachten sind. Am wahrscheinlichsten handelt es sich um Reste aus der thermischen Umsetzung des aus ZnUN erhaltenen Ausgangsstoffes. Möglich ist auch, dass einige Defekte in der Struktur durch die ursprünglich vorhandenen organischen Verunreinigungen vorhanden sind, welche bei der Netzwerkbildung störend wirkten. Die gemessene BET-Oberfläche liegt mit 1624.5 m<sup>2</sup>/g (Anhang 13) im oberen Literatur-bekanntem Bereich<sup>[221,299,300]</sup>, sodass bei Betrachtung aller

durchgeführten Analysen trotz gewisser Verunreinigungen auf die erfolgreiche Bildung von ZIF-8 aus durch lösungsbasierte thermische Degradation von ZnUN erhaltenem Zinkoxid geschlossen werden kann.

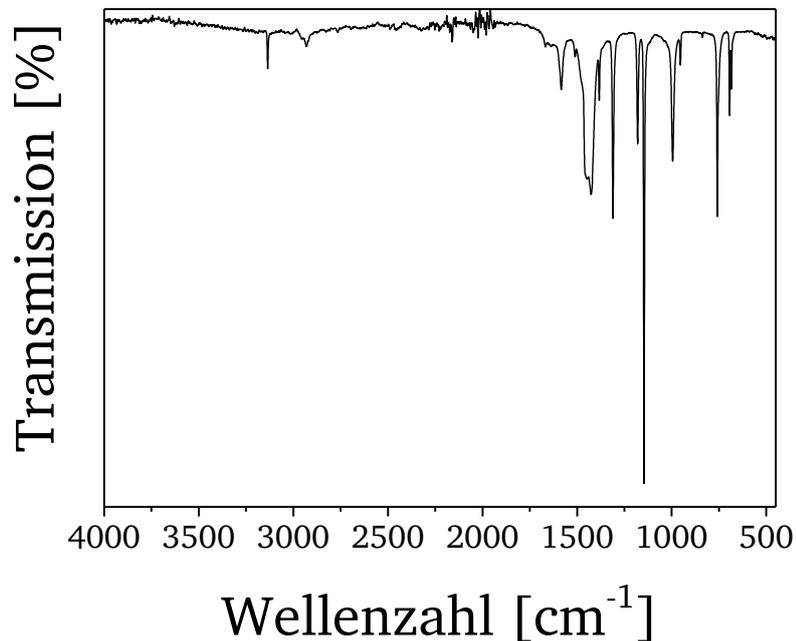


Abbildung 112: Infrarotspektrum des ausgehend von ZnUN erhaltenen Zinkoxids nach Behandlung mit 2-Methylimidazol.

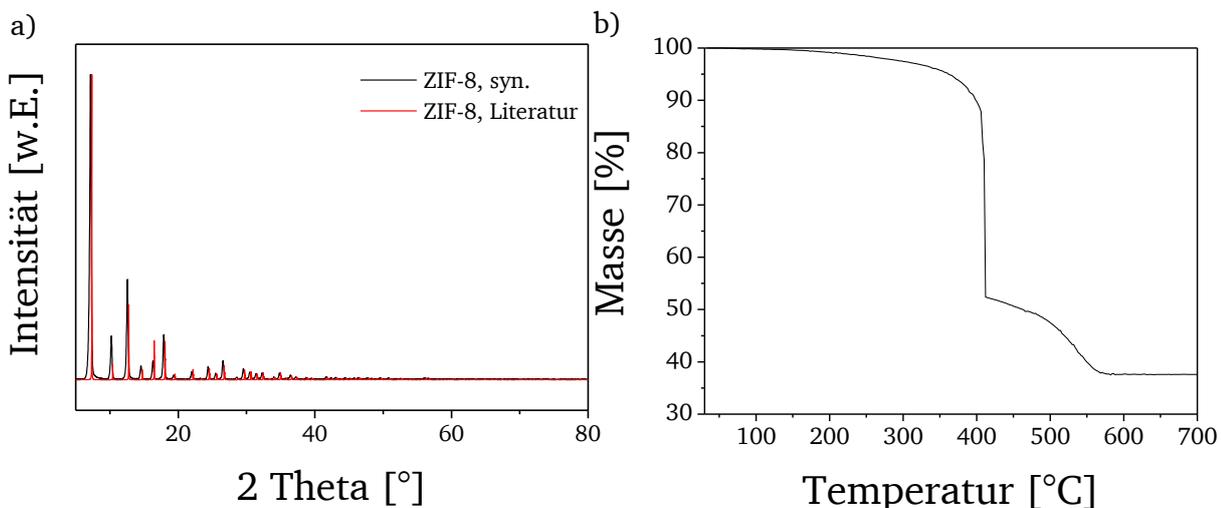


Abbildung 113: Röntgendiffraktogramm (a) des ausgehend von ZnUN erhaltenen Zinkoxids nach Behandlung mit 2-Methylimidazol (schwarz) erhaltenen Produktes im Vergleich mit dem erwarteten Literaturspektrum von ZIF-8 (rot; CCDC Nr. 864309) sowie thermogravimetrische Messung des isolierten Feststoffes (b).

Nach dem Nachweis der erfolgreichen Synthese von ZIF-8 ausgehend von aus ZnUN erhaltenem Zinkoxid wird im Folgenden die Umsetzung der entsprechend mit ZnO beschichteten Aluminiumpigmente durch Reaktion mit geschmolzenem 2-Methylimidazol untersucht. Sowohl im Infrarotspektrum als auch im Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Produkte sind keine Unterschiede im Vergleich zur substratfreien Umsetzung zu beobachten (Abbildung 114). Im Röntgendiffraktogramm sind lediglich die erwarteten Reflexe des Aluminiums, hervorgerufen durch die verwendeten Substrate, identifizierbar. Damit gibt es, anders als bei der zuvor betrachteten Umsetzung von Kupferoxid zu HKUST-1 in einem Lösemittel, keinen Hinweis auf eine durch das Aluminiumsubstrat hervorgerufene Nebenreaktion. Der entscheidende Unterschied ist

dabei vermutlich die Wahl des Linkers, da keine Verbindung aus Aluminium und 2-Methylimidazol bekannt ist, wohl aber MOFs, in denen Aluminiumcluster über Trimesinsäureliganden verknüpft sind, wie z.B. MIL-96 und MIL-110.<sup>[297]</sup>

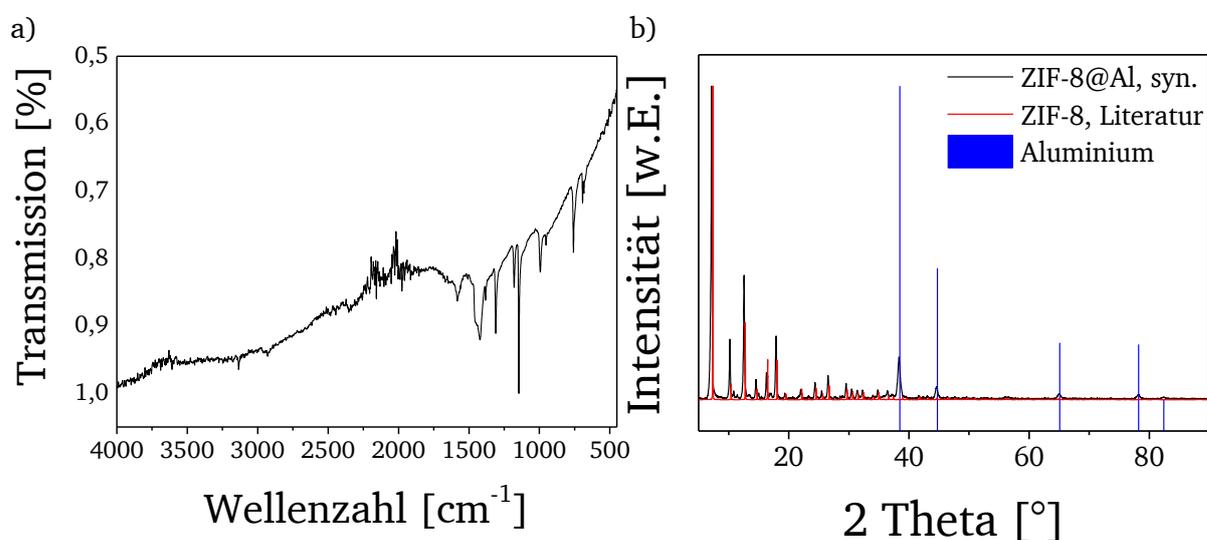


Abbildung 114: Infrarotspektrum (a) und Röntgendiffraktogramm (b) der ausgehend von ZnUN erhaltenen, mit Zinkoxid beschichteten Aluminiumpigmente nach Behandlung mit 2-Methylimidazol (schwarz) im Vergleich mit dem erwarteten Literaturspektrum von ZIF-8 (rot; CCDC Nr. 864309) und Aluminium (blau; JCPDS Nr. 04-0787).

Die BET-Oberfläche der mit ZIF-8 beschichteten Pigmente ist mit 736.2 m<sup>2</sup>/g (Anhang 14) deutlich größer als die theoretisch aus der Substratgeometrie berechnete vor der Beschichtung (33 m<sup>2</sup>/g), womit weiter die erfolgreiche Bildung eines hochporösen Netzwerkes bestätigt werden kann. Zur Untersuchung der Qualität des idealerweise entstandenen MOF-Films dienen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 115). Die Homogenität der mit Zinkoxid beschichteten Pigmente war bereits vor der Behandlung mit 2-Methylimidazol nicht optimal, wie an der teilweise mikrometergroßen Nebenfällung beobachtet werden kann (vgl. Kapitel 2.3.4, Fällung von Zinkoxidschichten durch thermische Zersetzung von Diaquatetrakis(urea)zink(II)niträt). Auch auf den Bildern nach der Umsetzung des Zinkoxids zum ZIF-8 ist die Bildung mikrometergroßer Kristallite zu beobachten (Abbildung 115c, d). Es wird deutlich, dass jegliche vorher vorhandene Nebenfällung und Inhomogenität bei der Reaktion zum MOF erhalten bleibt oder sogar verstärkt wird. Auch größere gebildete Kristallite bleiben dabei jedoch selbst nach Waschen mit Methanol zumindest teilweise an der Oberfläche haften, besonders sichtbar in Abbildung 115d. Somit kommt es nicht zur Ausbildung eines homogenen MOF-Films, sondern zum Wachstum einer partikulären Struktur.

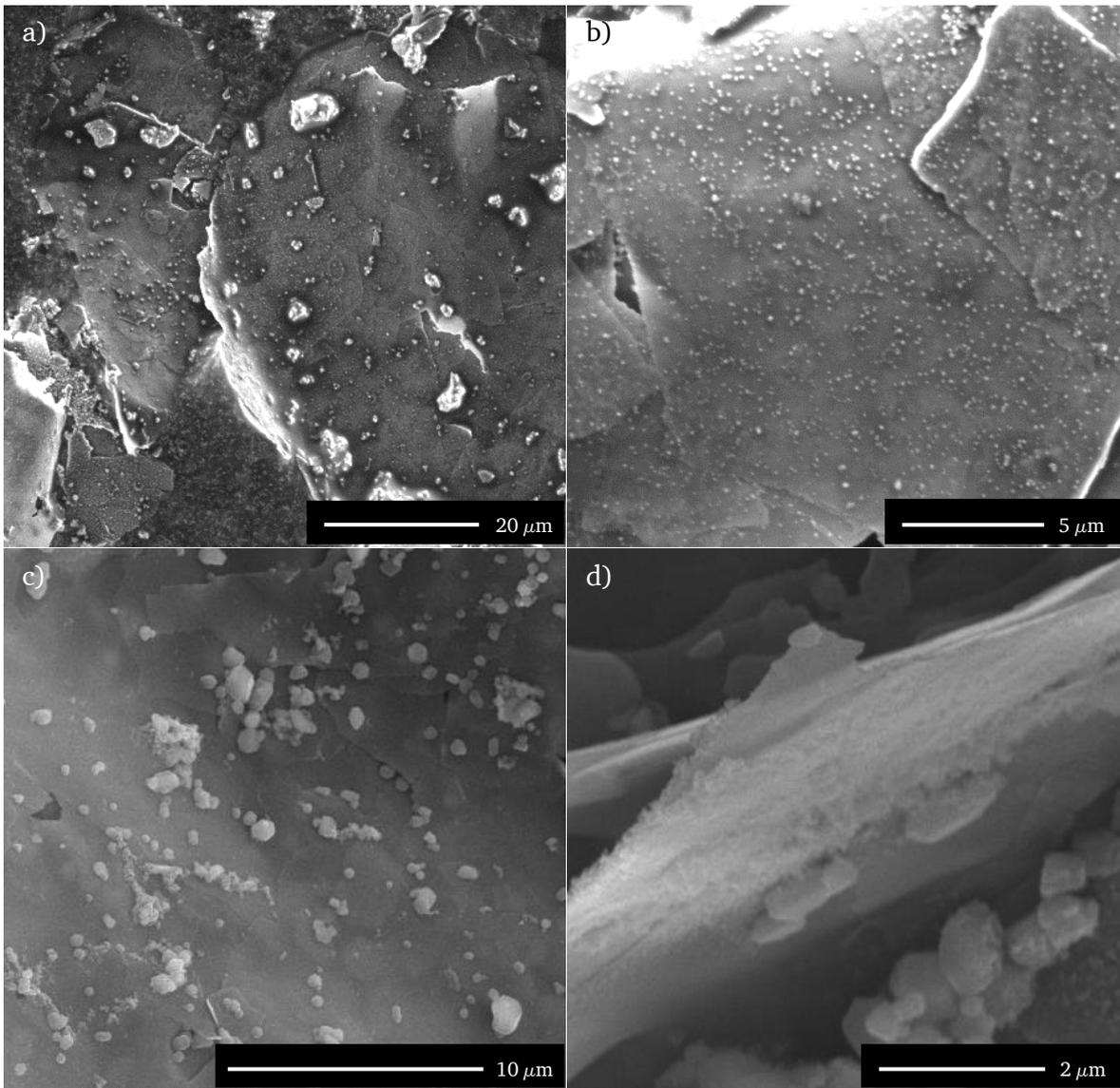


Abbildung 115: REM-Aufnahmen der ausgehend von ZnUN erhaltenen, mit Zinkoxid beschichteten Aluminiumpigmente vor (a, b) und nach (c, d) Behandlung mit 2-Methylimidazol. Vor der Behandlung besitzen die Pigmente eine Dichte Oberfläche mit partikulärer Nebenfällung. Nach der Umsetzung mit 2-Methylimidazol ist die Entstehung von mikrometerskaligen Kristalliten zu beobachten.

---

#### **2.7.4. Fazit der explorativen Untersuchungen der MOF-Synthese durch Transformation von Metalloxidschichten**

Ein erster Ansatz zur explorativen Untersuchung zur Erzeugung von MOF-Filmen auf Aluminiumsubstraten durch Umwandlung von Oxidschichten, welche durch thermische Degradation von Harnstoffnitratkomplexen erhalten wurden, konnte im Rahmen dieser Arbeit mit der Umwandlung von Kupfer- und Zinkoxidfilmen in HKUST-1 bzw. ZIF-8 mittels Fest-Flüssig-Reaktionen verfolgt werden. Dafür sind sowohl lösungsbasierte als auch lösemittelfreie Verfahren mit geschmolzenen Liganden nutzbar. Die metallhaltigen Filme bleiben auch nach der Reaktion mit den entsprechenden Liganden als Schicht auf den Aluminiumpigmenten erhalten, auch wenn die Homogenität teilweise deutlich abnimmt. Die organischen Verunreinigungen, welche teilweise noch in den nach thermischer Behandlung in Diphenylether (259 °C) erhaltenen Oxiden enthalten sind, stellen dabei keinen wesentlichen Störfaktor dar. Die erhaltenen Oberflächen von mehreren Hundert Quadratmetern pro Gramm belegen, dass die Erzeugung hochporöser funktionaler Filme auf aluminiumbasierten Partikeln möglich ist. So werden Potentiale für Anwendungen in Gasspeicherung und -trennung sowie Katalyse eröffnet. Weiterhin kann das angewendete Verfahren durch die Vielfalt der durch die Harnstoffnitratkomplexe zugänglichen Metalloxide auf diverse weitere metall-organische Gerüstverbindungen erweitert werden. Die Möglichkeiten der mit einfachen Methoden erreichbaren, optisch aktiven und funktionalen Beschichtungen werden durch die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen signifikant erweitert.



---

### 3. Experimenteller Teil

---

#### 3.1. Liste der verwendeten Geräte

ATR-IR	Nicolet 6700 (ThermoScientific)
BET	Quantachrome NOVA3000e
EDX	Genesis X4M (EDAX)
Glanzmessung	Byk micro-TRI-gloss (Byk), D65 Normlicht
Koloristik	Byk-mac i (Byk), D65 Normlicht
Rakelung	Automatisches Filmziehgerät (Zehntner), 38 $\mu\text{m}$ -Spiralrakel auf einem schwarz-weißen DIN A5-Karton (TQC)
REM	XL30 FEG (Philips)
SLS	Saturn DigiSizer II 5205 (Micromeritics)
Sputtercoater	Cressington 208 HR
TG	209-Iris (Netzsch)
-MS	QMS 403 C (Netzsch)
-IR	Nicolet iS10 (ThermoScientific)
XRD	Rigaku MiniFlex 600, D/teX Ultra Detektor ( $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ )

#### 3.2. Liste der verwendeten Chemikalien

Aceton (>99,5 %, VWR)  
Alegrace<sup>®</sup> Aurous A 21/71-1 Weißgold ( $\geq 98.5 \%$ , Sigma-Aldrich)  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Schlenk Metallic Pigments GmbH  
Alustar<sup>®</sup> (Schlenk Metallic Pigments GmbH)  
Alustar<sup>®</sup>, mit  $\text{SiO}_2$  beschichtet (Schlenk Metallic Pigments GmbH)  
Benzoylperoxid angefeuchtet mit 25 % Wasser (72-77 %, VWR)  
1-Butanol ( $\geq 98.5 \%$ , VWR)  
Carbamidperoxid (97 %, Sigma-Aldrich)  
Cobalt(II)nitrat Hexahydrat (> 98 %, Roth)  
Decomet<sup>®</sup> (Schlenk Metallic Pigments GmbH)  
Decomet<sup>®</sup>, mit  $\text{SiO}_2$  beschichtet (Schlenk Metallic Pigments GmbH)  
Decomet<sup>®</sup>, mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschichtet (Schlenk Metallic Pigments GmbH)  
Diethylether ( $\geq 99.5 \%$ , Sigma-Aldrich)  
Diethylphthalat (99.5 %, Sigma-Aldrich)  
Dimethylsulfoxid ( $\geq 99 \%$ , Sigma-Aldrich)  
Diphenylether ( $\geq 99 \%$ , Merck)  
Eisen(III)chlorid (97 %, Sigma-Aldrich)  
Eisen(III)nitrat Nonahydrat (99-101 %, VWR)  
Ethanol ( $\geq 99 \%$ , VWR)  
Harnstoff ( $\geq 99$ , Merck)  
Isopropanol (99.5 %, Sigma-Aldrich)  
Kupfer(II)nitrat Trihydrat ( $\geq 98 \%$ , Roth)  
Methanol ( $\geq 99.9 \%$ , Roth)  
1-Methoxy-2-Propanol (99 %, Alfa Aesar)  
2-Methylimidazol ( $\geq 99 \%$ , Sigma-Aldrich)  
Nickel(II)nitrat Hexahydrat ( $\geq 98 \%$ , Alfa Aesar)  
Paliocrom<sup>®</sup> Gold L 2000 (BASF)

Propylencarbonat ( $\geq 99.7\%$ , Roth)  
Semicarbazidhydrochlorid (99 %, Alfa Aesar)  
Stearinsäure ( $\geq 98.5\%$ , Sigma-Aldrich)  
Titanisopropoxid (97 %, Sigma-Aldrich)  
Triethylenglykol (99 %, Sigma-Aldrich)  
Trimesinsäure ( $\geq 95\%$ , Sigma-Aldrich)  
Zink(II)nitrat Hexahydrat (99 %, Sigma-Aldrich)

### 3.3. Synthese der Vorläuferkomplexe

Die verwendeten Vorläufer werden nach Literatur-bekanntem Verfahren synthetisiert.<sup>[16,18,163,164,169,176–182]</sup> Die Komplexe entstehen durch Zusammengabe und Rühren der Edukte in einem organischen Lösemittel mit anschließender Isolation durch Filtration, Waschen und Trocknen.

#### *Hexakis(urea)eisen(III)nitrat*

4.85 g (12 mmol) Eisennitrat Nonahydrat werden in 250 mL Ethanol und 6.006 g (100 mmol) Harnstoff in 100 mL Ethanol gelöst. Anschließend werden beide Lösungen zusammengegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet (5.29 g, 8.78 mmol, 73 % d. Th.). EA ber. (%) für  $[\text{Fe}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{NO}_3)_3$ : C, 12.0; H, 3.99; N, 34.9. gefunden: C, 12.4; H, 3.93; N, 35.5. TG keramische Ausbeute ber. (%) für  $[\text{Fe}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{NO}_3)_3$ : 13.3. gefunden: 13.8. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3437 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3339 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3233 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 1625 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1551 (s,  $\delta_{\text{NH}}$ ), 1504 (s,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1332 (s,  $\nu_{\text{NO}}$ ), 1148 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1031 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 828 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 760 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 609 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ), 537 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ).  $^1\text{H NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) = 5.43 (br,  $\text{NH}_2$ ).

Ein neuer, an dieser Stelle erstellter Ansatz ist die Synthese ausgehend von metallischem Eisen. Dafür werden 0.089 g (1.6 mmol) Eisenpulver in 5 mL Ethanol und 308  $\mu\text{L}$  Salpetersäure gegeben und für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Separat werden 0.59 g Harnstoff (9.8 mmol) in 20 mL Ethanol gelöst und der ersten Lösung zugegeben. Nach zwei Stunden Rühren fällt ein gelber Feststoff aus, welcher abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird (0.364 g, 0.605 mmol, 38 % d. Th.). EA ber. (%) für  $[\text{Fe}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{NO}_3)_3$ : C, 12.0; H, 3.99; N, 34.9. gefunden: C, 11.6; H, 4.7; N, 34.5. TG keramische Ausbeute ber. (%) für  $[\text{Fe}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{NO}_3)_3$ : 13.3. gefunden: 13.5. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3436 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3335 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3225 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 1625 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1549 (s,  $\delta_{\text{NH}}$ ), 1501 (s,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1331 (s,  $\nu_{\text{NO}}$ ), 1148 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1030 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 828 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 759 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 610 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ), 538 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ).  $^1\text{H NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) = 5.39 (s,  $\text{NH}_2$ ).

#### *Hexakis(urea)eisen(III)chlorid*

Eine Lösung von 3.9 g (0.065 mmol) Harnstoff in 50 mL Ethanol wird mit einer Lösung von 1.62 g (10 mmol) Eisen(III)chlorid in 25 mL Ethanol vermischt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei ausfallende hellgelbe Feststoff wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. (3.76 g, 7.2 mmol, 72 % d. Th.). EA ber. (%) für  $[\text{Fe}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6]\text{Cl}_3$ : C, 13.8; H, 4.6; N, 32.2. gefunden: C, 13.3; H, 7.3; N, 30.7. TG keramische Ausbeute ber. (%) für  $[\text{Fe}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6]\text{Cl}_3$ : 15.3. gefunden: 15.4. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3303 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3176 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 1615 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1549 (s,  $\delta_{\text{NH}}$ ), 1490 (s,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1157 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1027 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 766 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 617 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ), 535 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ).  $^1\text{H NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) = 5.38 (s,  $\text{NH}_2$ ).

### *Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat*

5 g (83.3 mmol) Harnstoff werden in 300 mL n-Butanol bei 50 °C gelöst. Nach Zugabe von 4.82 g (20.0 mmol) Kupfer(II)nitrat Trihydrat wird die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstehende blaue Feststoff wird abfiltriert, mit n-Butanol und Isopropanol gewaschen und im Vakuum getrocknet (6.33 g, 14.8 mmol, 74 % d. Th.). EA ber. (%) für  $[\text{Cu}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4](\text{NO}_3)_2$ : C, 11.22; H, 3.74; N, 33.3. gefunden: C, 11.9; H, 3.74; N, 32.7. TG keramische Ausbeute ber. (%) für  $[\text{Cu}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4](\text{NO}_3)_2$ : 18.6. gefunden: 18.7. IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3470$  (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3400 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3335 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3233 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 1621 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1567 (s,  $\delta_{\text{NH}}$ ), 1508 (s,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1385 (s,  $\nu_{\text{NO}}$ ), 1329 (s,  $\nu_{\text{NO}}$ ), 1151 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1053 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1028 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 815 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 757 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 608 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ), 540 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ).  $^1\text{H NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) = 6.16 (s,  $\text{NH}_2$ ).

### *Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat*

3.31 g (55.2 mmol) Harnstoff werden in 150 mL n-Butanol und 2.67 g (9.20 mmol) Cobalt(II)nitrat Hexahydrat in 20 mL n-Butanol gelöst. Beide Lösungen werden vermischt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene rosa Feststoff wird abfiltriert, mit n-Butanol und Isopropanol gewaschen und im Vakuum getrocknet (3.45 g, 6.35 mmol, 69 % d. Th.). EA ber. (%) für  $[\text{Co}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{NO}_3)_2$ : C, 13.3; H, 4.41; N, 36.1. gefunden: C, 13.5; H, 4.34; N, 36.9. TG keramische Ausbeute ber. (%) für  $[\text{Co}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{NO}_3)_2$ : 14.8. gefunden: 15.3. IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3442$  (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3348 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3216 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 1648 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1615 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1571 (s,  $\delta_{\text{NH}}$ ), 1493 (s,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1468 (s,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1374 (s,  $\nu_{\text{NO}}$ ), 1344 (s,  $\nu_{\text{NO}}$ ), 1154 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1044 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1011 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 829 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 775 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 620 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ), 525 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ).  $^1\text{H NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) = 5.36 (s,  $\text{NH}_2$ ).

### *Hexakis(urea)nickel(II)nitrat*

3.9 g (65 mmol) Harnstoff werden in 100 mL n-Butanol gelöst und 2.91 g (10 mmol) Nickel(II)nitrat Hexahydrat direkt zugegeben. Nach zweistündigem Rühren fällt ein grüner Feststoff aus, der abfiltriert, mit n-Butanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird (3.58 g, 6.6 mmol, 66 % d. Th.). EA ber. (%) für  $[\text{Ni}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{NO}_3)_2$ : C, 13.3; H, 4.41; N, 36.1. gefunden: C, 13.5; H, 4.36; N, 37.0. TG keramische Ausbeute ber. (%) für  $[\text{Ni}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{NO}_3)_2$ : 13.8. gefunden: 13.6. IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3472$  (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3438 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3347 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3223 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 1655 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1622 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1574 (s,  $\delta_{\text{NH}}$ ), 1472 (s,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1374 (s,  $\nu_{\text{NO}}$ ), 1322 (s,  $\nu_{\text{NO}}$ ), 1154 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1055 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1015 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 829 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 774 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 613 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ), 522 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ).  $^1\text{H NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) = 5.36 (s,  $\text{NH}_2$ ).

### *Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat*

5.95 g (20 mmol) Zink(II)nitrat Hexahydrat werden in 30 mL n-Butanol und 4.8 g (80 mmol) Harnstoff in 300 mL n-Butanol gelöst. Beide Lösungen werden vermischt und für eine Stunde gerührt. Der erhaltene farblose Feststoff wird abfiltriert, mit n-Butanol gewaschen und im Vakuum getrocknet (6.28 g, 13.5 mmol, 67 % d. Th.). EA ber. (%) für  $[\text{Zn}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ : C, 11.5; H, 4.8; N, 33.5. gefunden: C, 13.1; H, 4.44; N, 35.0. TG keramische Ausbeute ber. (%) für  $[\text{Zn}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ : 15.2. gefunden: 15.5. IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3438$  (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3355 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3230 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 1651 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1614 (s,  $\delta_{\text{OH}}$ ), 1561 (s,  $\delta_{\text{NH}}$ ), 1472 (s,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1370 (s,  $\nu_{\text{NO}}$ ), 1341 (s,  $\nu_{\text{NO}}$ ), 1150 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1044 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1015 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 825 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 784 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 628 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ), 591 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ), 518 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ).  $^1\text{H NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) = 5.40 (s,  $\text{NH}_2$ ), 3.30 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

### *Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat*

1.11 g (10 mmol) Semicarbazidhydrochlorid werden in 10 mL destilliertem Wasser gelöst und durch Zugabe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ein pH-Wert von 6-7 eingestellt. Die Lösung wird auf 60 °C erwärmt und eine Lösung von 0.75 g (2.5 mmol) Zink(II)nitrat Hexahydrat in 15 mL deionisiertem Wasser über 30 Minuten zugetropft und im Anschluss für weitere 40 Minuten gerührt. Nach Abkühlen wird die Lösung am Rotationsverdampfer auf ein Drittel des Ursprungsvolumens eingengt und für zwei Wochen offenstehen gelassen, wobei es zur Kristallisation eines farblosen Feststoffes kommt. Dieser wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.6228 g, mmol, 60.8 % d. Th.). EA ber. (%) für [Zn(CONH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: C, 8.68; H, 3.62; N, 37.1. gefunden: C, 8.78; H, 3.60 N, 37.6. TG keramische Ausbeute ber. (%) für [Zn(CONH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 19.6. gefunden: 19.8. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3420 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3285 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3193 (s,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 1651 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1630 (s,  $\delta_{\text{CO}}$ ), 1596 (s,  $\delta_{\text{NH}}$ ), 1534 (s,  $\delta_{\text{NH}}$ ), 1359 (s,  $\nu_{\text{NO}}$ ), 1289 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1198 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1110 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 1088 (m,  $\rho_{\text{NH}}$ ), 821 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 767 (w,  $\omega_{\text{NH}}$ ), 719 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ), 554 (m,  $\delta_{\text{CN}}$ ). <sup>1</sup>H NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) = 8.21 (s, CO-NH), 6.44 (s, CO-NH<sub>2</sub>), 5.33 ppm (s, CO-NH-NH<sub>2</sub>).

### **3.4. Untersuchung der Degradation der Vorläuferkomplexe in Lösung**

Zur Evaluierung der thermischen Fällung von Präzipitaten aus den Vorläuferkomplexen werden diese in einem organischen Lösemittel, meist 1-Methoxy-2-propanol, gelöst und erhitzt. Zur Nachbehandlung werden die Präzipitate in einem hochsiedenden Lösemittel, meist Diphenylether, dispergiert und auf 259 °C erhitzt. Im Falle des Hexakis(urea)eisen(III)nitrat werden zudem diverse Additive getestet, um die thermische Degradation zu verbessern. Die genauen Bedingungen der durchgeführten Versuche werden im Folgenden aufgeführt.

#### *Thermische Degradation von Hexakis(urea)eisen(III)nitrat in Lösung*

0.5 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat werden in 50 mL 1-Methoxy-2-propanol gelöst und für zwei Stunden auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. Zur Untersuchung der Beeinflussbarkeit der thermischen Degradation kann je eines der folgenden Additive zugegeben werden: 0.05 g Carbamidperoxid, 0.199 g Ammoniumnitrat oder 0.1 g Benzoylperoxid. Weiterhin kann während des Siedens ein Luftstrom durch die Lösung geleitet werden. Durch Substitution eines Teils des Methoxypropanols durch andere Lösemittel kann die Fällung auch in einem Lösemittelgemisch durchgeführt werden. Die Gemische entstehen durch Zugabe von 0.25, 0.5 oder 5 mL H<sub>2</sub>O, 5, 10, 15, 20 oder 25 mL Ethanol, oder 5 mL Methanol, Isopropanol oder 1-Butanol. Alternativ kann die Fällung des Präzipitats auch durch Lösen von 0.25 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat in 150 mL Propylencarbonat oder 1 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat in 50 mL Triethylenglykol bei je 200 °C durchgeführt werden.

Die Nachbehandlung wird durch fünfminütiges Sieden von 0.1 g des zuvor aus Methoxypropanol erhaltenen Präzipitats in 20 mL Diphenylether (259 °C), 20 mL Triethylenglykol (291 °C), 5 mL Diethylphthalat (295 °C), 20 mL Propylencarbonat (242 °C) oder 3 g Stearinsäure (279 °C) durchgeführt. Die behandelten Proben werden durch Zentrifugation isoliert, mit Ethanol, Aceton und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. Zur Kalzinierung können die Proben im Muffelofen unter Sauerstoffatmosphäre für 4 h auf 400 °C (Heizrate 10 °C/min) erhitzt werden. Zur Kalzinierung unter Argonatmosphäre wird das Präzipitat in einem mit Argon gefluteten Kolben mit einem Heizpilz für 30 Minuten auf 310 °C erhitzt (Heizrate 3.2 K/min).

---

### *Thermische Degradation der weiteren Vorläuferkomplexe*

1 g Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat werden in 50 mL Methoxypropanol gelöst und für 2 h auf 120 °C erhitzt. Der gefallene Feststoff wird durch Zentrifugation isoliert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. 0.1 g des erhaltenen Präzipitats werden in 20 mL Diphenylether dispergiert und für fünf Minuten auf 259 °C erwärmt. Der Feststoff wird isoliert, mit Ethanol, Aceton und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

0.5 g Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat werden in 50 mL Methoxypropanol gelöst und für 5 h zum Sieden erhitzt (120 °C). Der gefallene Feststoff wird durch Zentrifugation isoliert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. 0.04 g des erhaltenen Präzipitats werden in 10 mL Diphenylether dispergiert und für fünf Minuten auf 259 °C erwärmt. Der Feststoff wird isoliert, mit Ethanol, Aceton und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

2 g Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat werden in 50 mL Methoxypropanol gelöst und für 2 h zum Sieden erhitzt (120 °C). Der gefallene Feststoff wird durch Zentrifugation isoliert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. 0.1 g des erhaltenen Präzipitats werden in 20 mL Diphenylether dispergiert und für fünf Minuten auf 259 °C erwärmt. Der Feststoff wird isoliert, mit Ethanol, Aceton und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

0.1 g Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat werden in 10 mL Dimethylsulfoxid gelöst und für 2 h zum Sieden erhitzt (189 °C). Der gefallene Feststoff wird durch Zentrifugation isoliert, mit Dimethylsulfoxid, Wasser und Ethanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. 0.1 g des erhaltenen Präzipitats werden in 20 mL Diphenylether dispergiert und für fünf Minuten auf 259 °C erwärmt. Der Feststoff wird isoliert, mit Ethanol, Aceton und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

0.1 g Hexakis(urea)nickel(II)nitrat werden in 11 mL Propylencarbonat gelöst und für 2 h auf 200 °C erwärmt. Der gefallene Feststoff wird durch Zentrifugation isoliert, mit Isopropanol und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

0.1 g Hexakis(urea)eisen(III)chlorid werden in 11 mL Propylencarbonat gelöst und für 2 h auf 200 °C erwärmt. Der gefallene Feststoff wird durch Zentrifugation isoliert, mit Isopropanol und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

### *Hydrolytische Fällung von TiO<sub>2</sub>*

0.5 mL Titanisopropoxid werden in 5 mL Ethanol gegeben, 3 mL H<sub>2</sub>O zugegeben und der gefallene Feststoff durch Zentrifugation isoliert, mit Wasser, Aceton, Isopropanol, Diethylether oder gar nicht gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

Für die Untersuchung der lösungsbasierten thermischen Behandlung wird 0.1 g des erhaltenen Präzipitats in 20 mL Methoxypropanol (120 °C), Diphenylether (259 °C) oder Triethylenglykol (250 °C) für 1 h erwärmt, durch Zentrifugation isoliert, mit Isopropanol, Aceton und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

### 3.5. Lösungsbasierte Beschichtung von Aluminiumpigmenten

Die Beschichtungen der Aluminiumpigmente mit Metalloxiden werden grundsätzlich unter denselben Bedingungen wie die zuvor in 3.4 genutzten durchgeführt, mit dem Unterschied, dass die zu beschichtenden Pigmente vor der Degradation der Vorläufer in der Reaktionslösung dispergiert werden.

*Optimierung der Beschichtungsexperimente ausgehend von Hexakis(urea)eisen(III)nitrat*

*Optimierung der Vorläufersättigung:* 0.1 g Alustar<sup>®</sup> werden in 20 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und 0.05 g (25 % Sättigung), 0.1 g (50 %), 0.15 g (75 %) oder 0.2 g (100 %) Hexakis(urea)eisen(III)nitrat darin gelöst. Das Gemisch wird für 2 h auf 120 °C erwärmt, die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Untersuchung der Zeitabhängigkeit:* 0.25 g Alustar<sup>®</sup> werden in 50 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und 0.5 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat darin gelöst. Das Gemisch wird auf 120 °C erwärmt und nach 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 und 270 Minuten Proben entnommen, die Pigmente isoliert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Variation des Verhältnisses von Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zu Aluminium:* 0.05 g (FeUN/Aluminium=4), 0.075 g (FeUN/Aluminium=2.67), 0.1 g (FeUN/Aluminium=2), 0.15 g (FeUN/Aluminium=1.33), 0.2 g (FeUN/Aluminium=1), 0.25 g (FeUN/Aluminium=0.8), 0.3 g (FeUN/Aluminium=0.667) oder 0.4 g (FeUN/Aluminium=0.5) Alustar<sup>®</sup> werden in 20 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und 0.2 g Hexakis(urea)eisen(III)-nitrat darin gelöst. Das Gemisch wird für 2 h auf 120 °C erwärmt, die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Verwendung einer an Vorläufer übersättigten Lösung:* 0.25 g Alustar<sup>®</sup> werden in 20 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und 0.5 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat darin gelöst. Das Gemisch wird für 2 h auf 120 °C erwärmt, die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Schnelle Zugabe der Vorläuferlösung in der Hitze:* 0.25 g Alustar<sup>®</sup> werden in 50 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und auf 120 °C erhitzt. In der Hitze werden 0.5 g Hexakis(urea)eisen(III)-nitrat schlagartig zugegeben. Nach zweistündigem Kochen werden die beschichteten Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Langsames Zutropfen der Vorläuferlösung in der Hitze:* 0.25 g Alustar<sup>®</sup> werden in 10 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und auf 120 °C erhitzt. 0.5 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat werden in 50 mL 1-Methoxy-2-propanol gelöst und langsam über 4.5 h zu der heißen Pigmentdispersion getropft (0.18 mL/min). Im Anschluss werden die beschichteten Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Sequenzielles Verfahren:* 0.25 g Alustar<sup>®</sup> werden in 50 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und 0.25 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zugegeben. Das Gemisch wird für 2 h auf 120 °C erwärmt. Nach Abkühlen werden weitere 0.25 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zugegeben und erneut für 2 h bei 120 °C zum Sieden erhitzt. Im Anschluss werden die beschichteten Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. Bei einem nicht optimierten Verfahren wird das Lösemittel zwischen den Beschichtungsschritten nicht ausgetauscht, sondern bei jeder Stufe dasselbe weiter benutzt. Die Beschichtungsreaktionen mit anderen Substraten werden analog durchgeführt, unter Ersetzung von Alustar<sup>®</sup> durch Alustar<sup>®</sup>, mit SiO<sub>2</sub>

---

beschichtet, Decomet<sup>®</sup>, Decomet<sup>®</sup>, mit SiO<sub>2</sub> beschichtet oder Decomet<sup>®</sup>, mit SiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtet. Die Anzahl der Beschichtungsschritte kann dabei variieren.

*Beschichtungen ausgehend von Hexakis(urea)eisen(III)nitrat für koloristische Untersuchungen*

*Sequenzielle Beschichtung ohne Lösemitteltausch:* 1 g Decomet<sup>®</sup> wird in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol und 1 mL Wasser dispergiert und in drei Schritten beschichtet. In jedem Schritt wird 1 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zugegeben und für 2 h auf 120 °C erhitzt. Nach der letzten Iteration werden die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Optimierte sequenzielle Beschichtung mit Lösemitteltausch:* 1 g Decomet<sup>®</sup> wird in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol und 0.5 mL Wasser dispergiert und in sechs Schritten beschichtet. In jeder Stufe werden 0.5 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zugegeben und für 2 h auf 120 °C erhitzt. Nach jeder zweiten Iteration wird das Lösemittel mit frischem 1-Methoxy-2-propanol ausgetauscht. Nach dem letzten Schritt werden die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Sequenzielle Beschichtung ohne Lösemitteltausch, sprühgetrocknet:* 11 g Decomet<sup>®</sup> werden in 1 L 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und in drei Schritten beschichtet. In jedem Schritt werden 10 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zugegeben und für 2 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem letzten Schritt werden die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen, in Isopropanol redispersiert und sprühgetrocknet.

*Optimierte sequenzielle Beschichtung mit Lösemittelaustausch ohne Trocknung:* 1 g Decomet<sup>®</sup> wird in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol und 0.5 mL Wasser dispergiert und in sechs Schritten beschichtet. In jeder Stufe werden 0.5 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zugegeben und für 2 h auf 120 °C erhitzt. Nach jeder zweiten Iteration wird das Lösemittel mit frischem 1-Methoxy-2-propanol ausgetauscht. Nach dem letzten Schritt werden die Pigmente abfiltriert, ohne einzutrocknen, mit Isopropanol und Essigsäureethylester gewaschen und in Essigsäureethylester redispersiert.

*Optimierte Beschichtung mit Nachbehandlung in Diphenylether:* 1 g Decomet<sup>®</sup> wird in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol und 0.5 mL Wasser dispergiert und in sechs Schritten beschichtet. In jeder Stufe werden 0.5 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zugegeben und für 2 h auf 120 °C erhitzt. Nach jeder zweiten Iteration wird das Lösemittel mit frischem 1-Methoxy-2-propanol ausgetauscht. Nach dem letzten Schritt werden die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen, in 100 mL Diphenylether redispersiert und für fünf Minuten auf 259 °C erwärmt. Nach Abkühlen werden die Pigmente abfiltriert, mit Ethanol, Aceton und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Optimierte Beschichtung mit Nachbehandlung in Diphenylether ohne Trocknung:* 1 g Decomet<sup>®</sup> wird in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol und 0.5 mL Wasser dispergiert und in sechs Schritten beschichtet. In jeder Stufe werden 0.5 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zugegeben und für 2 h auf 120 °C erhitzt. Nach jeder zweiten Iteration wird das Lösemittel mit frischem 1-Methoxy-2-propanol ausgetauscht. Nach dem letzten Schritt werden die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen, in 100 mL Diphenylether redispersiert und für fünf Minuten auf 259 °C erwärmt. Nach Abkühlen werden die Pigmente abfiltriert, ohne einzutrocknen, mit Ethanol, Aceton und Essigsäureethylester gewaschen und in Essigsäureethylester redispersiert.

*Sequenzielle Beschichtung ohne Lösemitteltausch, kalziniert:* 1 g Decomet<sup>®</sup> wird in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol und 1 mL Wasser dispergiert und in drei Schritten beschichtet. In jeder Iteration wird 1 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zugegeben und für 2 h auf 120 °C erhitzt. Nach der letzten Stufe werden die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. Im Anschluss wird der Feststoff im Muffelofen für 4 h bei 400 °C unter Standardatmosphäre kalziniert (Heizrate 10 K/min).

*Optimierte Beschichtung mit Nachbehandlung in Diphenylether und Kalzinierung unter Argonatmosphäre:* 1 g Decomet<sup>®</sup> wird in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol und 0.5 mL Wasser dispergiert und in sechs Schritten beschichtet. In jeder Stufe werden 0.5 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zugegeben und für 2 h auf 120 °C erhitzt. Nach jeder zweiten Iteration wird das Lösemittel mit frischem 1-Methoxy-2-propanol ausgetauscht. Nach dem letzten Schritt werden die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen, in 100 mL Diphenylether redispersiert und für fünf Minuten auf 259 °C erwärmt. Nach Abkühlen werden die Pigmente abfiltriert, ohne einzutrocknen, mit Ethanol, Aceton und Diethylether gewaschen. Im Anschluss wird der Feststoff in einen mit Argon gefluteten Kolben überführt und für fünf Minuten bei 310 °C kalziniert (Heizrate 2.5 K/min).

*Substratvariationen:* Für die Untersuchung des Einflusses des Substrates werden 1 g Decomet<sup>®</sup>, Alustar<sup>®</sup>, Decomet<sup>®</sup>, mit SiO<sub>2</sub> vorbeschichtet, oder Alustar<sup>®</sup>, mit SiO<sub>2</sub> vorbeschichtet, in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und in sechs Schritten beschichtet, mit Ausnahme von Alustar<sup>®</sup>, mit SiO<sub>2</sub> vorbeschichtet, welches in nur drei Stufen behandelt wurde. In jeder Iteration wird 1 g Hexakis(urea)eisen(III)nitrat zugegeben und für 2 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem letzten Schritt werden die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. Im Anschluss wird der Feststoff im Muffelofen für 4 h bei 400 °C unter Standardatmosphäre kalziniert (Heizrate 10 K/min). Die mit SiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Sol-Gel-Verfahren vorbeschichteten Pigmente wurden ebenfalls mit diesem Verfahren in zwei bzw. drei Schritten beschichtet.

*Beschichtungsexperimente ausgehend von Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat*

*Untersuchung der Zeitabhängigkeit:* 0.4 g Alustar<sup>®</sup> werden in 10 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und 0.2 g Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat darin gelöst. Das Gemisch wird auf 120 °C für 0.5, 1, 2 und 5 Stunden erwärmt, die Pigmente isoliert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Variation des Verhältnisses von Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat zu Aluminium:* 0.1 g (CuUN/Aluminium=2), 0.15 g (CuUN/Aluminium=1.33), 0.2 g (CuUN/Aluminium=1), 0.25 g (CuUN/Aluminium=0.8), 0.3 g (CuUN/Aluminium=0.667) oder 0.4 g (CuUN/Aluminium=0.5) Alustar<sup>®</sup> werden in 10 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und 0.2 g Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat darin gelöst. Das Gemisch wird für 2 h auf 120 °C erwärmt, die Pigmente abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Optimierte sequenzielle Beschichtung:* 1 g Decomet<sup>®</sup> wird in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und unter Verwendung von insgesamt 3 g Tetrakis(urea)kupfer(II)nitrat in acht Schritten beschichtet; Schritt 1+2: 0.2 g, Schritt 3+4: 0.3 g; Schritt 5-8: 0.5 g. In jeder Iteration wird die entsprechende Menge an Vorläufer zugegeben, für 2 h auf 120 °C erwärmt und abfiltriert. Nach jeder zweiten Stufe wird das Lösungsmittel durch frisches Methoxypropanol ersetzt. Nach dem letzten Schritt wird die Probe in 50 mL Diphenylether dispergiert, für fünf Minuten auf

---

259 °C erhitzt und wieder abfiltriert. Nach Waschen mit Ethanol, Aceton und Diethylether werden die beschichteten Pigmente für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Beschichtungsexperimente ausgehend von Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat*

**Co 2 g:** 1 g Decomet<sup>®</sup> wird in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und unter Verwendung von insgesamt 2 g Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat in sechs Schritten beschichtet; Schritt 1+2: 0.2 g, Schritt 3+4: 0.3 g; Schritt 5+6: 0.5 g. In jeder Stufe wird die entsprechende Menge an Vorläufer zugegeben, für 5 h auf 120 °C erwärmt und abfiltriert. Nach Schritt vier wird das Lösungsmittel durch frisches Methoxypropanol ersetzt. Nach der letzten Iteration wird die Probe in 50 mL Diphenylether dispergiert, für fünf Minuten auf 259 °C erhitzt und wieder abfiltriert. Nach Waschen mit Ethanol, Aceton und Diethylether werden die beschichteten Pigmente für 16 h bei 50 °C getrocknet.

**Co 3 g:** 1 g Decomet<sup>®</sup> wird in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und unter Verwendung von insgesamt 3 g Hexakis(urea)cobalt(II)nitrat in sechs Schritten beschichtet. In jeder Stufe werden 0.5 g Vorläufer zugegeben, für 5 h auf 120 °C erwärmt und abfiltriert. Nach jeder zweiten Iteration wird das Lösungsmittel durch frisches Methoxypropanol ersetzt. Nach dem letzten Schritt wird die Probe in 50 mL Diphenylether dispergiert, für fünf Minuten auf 259 °C erhitzt und wieder abfiltriert. Nach Waschen mit Ethanol, Aceton und Diethylether werden die beschichteten Pigmente für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Beschichtungsexperimente ausgehend von Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat*

1 g Decomet<sup>®</sup> wird in 100 mL 1-Methoxy-2-propanol dispergiert und unter Verwendung von insgesamt 2.5 g Diaquatetrakis(urea)zink(II)nitrat in acht Schritten beschichtet; Schritt 1+2: 0.2 g, Schritt 3+4: 0.3 g; Schritt 5-7: 0.5 g. In jeder Iteration wird die entsprechende Menge an Vorläufer zugegeben, für 5 h auf 120 °C erwärmt und abfiltriert. Nach Stufe vier und sechs wird das Lösungsmittel durch frisches Methoxypropanol ersetzt. Nach dem letzten Schritt wird die Probe in 100 mL Diphenylether dispergiert, für fünf Minuten auf 259 °C erhitzt und wieder abfiltriert. Nach Waschen mit Ethanol, Aceton und Diethylether werden die beschichteten Pigmente für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Beschichtungsexperimente ausgehend von Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat*

0.05 g Alustar<sup>®</sup> werden in 30 mL Dimethylsulfoxid dispergiert und in drei Schritten ausgehend von Tri(semicarbazid)zink(II)nitrat beschichtet. In jeder Stufe werden 0.054 g Vorläufer zugegeben und für 2 h auf 210 °C erhitzt. Nach der letzten Iteration wird das Pigment abzentrifugiert, mit Isopropanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. Für die Untersuchung der lösungsbasierten Nachbehandlung werden die Pigmente in 10 mL Diphenylether dispergiert und für fünf Minuten auf 259 °C erhitzt. Im Anschluss wird die Probe abzentrifugiert, mit Ethanol, Aceton und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

*Beschichtungsexperimente ausgehend von Hexakis(urea)nickel(II)nitrat*

0.05 g Alustar<sup>®</sup> werden in 11 mL Propylencarbonat dispergiert und 0.1 g Hexakis(urea)nickel(II)nitrat darin gelöst. Die Dispersion wird für 2 h auf 200 °C erhitzt, das Pigment abfiltriert, mit Ethanol, Aceton und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

---

### *Beschichtungsexperimente ausgehend von Hexakis(urea)eisen(III)chlorid*

0.05 g Alustar® werden in 11 mL Propylencarbonat dispergiert und 0.1 g Hexakis(urea)eisen(III)chlorid darin gelöst. Die Dispersion wird für 2 h auf 200 °C erhitzt, das Pigment abfiltriert, mit Ethanol, Aceton und Diethylether gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet.

### *Beschichtungsexperimente durch hydrolytische Fällung von TiO<sub>2</sub>*

*Optimierung des Verhältnisses Titanisopropoxid zu Aluminium:* 0.25 g Decomet® werden in 25 mL Ethanol dispergiert und 0.1 mL (TTIP/Aluminium=0.4), 0.15 mL (TTIP/Aluminium=0.6), 0.2 mL (TTIP/Aluminium=0.8) oder 0.3 mL (TTIP/Aluminium=1.2) Titanisopropoxid zugegeben. 10 mL einer 3:1-Lösung von Ethanol und Wasser (v/v) werden langsam zugetropft (0.2 mL/min), 1 h gerührt und abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (16 h, 50 °C).

*Untersuchung des Schichtwachstums:* 0.25 g Decomet® werden in 25 mL Ethanol dispergiert und in acht Schritten beschichtet. In jedem Schritt werden 0.1 mL Titanisopropoxid zugegeben, 10 mL einer 3:1-Lösung von Ethanol und Wasser (v/v) langsam zugetropft (0.2 mL/min), 1 h gerührt, abfiltriert und in 25 mL Ethanol redispersiert. Nach dem letzten Schritt werden die beschichteten Pigmente abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (16 h, 50 °C).

*Optimierte Beschichtung zur koloristischen Untersuchung:* 1 g Decomet® wird in 100 mL Ethanol dispergiert und in zwei oder vier Schritten beschichtet. In jedem Schritt werden 0.4 mL Titanisopropoxid zugegeben, 40 mL einer 3:1-Lösung von Ethanol und Wasser (v/v) langsam zugetropft (0.2 mL/min), 1 h gerührt, abfiltriert und in 25 mL Ethanol redispersiert. Nach dem letzten Schritt werden die beschichteten Pigmente abfiltriert, mit Essigsäureethylester gewaschen und in 25 mL Essigsäureethylester redispersiert.

### **3.6. Koloristische Untersuchungen**

Zur Ermittlung der koloristischen Eigenschaften werden die zu untersuchenden Pigmente in einem Nitrocellulose/Polycyclohexanon/Polyacryllack dispergiert und mittels eines automatisierten Systems (Zehntner) mit einer 38 µm Spiralklinge auf einer schwarz/weißen DIN A5-Karte (TQC) mittels Rakeltechnik aufgebracht. Diese Karten werden mit einem Byk-mac i (Byk) mit einem D65 Normlicht Beleuchtungsspektrum vermessen. Zur Glanzermittlung wird das Gerät Byk-micro-TRI-gloss (Byk) verwendet.

---

### 3.7. Transformation von Oxiden zu MOFs

#### *Transformation des ausgehend von CuUN gefällten CuO zu HKUST-1*

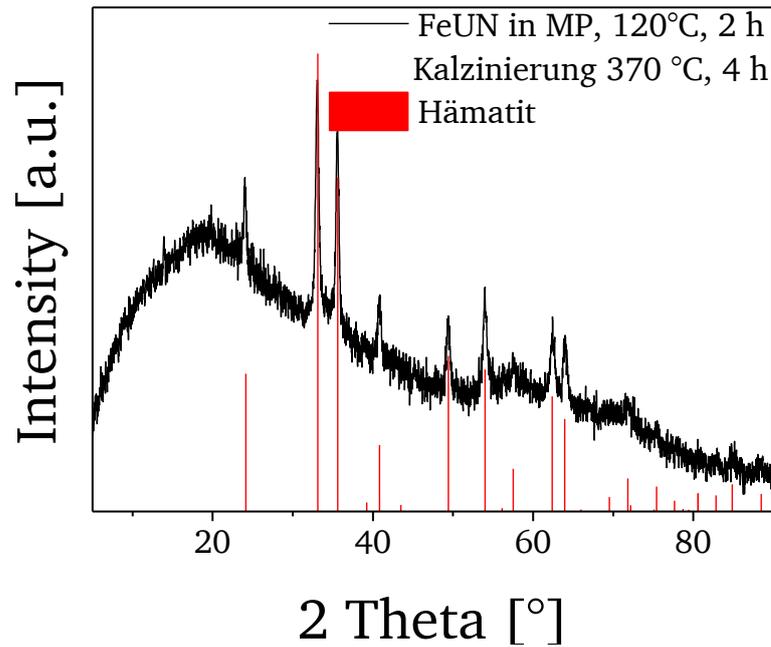
Die durchgeführte Reaktion beruht auf Literatur-bekanntem Verfahren.<sup>[224,294,295]</sup> Als Grundlage für die Umwandlungsreaktion werden die ausgehend von CuUN mit Kupferoxid beschichteten Pigmente verwendet. 0.106 g Trimesinsäure werden in 5 mL Ethanol und 2 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.09 g der mit Kupferoxid beschichteten Pigmente gegeben und für eine Woche gerührt. Die behandelten Pigmente werden abzentrifugiert, mit H<sub>2</sub>O und Ethanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. Das reine HKUST-1 ohne Pigmente wird identisch unter Verwendung von reinem gefälltem Kupferoxid ohne Aluminiumkern synthetisiert. IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3367 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\nu_{\text{OH}}$ ),  $1707 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\nu_{\text{COO}}$ ),  $1652 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\nu_{\text{COO}}$ ),  $1552 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\nu_{\text{COO}}$ ),  $1446 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\nu_{\text{COO}}$ ),  $1369 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\nu_{\text{COO}}$ ),  $1114 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\nu_{\text{CO}}$ ),  $1041 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\delta_{\text{Ring}}$ ),  $934 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\nu_{\text{C-CO}_2}$ ),  $866 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\delta_{\text{Ring}}$ ),  $762 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\nu_{\text{C-CO}_2}$ ) und  $723 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\nu_{\text{CuO}}$ )

#### *Transformation des ausgehend von ZnUN gefällten ZnO zu ZIF-8*

Die durchgeführte Reaktion beruht auf Literatur-bekanntem Verfahren.<sup>[310]</sup> Ausgangsmaterial sind die ausgehend von ZnUN erhaltenen, mit Zinkoxid beschichteten Aluminiumsubstrate. 30 mg dieser Pigmente werden in einen Rundkolben gegeben, mit 0.167 g gemörsertem 2-Methylimidazol überhäuft und für 10 Minuten auf 160 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird das Produkt mit Methanol gewaschen und für 16 h bei 50 °C getrocknet. Das reine ZIF-8 ohne Pigment wird nach einem analogen Verfahren unter Verwendung des reinen gefällten Zinkoxids ohne Aluminiumsubstrat synthetisiert. IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3130 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\nu_{\text{NH}}$ ),  $2928 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ),  $1664 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\nu_{\text{CN}}$ ),  $1587 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\nu_{\text{CN}}$ ),  $1453 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\nu_{\text{CN}}$ ),  $1428 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\delta_{\text{Ring}}$ ;  $\nu_{\text{CN}}$ ),  $1376 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\delta_{\text{CH}}$ ),  $1315 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\nu_{\text{CH}}$ ),  $1183 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\delta_{\text{Ring}}$ ),  $1149 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\nu_{\text{CN}}$ ;  $\delta_{\text{Ring}}$ ),  $989 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\delta_{\text{Ring}}$ ),  $946 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\delta_{\text{CH}}$ ),  $762 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\delta_{\text{Ring}}$ ),  $689 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\delta_{\text{Ring}}$ ).



#### 4. Anhang



Anhang 1: XRD Messung des erhaltenen Feststoffes aus der Umsetzung von FeUN für 2 h bei 120 °C in Methoxypropanol und anschließender Kalzinierung unter Luftatmosphäre (370 °C, 4 h)(schwarz) im Vergleich mit Hämatit (rot)( JCPDS NR. 33-0664).

Probenbehandlung	d10 [ $\mu\text{m}$ ]	d50 [ $\mu\text{m}$ ]	d90 [ $\mu\text{m}$ ]	Span
native Pigmente	10.6	22.3	35.3	1.1
PVD-Pigment beschichtet (FeUN), ungetrocknet	10.4	21.4	34.8	1.1
PVD-Pigment (FeUN) beschichtet, getrocknet	12.2	25.7	42.0	1.2
PVD-Pigment beschichtet (FeUN), sprühgetrocknet	10.0	20.4	34.0	1.2
PVD-Pigment beschichtet (FeUN), kalz., 400 °C, 4 h	12.5	29.0	56.1	1.5
PVD-Pigment beschichtet (FeUN), wärmebehandelt in Diphenylether, 259 °C, 5 min, ungetrocknet	11.2	23.6	38.7	1.2
PVD-Pigment beschichtet (FeUN), wärmebehandelt in Diphenylether, 259 °C, 5 min, getrocknet	12.0	27.2	59.2	1.7
PVD-Pigment beschichtet (FeUN), wärmebehandelt in Diphenylether, 259 °C, 5 min, kalziniert in Argonatmosphäre, 310 °C, 5 min	11.7	26.9	56.6	1.7
SiO <sub>2</sub> -beschichteter Silberdollar (FeUN), zwei Beschichtungsschritte, getrocknet	17.3	28.9	44.9	1.0
SiO <sub>2</sub> -beschichteter Silberdollar (FeUN), drei Beschichtungsschritte, getrocknet	16.1	27.3	42.0	1.0
SiO <sub>2</sub> -beschichtetes PVD-Pigment (FeUN), sechs Beschichtungsschritte, getrocknet	15.8	28.9	46.9	1.1
SiO <sub>2</sub> - und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -beschichtetes (Sol-Gel) PVD-Pigment, zwei Beschichtungsschritte	14.6	27.5	45.0	1.1
PVD-Pigment beschichtet (CuUN), wärmebehandelt in Diphenylether, 259 °C, 5 min, getrocknet	11.2	23.6	38.7	1.2
PVD-Pigment beschichtet (CoUN), wärmebehandelt in Diphenylether, 259 °C, 5 min, getrocknet	10.5	21.5	36.7	1.2
PVD-Pigment beschichtet (ZnUN), wärmebehandelt in Diphenylether, 259 °C, 5 min, getrocknet	19.1	57.9	104.8	1.5
PVD-Pigment beschichtet (ZnSCZ), wärmebehandelt in Diphenylether, 259 °C, 5 min, getrocknet	12.0	20.0	30.4	0.9

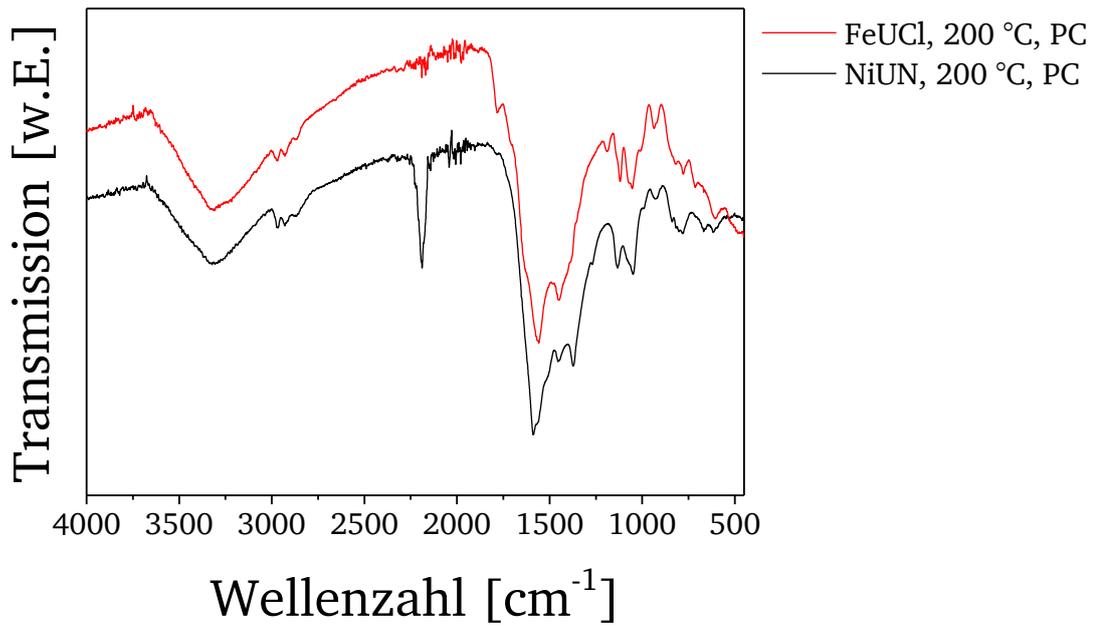
Anhang 2: Tabellarische Darstellung der SLS-Messergebnisse der beschichteten und verschieden behandelten Pigmente.

## Lösungsbasierte thermische Degradation von Hexakis(urea)nickel(II)nitrat und Hexakis(urea)eisen(III)chlorid

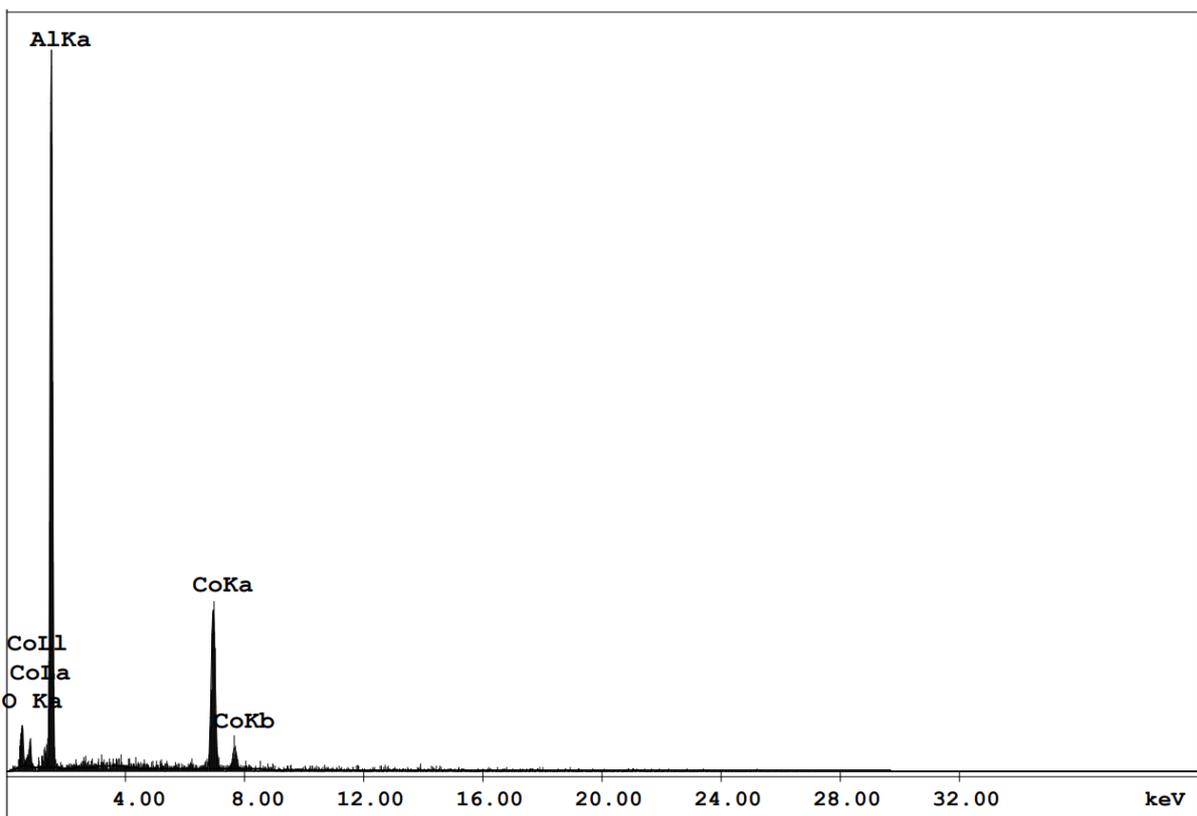
Hexakis(urea)nickel(II)nitrat (NiUN) ist ein Beispiel für einen Harnstoffkomplex, welcher die Fällung von NiO als weiterem Metalloxid möglich machen sollte. Hexakis(urea)eisen(III)chlorid (FeUCl) ist grundsätzlich dem Hexakis(urea)eisen(III)nitrat (FeUN) identisch, die Nitratgegenionen sind jedoch durch Chloridionen ersetzt. FeUCl soll an dieser Stelle betrachtet werden, um den Einfluss des Gegenionenaustauschs auf das Zersetzungsverhalten zu untersuchen. Sowohl NiUN als auch FeUCl besitzen in ihrem thermischen Verhalten bei Pyrolyse unter Sauerstoffatmosphäre ein Verhalten, welches eher an den Zinksemicarbazidkomplex erinnert als an die anderen Harnstoffkomplexe und noch im Vergleich große Masseverluste bei Temperaturen jenseits von 300 °C zeigt (vgl. Abbildung 24, Abbildung 26). Dementsprechend findet sowohl bei NiUN als auch bei FeUCl keine Fällung eines Präzipitats in Methoxypropanol bei 120 °C statt. Im Falle des Harnstoffchloridkomplexes kann dies eindeutig auf das veränderte Gegenion zurückgeführt werden, da das für die Bildung von Harnstoffnitrat und somit für die thermische Zersetzungsreaktion zwingend notwendige Nitration als Oxidationsmittel nicht mehr anwesend ist. Warum der Nickelharnstoffnitratkomplex ein ähnliches Verhalten zeigt, kann an dieser Stelle nicht ausreichend erklärt werden. Als Erkenntnis kann aber festgehalten werden, dass es für die Entstehung eines Präzipitats in Methoxypropanol bei niedriger Temperatur (120 °C) notwendig ist, dass der verwendete Harnstoffnitratkomplex bereits eine weitgehende Zersetzung bei Temperaturen um höchstens 200 °C zeigt. Findet die Pyrolyse an Luft erst bei 250 °C oder mehr statt, wie es bei NiUN und ZnSCZ der Fall ist (Abbildung 26), so werden höhere Temperaturen benötigt.

Auch wenn in Methoxypropanol bei 120 °C keine erfolgreichen Fällungsreaktionen möglich sind, kann die thermische Degradation beider Komplexe bei Umsetzung in Propylencarbonat bei 200 °C beobachtet werden. Dabei kommt es zur Bildung eines Präzipitats, dessen infrarotspektroskopische Charakterisierung in Anhang 3 gezeigt ist. Im erhaltenen Spektrum von FeUCl sind mit  $1565\text{ cm}^{-1}$  (v, Ring),  $1446\text{ cm}^{-1}$  (v, Ring),  $1375\text{ cm}^{-1}$  (v, Ring),  $818\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , Ring) und  $779\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , Ring) zahlreiche Banden detektierbar, welche auf die Bildung von Triazinen zurückgeführt werden können.<sup>[190]</sup> Streckschwingungen bei  $2973\text{ cm}^{-1}$ ,  $2929\text{ cm}^{-1}$  und  $2866\text{ cm}^{-1}$  deuten auf Alkylreste hin, welche durch teilweise Degradation des Lösemittels entstanden sein können.<sup>[190]</sup> Weitere organische Fragmentenschwingungen können bei  $3320\text{ cm}^{-1}$  (v, OH),  $1776\text{ cm}^{-1}$  (v, CO),  $1189\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , CH),  $1119\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , CH),  $1057\text{ cm}^{-1}$  (v, C-OH),  $935\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , CH),  $662\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , CH/CO) und  $609\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ , CH/CO) beobachtet werden.<sup>[190]</sup> Das Spektrum des Präzipitats aus NiUN sieht nahezu identisch aus, die CH-Deformationsschwingung bei  $1189\text{ cm}^{-1}$  fehlt jedoch. Der auffälligste Unterschied ist die intensive Bande bei  $2191\text{ cm}^{-1}$ , welche beim aus der thermischen Umsetzung von FeUCl erhaltenen Feststoff fehlt. Diese stammt von einer CNO-Streckschwingung von Cyanationen. Dazu gehörend können auch eine Schulter bei  $1259\text{ cm}^{-1}$  (v, CNO) sowie eine Biegeschwingung bei  $609\text{ cm}^{-1}$  sein.<sup>[190]</sup>

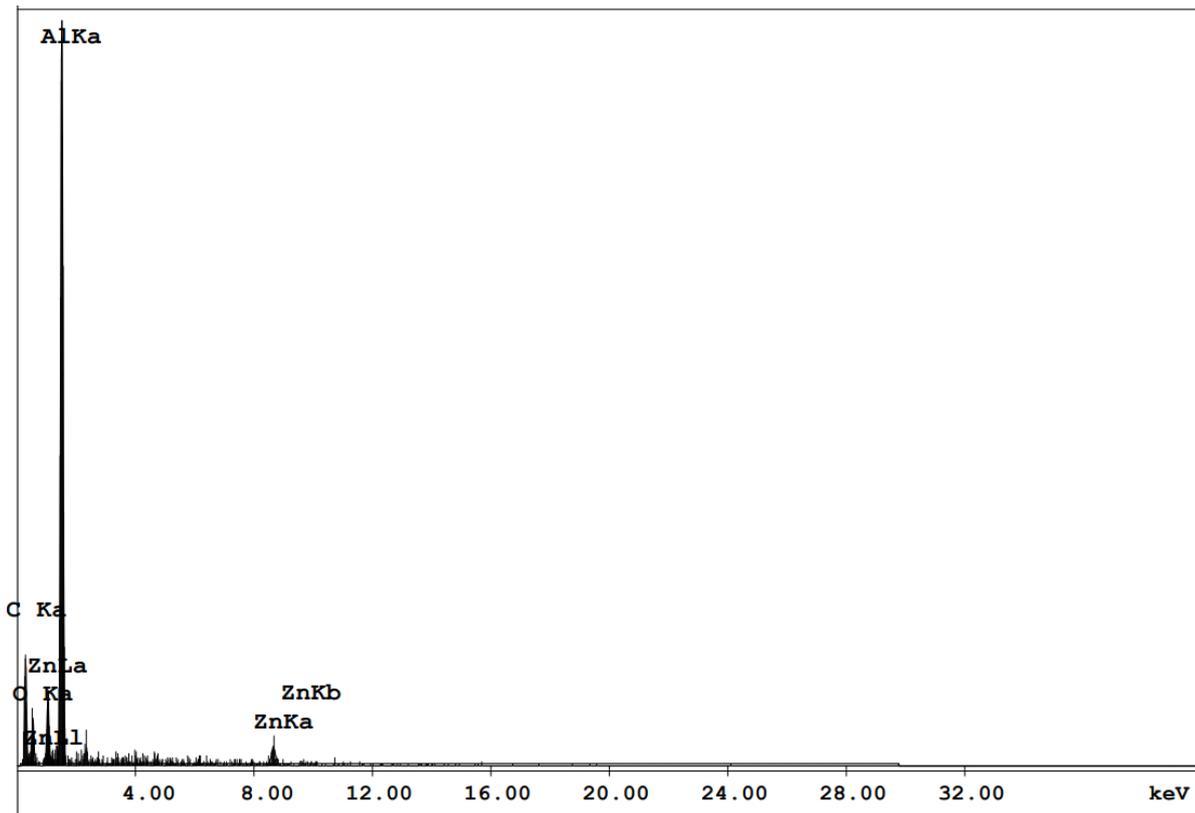
Somit ist die Zersetzung in Propylencarbonat begleitet von einem großen Anteil an organischen Verunreinigungen. Die erhaltenen Präzipitate werden im Folgenden nicht weiter untersucht, da das Ziel einer Umsetzung der Komplexe bei niedriger Temperatur mit NiUN und FeUCl nicht erreichbar ist. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass eine Fällung bei höherer Temperatur grundsätzlich auch möglich ist. Durch Wahl anderer Lösemittel könnte die Zersetzung möglicherweise verbessert werden; dies ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit.



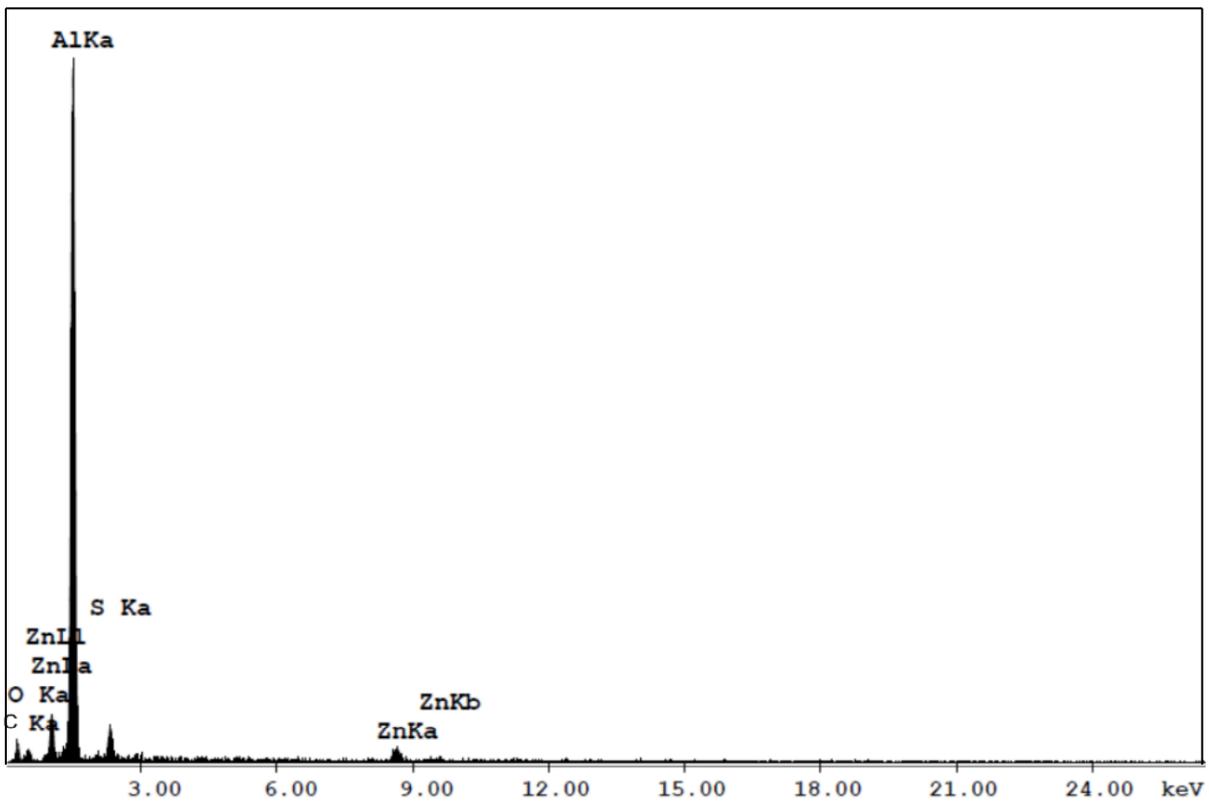
Anhang 3: Infrarotspektren der erhaltenen Feststoffe aus der Umsetzung von FeUCl (rot) und NiUN (schwarz) bei 200 °C für 2 h in Propylencarbonat (PC).



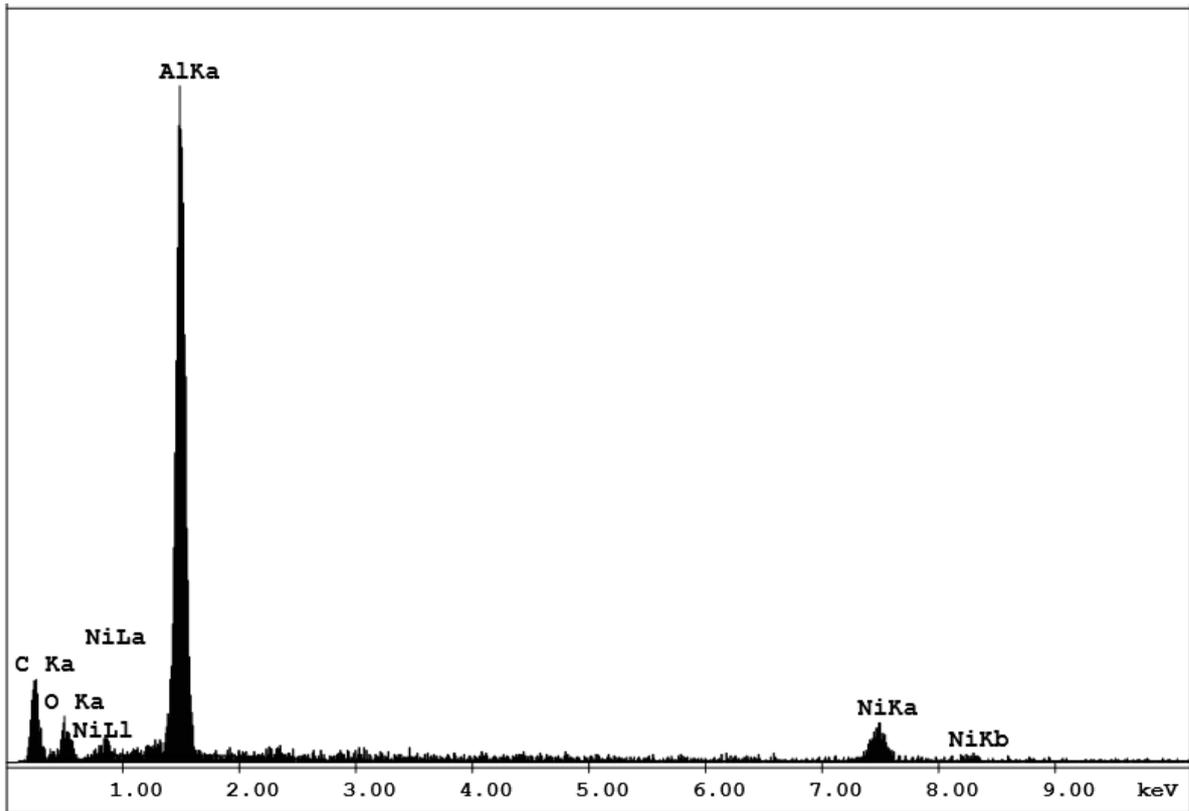
Anhang 4: Gemessenes EDX-Spektrum der ausgehend von CoUN beschichteten und in Diphenylether nachbehandelten Pigmente.



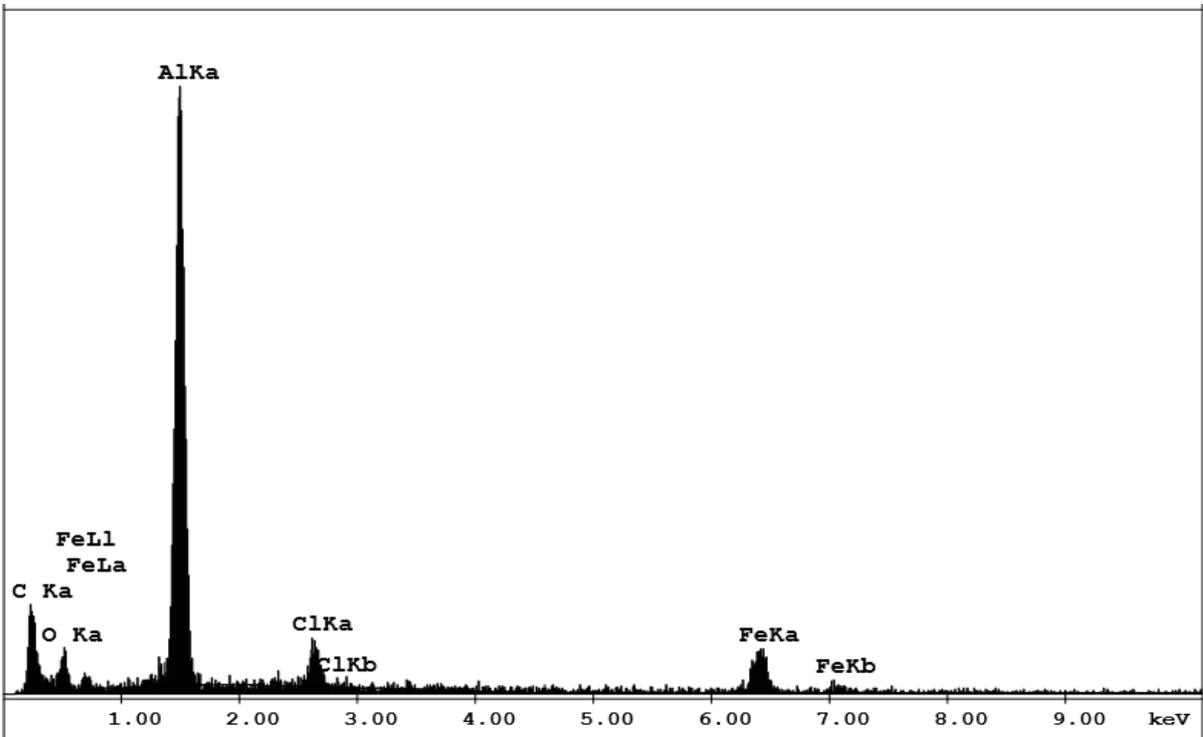
Anhang 5: Gemessenes EDX-Spektrum der ausgehend von ZnUN beschichteten und in Diphenylether nachbehandelten Pigmente.



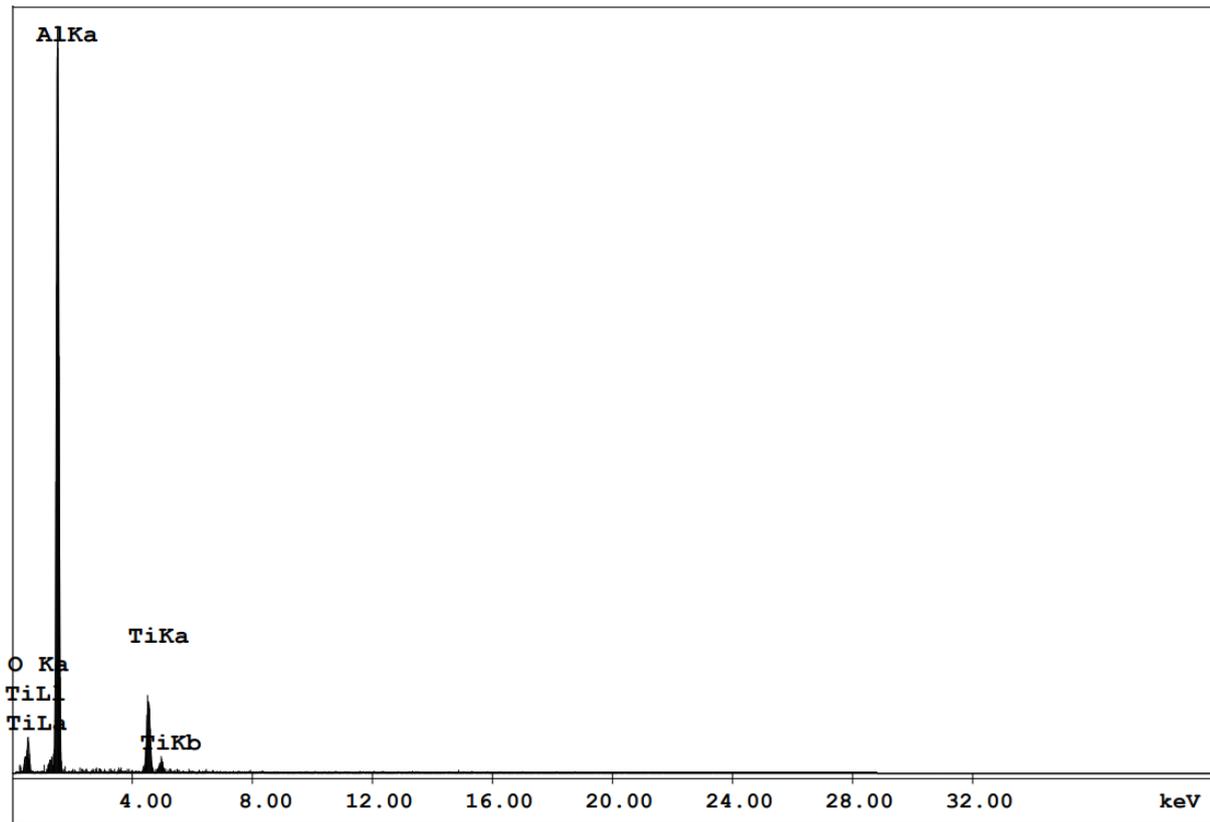
Anhang 6: Gemessenes EDX-Spektrum der ausgehend von ZnSCZ beschichteten und in Diphenylether nachbehandelten Pigmente.



Anhang 7: Gemessenes EDX-Spektrum der ausgehend von NiUN beschichteten Pigmente.



Anhang 8: Gemessenes EDX-Spektrum der ausgehend von FeUCl beschichteten Pigmente.



Anhang 9: Gemessenes EDX-Spektrum der ausgehend von Titanisopropoxid durch Hydrolyse beschichteten Pigmente.

**Analysis**  
Operator: TU DA  
Sample ID: mof4

Date: 2019/10/18  
Filename:

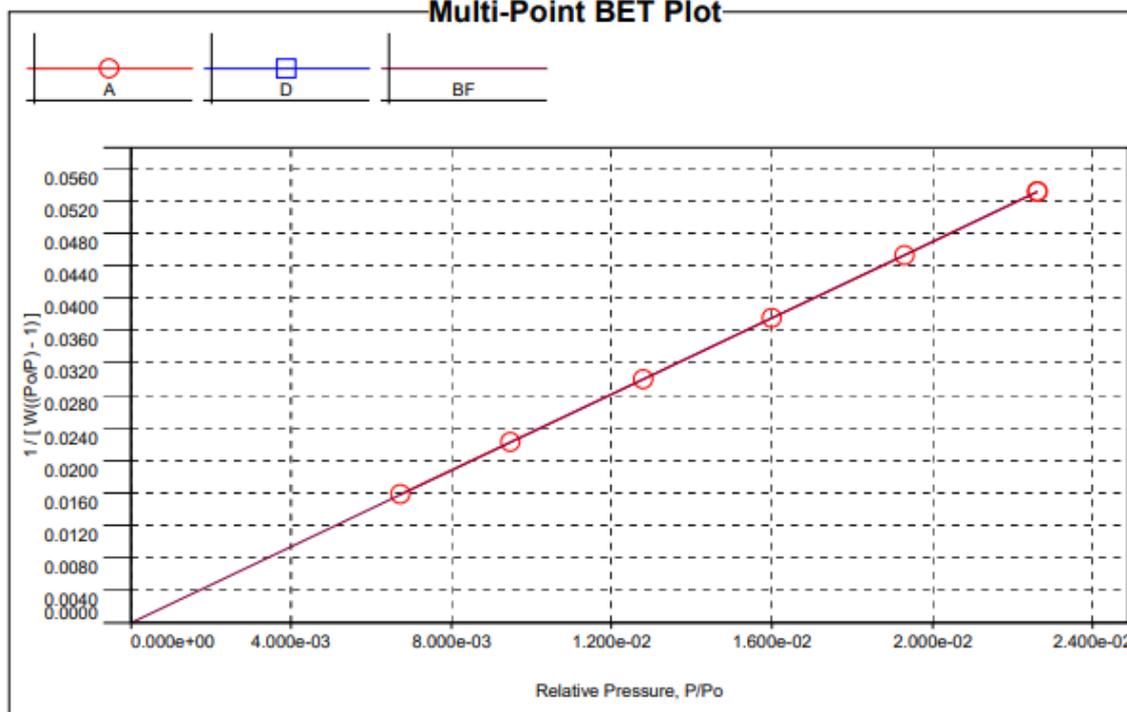
**Report**  
Operator: TU DA  
C:\QCdata\Physisorb\bi200109a1.qps

Date: 1/10/2020

**MBET summary**

Slope = 2.345  
Intercept = 2.511e-05  
Correlation coefficient, r = 0.999999  
C constant = 93408.560  
Surface Area = 1484.819 m<sup>2</sup>/g

**Multi-Point BET Plot**



**Multi-Point BET**

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	$1/[W((P_o/P) - 1)]$	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	$1/[W((P_o/P) - 1)]$
6.73900e-03	342.4189	1.5853e-02	1.59980e-02	346.6837	3.7522e-02
9.47500e-03	344.0449	2.2246e-02	1.92980e-02	347.7633	4.5273e-02
1.27820e-02	345.4234	2.9991e-02	2.26200e-02	348.6741	5.3108e-02

Anhang 10: BET-Plot des ausgehend von CuUN erhaltenen Kupferoxids nach Behandlung mit Trimesinsäure.

**Analysis**

Operator: TU DA  
Sample ID: Cu4

Date: 2019/10/24

Filename:

**Report**

Operator: TU DA

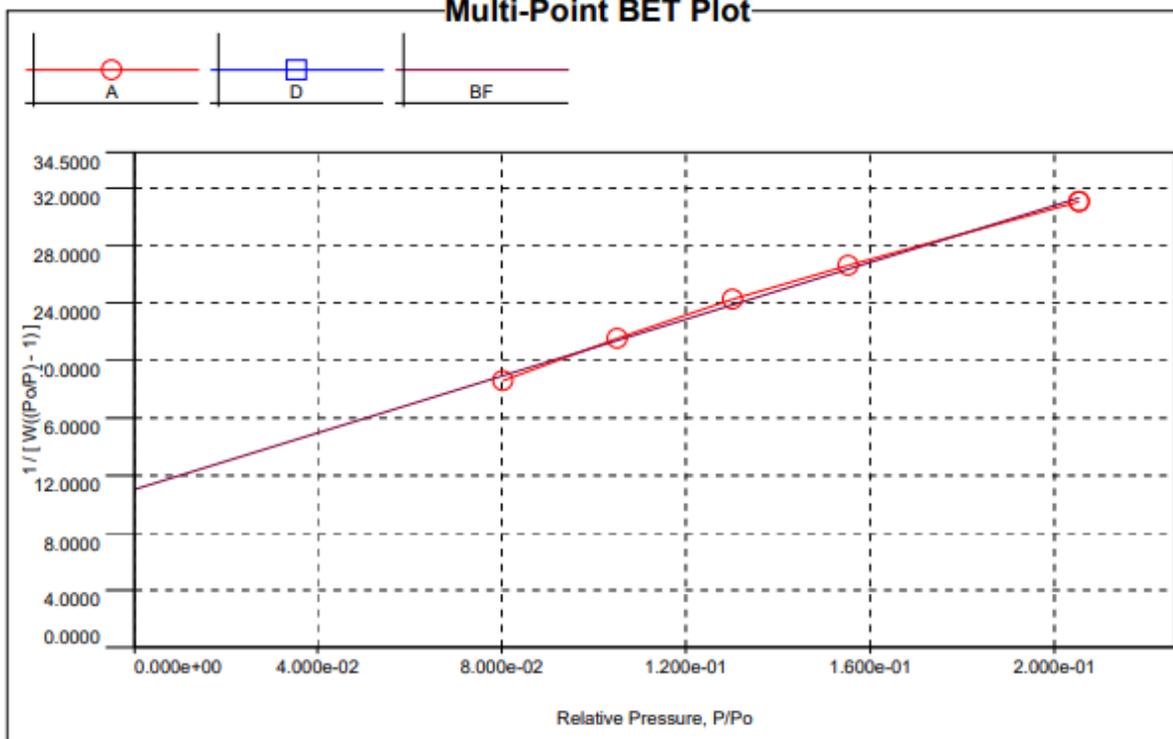
C:\QCdata\Physisorb\bi200115b1.qps

Date: 1/16/2020

**MBET summary**

Slope = 98.891  
Intercept = 1.104e+01  
Correlation coefficient, r = 0.997649  
C constant = 9.959  
  
Surface Area = 31.680 m<sup>2</sup>/g

**Multi-Point BET Plot**



**Multi-Point BET**

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	$1/[W((Po/P) - 1)]$	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	$1/[W((Po/P) - 1)]$
8.00970e-02	3.7529	1.8563e+01	1.55250e-01	5.5270	2.6605e+01
1.05050e-01	4.3584	2.1549e+01	2.05345e-01	6.6586	3.1051e+01
1.30170e-01	4.9347	2.4264e+01			

Anhang 11: BET-Plot der durch thermische Degradation von CuUN in Methoxypropanol (120 °C) sowie thermische Behandlung in Diphenylether (259 °C) mit CuO beschichteten Aluminiumpigmente.

**Analysis**  
Operator: TU DA  
Sample ID: mof6

Date: 2019/10/18  
Filename:

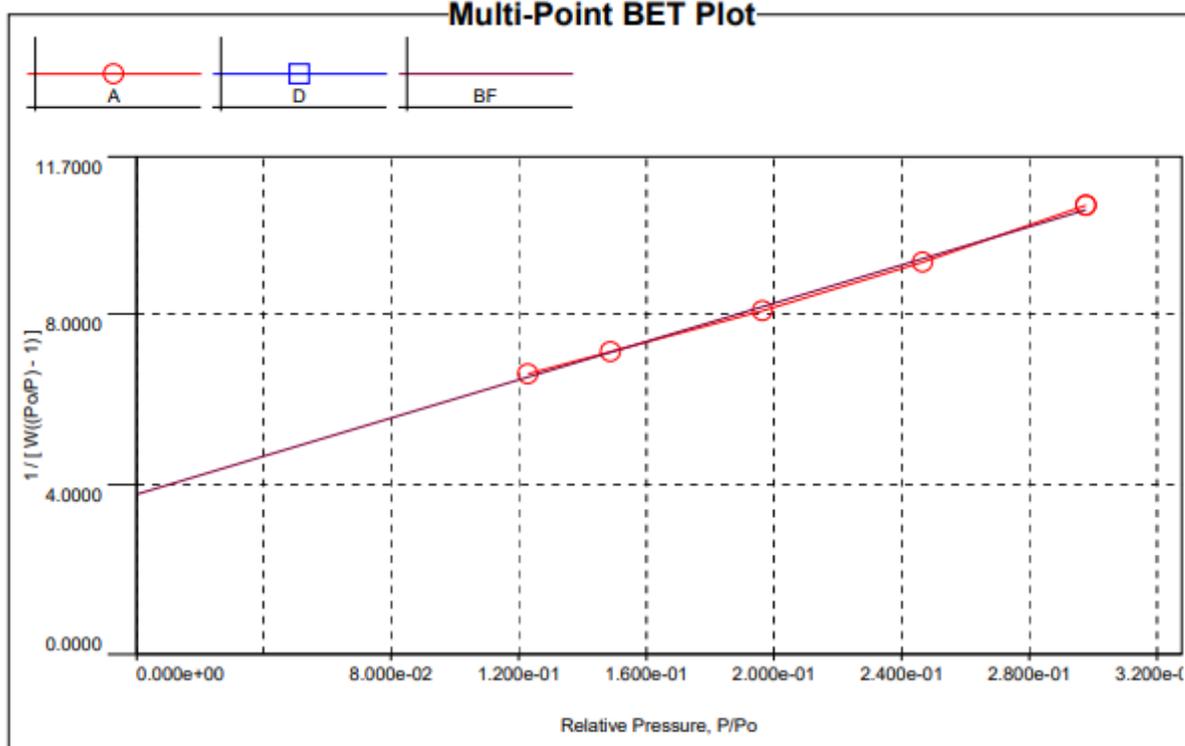
**Report**  
Operator: TU DA  
C:\QCdata\Physisorb\bi200109b1.qps

Date: 1/10/2020

### MBET summary

Slope = 22.518  
Intercept = 3.759e+00  
Correlation coefficient, r = 0.998379  
C constant = 6.990  
Surface Area = 132.531 m<sup>2</sup>/g

### Multi-Point BET Plot



### Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1/[W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1/[W((Po/P) - 1)]
1.22785e-01	16.9764	6.5970e+00	2.46522e-01	28.3881	9.2214e+00
1.48769e-01	19.6395	7.1201e+00	2.97544e-01	32.0891	1.0561e+01
1.96371e-01	24.1873	8.0832e+00			

Anhang 12: BET-Plot der durch thermische Degradation von CuUN in Methoxypropanol (120 °C) sowie thermische Behandlung in Diphenylether (259 °C) mit CuO beschichteten Aluminiumpigmente nach Behandlung mit 1,3,5-Benzoltricarbonsäure.

**Analysis**

Operator: TU DA  
Sample ID: MOF7

Date: 2019/10/23

Filename:

**Report**

Operator: TU DA

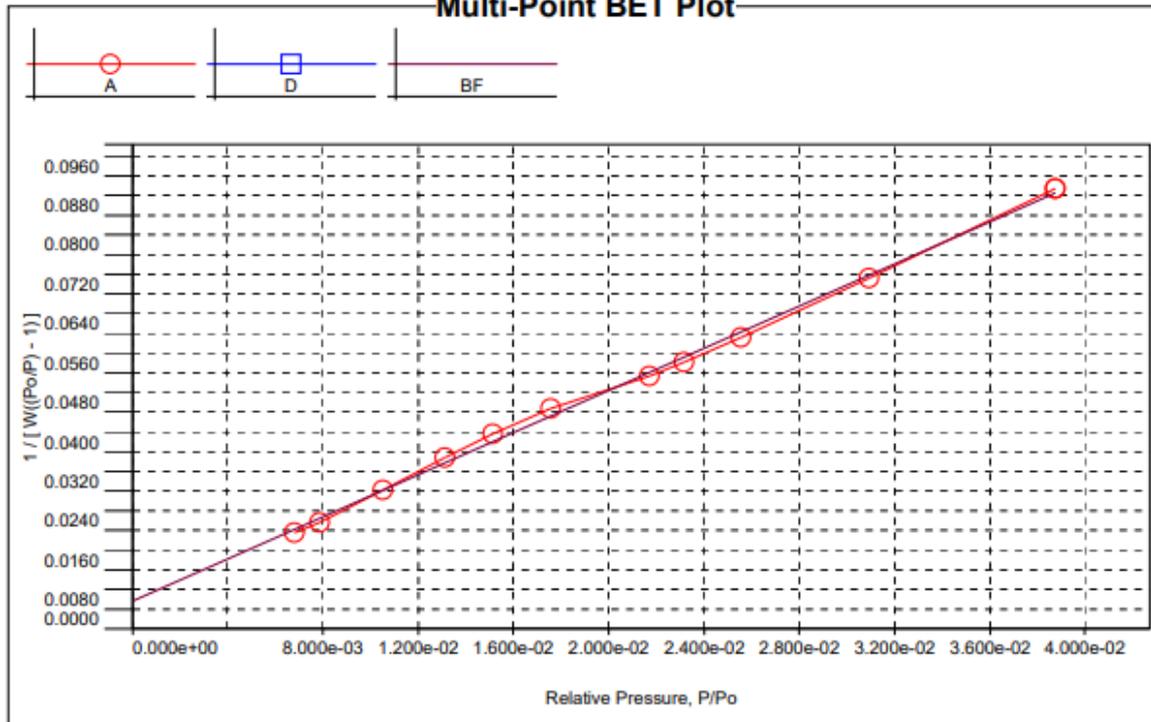
C:\QCdata\Physisorb\bi200114a1.qps

Date: 1/15/2020

**MBET summary**

Slope = 2.138  
Intercept = 5.673e-03  
Correlation coefficient, r = 0.998815  
C constant = 377.875  
  
Surface Area = 1624.505 m<sup>2</sup>/g

**Multi-Point BET Plot**



**Multi-Point BET**

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]
6.79000e-03	279.5010	1.9570e-02	2.17040e-02	345.6695	5.1352e-02
7.87100e-03	293.2599	2.1645e-02	2.31660e-02	350.2784	5.4171e-02
1.05410e-02	301.9431	2.8230e-02	2.55710e-02	354.6077	5.9211e-02
1.31280e-02	306.1881	3.4762e-02	3.09330e-02	358.6722	7.1207e-02
1.51520e-02	310.8207	3.9604e-02	3.87450e-02	360.6350	8.9425e-02
1.75550e-02	319.8881	4.4694e-02			

Anhang 13: BET-Plot des ausgehend von ZnUN erhaltenen Zinkoxids nach Behandlung mit 2-Methylimidazol.

**Analysis**  
Operator: TU DA  
Sample ID: MOF8

Date: 2019/10/24  
Filename:

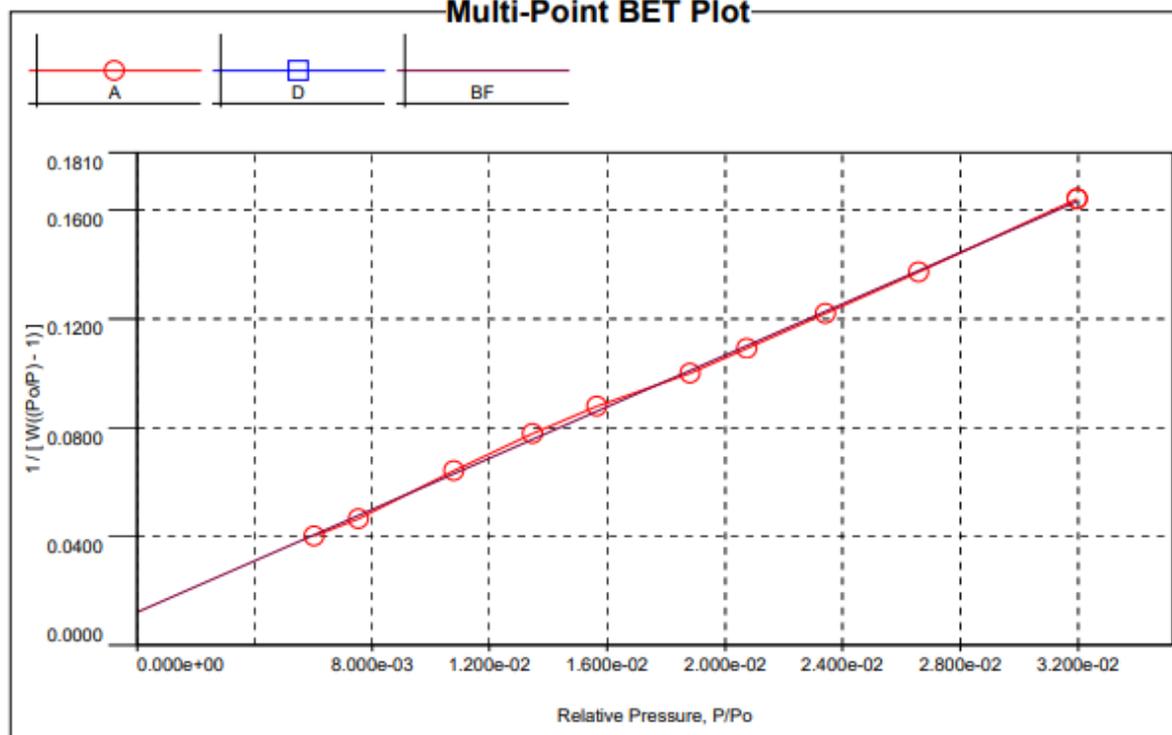
**Report**  
Operator: TU DA  
C:\QCdata\Physisorb\bi200115a1.qps

Date: 1/16/2020

### MBET summary

Slope = 4.718  
Intercept = 1.225e-02  
Correlation coefficient, r = 0.999489  
C constant = 386.096  
Surface Area = 736.209 m<sup>2</sup>/g

### Multi-Point BET Plot



### Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1/[W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1/[W((Po/P) - 1)]
6.02400e-03	120.7855	4.0146e-02	1.88140e-02	153.3672	1.0003e-01
7.54100e-03	130.9476	4.6427e-02	2.07660e-02	155.5488	1.0908e-01
1.07950e-02	136.2018	6.4107e-02	2.34380e-02	157.5637	1.2188e-01
1.34670e-02	140.4344	7.7774e-02	2.65850e-02	159.3535	1.3713e-01
1.56600e-02	144.8210	8.7895e-02	3.19800e-02	161.1320	1.6404e-01

Anhang 14: BET-Plot der durch thermische Degradation von ZnUN in Methoxypropanol (120 °C) sowie thermische Behandlung in Diphenylether (259 °C) mit ZnO beschichteten Aluminiumpigmente nach Behandlung mit 2-Methylimidazol.

Probe	Glanz	h15°	Chroma	S15°	L*15	L*110	flop index	dE45°
Palio, 10 %	23.0	48.3	126	0.976	128.9	14.9	21.5	0.6
Ale, 7 %	68.7	55.8	35.1	0.236	148.6	10.7	32.9	0.5
Fe, ohne Lösemitteltausch, 3%	51.6	67.2	38.5	0.269	143.0	20.9	22.4	0.8
Fe, mit Lösemitteltausch, 3 %	69.0	67.2	47.1	0.349	135.1	10.2	27.9	9
Fe, ohne Lösemitteltausch, sprühgetrocknet, 3 %	7.6	64.6	39.8	0.382	104.2	39.4	8.4	0.2
Fe, mit Lösemitteltausch, ungetrocknet, 3 %	101.0	70.9	35.8	0.245	146.0	11.3	32.3	0.2
Fe, mit Lösemitteltausch, DPE 259 °C, 3 %	41.0	63.0	52.0	0.385	135.1	24.3	18.5	0.4
Fe, mit Lösemitteltausch, DPE 259 °C, ungetrocknet, 3 %	46.9	65.7	46.2	0.333	138.7	19.1	21.5	0.3
Fe, ohne Lösemitteltausch, kalz. (400 °C), 3 %	6.4	54.3	50.4	0.694	72.6	35.9	5.4	7.1
Fe, mit Lösemitteltausch, DPE 259 °C, kalz. Ar (310 °C), 3 %	7.3	51.1	65.2	0.877	74.4	33.7	6.0	2.3
Fe, ohne Lösemitteltausch, sechs Schritte, Alustar®, 7 %	7	43.8	49.2	0.617	79.7	35.0	5.9	5,3
Fe, ohne Lösemitteltausch, sechs Schritte, Decomet®, 7 %	18	66.5	60.0	0.434	138.3	25.3	17.5	0.3
Fe, ohne Lösemitteltausch, drei Schritte, Alustar®, SiO <sub>2</sub> vorbeschichtet, 7 %	10	50.9	34.2	0.453	75.6	41.1	4.5	8.8
Fe, ohne Lösemitteltausch, sechs Schritte, Decomet®, SiO <sub>2</sub> vorbeschichtet, 7 %	25	43.3	71.0	0.893	79.5	20.2	12.2	28.5
Decomet®, SiO <sub>2</sub> und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vorbeschichtet, 7 %	63.1	60.5	126.7	0.926	136.8	10.3	32.5	3.1
Decomet®, SiO <sub>2</sub> und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vorbeschichtet, zwei Schritte FeUN, 7 %	34.7	24.9	118.7	1.144	103.7	10.8	25.4	20.9
Decomet®, SiO <sub>2</sub> und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vorbeschichtet, drei Schritte FeUN, 7 %	26.6	33.9	87.0	0.813	106.9	12.0	23.4	16.7
Cu, optimiert, 3 %	48	65.1	33.0	0.240	135.8	25.9	18.2	0.2
Co, optimiert, 2 g CoUN, 3 %	16.8	63.8	15.3	0.121	126.4	35.5	11.9	0.9
Co, optimiert, 3 g CoUN, 3 %	9.4	61.7	15.4	0.172	89.1	41.3	6.3	6.2
Ti, zwei Schritte, 3 %	108.0	217	6.2	0.040	154.0	13.4	33.1	0.3
Ti, vier Schritte, 3 %	68.0	64.1	6.2	0.039	157.3	12.5	31.2	2.7

Anhang 15: Koloristische Daten der untersuchten, mit verschiedenen Metalloxiden beschichteten Pigmente. Die prozentuellen Angaben geben den Pigmentierungsgrad im untersuchten Lack an.

---

## 5. Literaturverzeichnis

---

- [1] Gerhard Pfaff, *Inorganic Pigments*, de Gruyter, Berlin/Boston, **2017**.
- [2] Peter Wißling, *Metallic Effect Pigments. Fundamentals and Applications*, Vincentz, Hannover, **2006**.
- [3] T. Schlegl, S. Trummer, F. Henglein, R. Schneider, T. Schuster (Eckart GmbH & Co., KG), US 2007/0199478 A1, **2007**.
- [4] B. Du, S. S. Zhou, N. L. Li, *Procedia Environ. Sci.* **2011**, *10*, 807–813.
- [5] F. J. Maile, G. Pfaff, P. Reynders, *Prog. Org. Coat.* **2005**, *54*, 150–163.
- [6] Kaiman Shimizu, Fabian Piech, Adalbert Huber (Schlenk Metallic Pigments GmbH), EP3053967A1, **2014**.
- [7] Y. Zhang, H. Ye, H. Liu, K. Han, *Powder Technol.* **2012**, *229*, 206–213.
- [8] R. Schmid, N. Mronga, J. Adel (BASF AG), EP0768343A2, **1997**.
- [9] R. Kühn, K. Birett, *Merkmale gefährliche Arbeitsstoffe*, ecomed, Landsberg/Lech, **2002**.
- [10] B. Sarkodie, C. Acheampong, B. Asinyo, X. Zhang, B. Tawiah, *Color Res. Appl.* **2019**, *44*, 396–410.
- [11] M. Legodi, D. de Waal, *Dyes Pigm.* **2007**, *74*, 161–168.
- [12] F. Tiarks, T. Frechen, S. Kirsch, J. Leuninger, M. Melan, A. Pfau, F. Richter, B. Schuler, C.-L. Zhao, *Prog. Org. Coat.* **2003**, *48*, 140–152.
- [13] L. G. Yu Qiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *87*, 352–357.
- [14] O. Carp, L. Patron, L. Diamandescu, A. Reller, *Thermochim. Acta* **2002**, *390*, 169–177.
- [15] M. S. Lupin, G.E. Peters, *Thermochim. Acta* **1984**, *73*, 79–87.
- [16] O. Carp, L. Patron, A. Reller, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *73*, 867–876.
- [17] S. Désilets, P. Brousseau, D. Chamberland, S. Singh, H. Feng, R. Turcotte, J. Anderson, *Thermochim. Acta* **2011**, *521*, 176–183.
- [18] S. Sanctis, R. C. Hoffmann, N. Koslowski, S. Foro, M. Bruns, J. J. Schneider, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 3912–3919.
- [19] Theophile Theophanides, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 237–264.
- [20] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. A. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2012**.
- [21] C. Janiak, E. Riedel, *Anorganische Chemie (De Gruyter Studium)*, de Gruyter, **2011**.
- [22] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [23] W. Schultze in *Kunststoffe Struktur, physikalisches Verhalten und Prüfung* (Eds.: R. Nitsche, K. A. Wolf), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1962**, pp. 568–572.
- [24] R. Dohlus, *Technische Optik*, De Gruyter (O), Berlin, Boston, **2015**.
- [25] W. Zinth, U. Zinth, *Optik. Lichtstrahlen - Wellen - Photonen*, De Gruyter Inc, Berlin/Boston, **2018**.
- [26] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377–445.
- [27] H. G. Völz, *Industrielle Farbprüfung. Grundlagen und Methoden ; farbmetrische Testverfahren für Farbmittel in Medien*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [28] J. R. Frisvad, N. J. Christensen, H. W. Jensen in *Springer Series in Optical Sciences, Vol. 169* (Eds.: W. Hergert, T. Wriedt), Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, Berlin, Heidelberg, **2012**, pp. 101–133.
- [29] H. C. de van Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications, Newburyport, **2012**.

- [30] A. C. Völker, A. Vaccaro, F. Cardinaux in *Lecture Notes in Physics*, Vol. 917 (Eds.: P. R. Lang, Y. Liu), Springer International Publishing, Cham, **2016**, pp. 389–412.
- [31] J. H. Braun, J. G. Dickinson in *Applied polymer science. 21st century*, Elsevier, Amsterdam [Netherlands], New York, **2000**, pp. 483–492.
- [32] F. Hund, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.* **1981**, *20*, 723–730.
- [33] N. Piri, A. Shams-Nateri, J. Mokhtari, *Color Res. Appl.* **2016**, *41*, 477–483.
- [34] A. Brockes, *Optik* **1964**, *21*, 550–566.
- [35] O. Stenzel, *Optical coatings. Material aspects in theory and practice*, Springer, Berlin, **2014**.
- [36] A. F. Rawle in *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (Eds.: J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppenaal), Academic Press, Amsterdam, **2017**, pp. 936–945.
- [37] A. Beer, *Ann. Phys.* **1852**, *162*, 78–88.
- [38] H. G. Völz, *Ber. Bunsen Ges.* **1967**, *71*, 326–339.
- [39] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **1931**, *12*, 593–601.
- [40] V. Barron, J. Torrent, *J. Soil Sci.* **1986**, *37*, 499–510.
- [41] D. R. Duncan, *Proc. Phys. Soc.* **1940**, *52*, 390–401.
- [42] G. Buxbaum (Ed.) *Industrial inorganic pigments*, Wiley-VCH, Weinheim [etc.], **1998**.
- [43] J. W. T. Walsh, A. M. Marsden, *History of the CIE, 1913-1988*, Commission internationale de l'éclairage, Vienna, Austria, **1999**.
- [44] T. Young, *Phil. Trans. R. Soc.* **1802**, *92*, 12–48.
- [45] H. von Helmholtz, *Handbuch der Physiologischen Optik*, Voss, Leipzig, **1866**.
- [46] Ł. Skowroński, A. J. Antończak, M. Trzcinski, Ł. Łazarek, T. Hiller, A. Bukaluk, A. A. Wronkowska, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *304*, 107–114.
- [47] B. C. K. Ly, E. B. Dyer, J. L. Feig, A. L. Chien, S. Del Bino, *J. Investig. Dermatol.* **2020**, *140*, 3-12.e1.
- [48] W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, Wiley-VCH, Hoboken, **2006**.
- [49] A. Fullerton, T. Fischer, A. Lahti, K. P. Wilhelm, H. Takiwaki, J. Serup, *Contact Derm.* **1996**, *35*, 1–10.
- [50] E. Lübke, *Farbempfindung, Farbbeschreibung und Farbmessung. Eine Formel für die Farbsättigung*, Springer, Wiesbaden, **2013**.
- [51] G. Kalinna, *J. Oberfl. Techn.* **2012**, *52*, 64–67.
- [52] *DIN EN ISO 18451-2:2018-12, Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe - Begriffe - Teil 2: Einteilung nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten (ISO\_18451-2:2018); Deutsche und Englische Fassung EN\_ISO\_18451-2:2018*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [53] G. Osmond, *AICCM Bulletin* **2012**, *33*, 20–29.
- [54] J. A. Johnson, J. J. Heidenreich, R. A. Mantz, P. M. Baker, M. S. Donley, *Prog. Org. Coat.* **2003**, *47*, 432–442.
- [55] A. Moezzi, A. M. McDonagh, M. B. Cortie, *Chem. Eng. J.* **2012**, *185-186*, 1–22.
- [56] A. K. Jha, K. Prasad, K. Prasad, *Biotechnol. J.* **2009**, *4*, 1582–1585.
- [57] Z. Wang, J. Liu, F. Wang, X. Yu, *Mat. Chem. Phys.* **2011**, *130*, 466–470.
- [58] R. Gettens, E. W. Fitzhugh, R. L. Feller, *Stud. Conserv.* **1974**, *19*, 157–184.
- [59] F. Karakaş, B. Vaziri Hassas, M. S. Çelik, *Prog. Org. Coat.* **2015**, *83*, 64–70.
- [60] N. Kumar, N. K. Bhardwaj, S. K. Chakrabarti, *J. Coat. Technol. Res.* **2011**, *8*, 613–618.
- [61] S. Brown, R. J. H. Clark, *Spectrochim. Acta, Part A* **2013**, *110*, 78–80.
- [62] Ceresana, *Marktstudie Pigmente - Welt*, Ceresana eK, Konstanz, **2018**.
- [63] C. Tian, S. Huang, Y. Yang, *Dyes Pigm.* **2013**, *96*, 609–613.
- [64] J. H. Braun, A. Baidins, R. E. Marganski, *Prog. Org. Coat.* **1992**, *20*, 105–138.

- 
- [65] M. C. Rao, K. Ravindranadh, M. S. Shekhawat in *AIP Conference Proceedings*, Author(s), **2016**, p. 20077.
- [66] J. Winkler, U. Zorll (Eds.) *Die Technologie des Beschichtens*, Vincentz Network, Hannover, **2003**.
- [67] N. Watanabe, T. Kaneko, Y. Uchimarui, S. Yanagida, A. Yasumori, Y. Sugahara, *CrystEng-Comm* **2013**, *15*, 10533–10540.
- [68] H. Zhang, L. Zhu, R. Sun, *J. Eng. Fibers Fabr.* **2014**, *9*, 67–75.
- [69] H. B. Jalali, L. Trabzon, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2016**, *47*, 657–664.
- [70] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- [71] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *259*, 43–52.
- [72] D. P. Macwan, P. N. Dave, S. Chaturvedi, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 3669–3686.
- [73] D. A. Scott, *Stud. Conserv.* **2016**, *61*, 185–202.
- [74] S. Sotiropoulou, D. Sister, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 877–887.
- [75] R. R. Holloway, *Am. J. Archaeol.* **2006**, *110*, 365–388.
- [76] D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, P. Bezdička, *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22*, 223–236.
- [77] D. Reinen, *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, *640*, 2677–2683.
- [78] F. Q. Mariani, K. W. Borth, M. Müller, M. Dalpasquale, F. J. Anaissi, *Dyes Pigm.* **2017**, *137*, 403–409.
- [79] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [80] M. Mohapatra, S. Anand, *Int. J. Eng. Sci. Tech* **2011**, *2*, 127–146.
- [81] W. Bleam in *Soil and environmental chemistry* (Ed.: W. F. Bleam), Elsevier/Academic Press, Amsterdam, **2017**, pp. 385–443.
- [82] F. J. Ewing, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 420–424.
- [83] L. Pauling, S. B. Hendricks, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 781–790.
- [84] N. Nakagiri, M. H. Manghnani, L. C. Ming, S. Kimura, *Phys. Chem. Miner.* **1986**, *13*, 238–244.
- [85] C. B. de Boer, M. J. Dekkers, *Geophys. J. Int.* **2001**, *144*, 481–494.
- [86] J.-P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc, *Chem. Commun.* **2004**, 481–487.
- [87] M. Müller, J. C. Villalba, F. Q. Mariani, M. Dalpasquale, M. Z. Lemos, M. F. Gonzalez Huila, F. J. Anaissi, *Dyes Pigm.* **2015**, *120*, 271–278.
- [88] P. H. Hsu, M. K. Wang, *SSSA* **1980**, *44*, 143–149.
- [89] R. G. Robins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 431–435.
- [90] L. Machala, J. Tuček, R. Zbořil, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3255–3272.
- [91] R. Gómez-Villacieros, L. Hernán, J. Morales, J. L. Tirado, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 513–520.
- [92] R. Giovanoli, R. Brüttsch, *Thermochim. Acta* **1975**, *13*, 15–36.
- [93] H. Gonome, M. Baneshi, J. Okajima, A. Komiya, S. Maruyama, *J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfers* **2014**, *132*, 90–98.
- [94] A. F. Gualtieri, E. Mazzucato, P. Venturelli, A. Viani, P. Zannini, L. Petras, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *82*, 2566–2568.
- [95] M. C. Caggiani, P. Colombari, *J. Raman Spectroscop.* **2011**, *42*, 839–843.
- [96] G. B. Smith, A. Ignatiev, G. Zajac, *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 4186–4196.
- [97] J.-B. Donnet (Ed.) *Carbon black. Science and technology*, Routledge, London, **2018**.
- [98] G. Filou, C. Mathieu (Arkema France), US 2011/0236698 A1, **2009**.
- [99] S. Levine, M.E. Kamen, A. DeFazio, P. Cueli (Revlon Inc.), US4321087A, **1980**.
- [100] A. Kiehl, K. Greiwe, *Prog. Org. Coat.* **1999**, *37*, 179–183.

- 
- [101] H. Hall (Metals Disintegrating Co Inc), US2002891A, **1931**.
- [102] T. Schlegl, S. Trummer, F. Henglein, R. Schneider, T. Schuster (Eckart GmbH & Co.KG), US 2007/0199478 A1, **2007**.
- [103] W. Haupin in *Encyclopedia of Materials*, Elsevier, Amsterdam, **2001**, pp. 132–141.
- [104] R. G. Miekka, D. R. Benoit, R. M. Thomas, J. P. Rettker, K. Josephy, US5624076A, **1995**.
- [105] W. Ostertag, N. Mronga, *Macromol. Symp.* **1995**, *100*, 163–168.
- [106] C. Schmidt, K.R. Bischoff, H. Bernius (Merck Patent GmbH), EP1595921A1, **2005**.
- [107] S. Andes, S. George, M. Herbski, P. Reynders, R. Vogt, J. Dietz (Merck Patent GmbH), DE19836810A1, **1998**.
- [108] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [109] L. Li, P. Pi, X. Wen, J. Cheng, Z. Yang, *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 795–803.
- [110] R. Supplit, U. Schubert, *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 3325–3332.
- [111] Y. Zhang, H. Ye, H. Liu, K. Han, *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 1694–1699.
- [112] W. Ostertag, K. Bittler, G. Bock (BASF AG), EP0033457A2, **1981**.
- [113] W. Ostertag, N. Mronga (BASF AG), US4978394A, **1989**.
- [114] K. M. Haydee, K. E. Dalma in *Recent Progress in Organometallic Chemistry* (Eds.: M. M. Rahman, A. M. Asiri), InTech, **2017**.
- [115] J. M. Stellman (Ed.) *Encyclopaedia of occupational health and safety*, Internat. Labour Office, Geneva, **1998**.
- [116] R. W. Schwartz, M. Narayanan in *Solution processing of inorganic materials* (Ed.: D. B. Mitzi), Wiley, Hoboken, N.J, **2009**, pp. 33–76.
- [117] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer Vienna, Vienna, **2013**.
- [118] S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, S.-i. Hirano, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *29*, 147–153.
- [119] L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3715–3724.
- [120] J. Lewandowska, M. Staszewska, M. Kepczynski, M. Szuwarzyński, A. Łatkiewicz, Z. Olejniczak, M. Nowakowska, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *64*, 67–77.
- [121] S. D. Ramamurthi, D. A. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *73*, 2547–2551.
- [122] M. Paranthaman, S. S. Shoup, D. B. Beach, R. K. Williams, E. D. Specht, *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 1697–1704.
- [123] M. Biswas, P.-C. Su in *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings* (Ed.: N. N. Nikitenkov), InTech, **2017**.
- [124] R. Dorey in *Micro and nano technologies series* (Ed.: R. Dorey), Elsevier, Amsterdam, **2012**, pp. 35–61.
- [125] X. Yu, J. Smith, N. Zhou, L. Zeng, P. Guo, Y. Xia, A. Alvarez, S. Aghion, H. Lin, J. Yu et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, *112*, 3217–3222.
- [126] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, K. V. Manukyan, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14493–14586.
- [127] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, *Curr. Opin. Solid State Mater.* **2008**, *12*, 44–50.
- [128] K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid State Mater.* **2002**, *6*, 507–512.
- [129] K. Laishram, R. Mann, N. Malhan, *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 1703–1706.
- [130] V. D. Zhuravlev, V. G. Bamburov, A. R. Beketov, L. A. Perelyaeva, I. V. Baklanova, O. V. Sivtsova, V. G. Vasil'ev, E. V. Vladimirova, V. G. Shevchenko, I. G. Grigorov, *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 1379–1384.
- [131] A. Jegatha Christy, M. Umadevi, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 4248–4254.

- [132] R. V. Mangalaraja, J. Mouzon, P. Hedström, I. Kero, K.V.S. Ramam, C. P. Camurri, M. Odén, *J. Mater. Process. Technol.* **2008**, *208*, 415–422.
- [133] V. R. Orante-Barrón, L. C. Oliveira, J. B. Kelly, E. D. Milliken, G. Denis, L. G. Jacobsohn, J. Puckette, E. G. Yukihara, *J. Lumin.* **2011**, *131*, 1058–1065.
- [134] L. J. Groven, T. L. Pfeil, T. L. Pourpoint, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 6377–6380.
- [135] M. Piumetti, D. Fino, N. Russo, *Appl. Catal. B* **2015**, *163*, 277–287.
- [136] Udayabhanu, P. C. Nethravathi, M. A. Pavan Kumar, D. Suresh, K. Lingaraju, H. Rajanaika, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *33*, 81–88.
- [137] D. Suresh, P. C. Nethravathi, Udayabhanu, H. Rajanaika, H. Nagabhushana, S. C. Sharma, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *31*, 446–454.
- [138] G. P. Nagabhushana, G. T. Chandrappa, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11539.
- [139] H. Xie, P.-C. Su, *Thin Solid Films* **2015**, *584*, 116–119.
- [140] J. S. Lee, W.-S. Choi, *Mater. Res. Bull.* **2020**, *121*, 110624.
- [141] D. Chen, Y. Xu, Z. An, Z. Li, C. Zhang, *Micro & Nano Lett.* **2019**, *14*, 1052–1055.
- [142] F. Shan, S. W. Chang, J.-H. Koh, S.-J. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 12871–12874.
- [143] D. P. Birnie, *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 1145–1154.
- [144] D. E. Haas, I. D. P.I.I. Birnie, M. J. Zecchino, J. T. Figueroa, *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, *20*, 1763–1766.
- [145] C. Jeffrey Brinker, A. J. Hurd, *J. Phys. III France* **1994**, *4*, 1231–1242.
- [146] L. E. Scriven, *MRS Proc.* **1988**, *121*, 122.
- [147] M. Huffman, *Integr. Ferroelectr.* **1995**, *10*, 39–53.
- [148] M. D. Losego, S. Trolier-McKinstry, *MRS Proc.* **2003**, *784*, 344.
- [149] H. Nagata, S. W. Ko, E. Hong, C. A. Randall, S. Trolier-McKinstry, P. Pinceloup, D. Skamser, M. Randall, A. Tajuddin, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *89*, 2816–2821.
- [150] A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002–2004.
- [151] Y. Fu, N. Bryan, *Opt. Express* **2002**, *10*, 436–442.
- [152] K. de Keukeleere, G. Pollefeyt, J. Feys, J. de Roo, H. Rijckaert, P. Lommens, I. van Driessche, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 231–238.
- [153] American College of Toxicology, *Int. J. Toxicol.* **2005**, *24*, 1–56.
- [154] L. Liu, G. Wu, W. Chen, Z. Xiong, T. He, P. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 429–434.
- [155] S. G. Raptis, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, *Theor. Chim. Acta* **2000**, *105*, 156–164.
- [156] J. P. R. Villiers, J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1975**, *5*, 215–226.
- [157] R. Keuleers, J. Janssens, H.O. Desseyne, *Thermochim. Acta* **2000**, *354*, 125–133.
- [158] P. C. Srivastava, B. N. Singh, C. Aravindakshan, K. C. Banerji, *Thermochim. Acta* **1983**, *71*, 227–236.
- [159] A. S. Gaballa, S. M. Teleb, E. Nour, *J. Korean Chem. Soc.* **2007**, *51*, 339–345.
- [160] D. S. Sagatys, R. C. Bott, G. Smith, K. A. Byriel, C. H.L. Kennard, *Polyhedron* **1992**, *11*, 49–52.
- [161] J. A. Tovilla, R. Vilar, A. J. P. White, *Chem. Commun. (Camb.)* **2005**, 4839–4841.
- [162] M. L. Bai, S. Zhao, S. Asuha, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *115*, 255–258.
- [163] L. Drakopoulou, C. Papatriantafyllopoulou, A. Terzis, S. P. Perlepes, E. Manessi-Zoupa, G. S. Papaefstathiou, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2007**, 51567.
- [164] P. Sharma, J. Bhale, A. Mishra, P. Malviya, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2014**, *534*, 12044.

- [165] S. Yamauchi, Y. Sakai, T. Tominaga, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **1987**, *119*, 283–289.
- [166] A. Heller, A. Barkleit, G. Bernhard, J.-U. Ackermann, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1215–1222.
- [167] K. Muthu, M. Rajasekar, S. Meenakshisundaram, *Opt. Commun.* **2013**, *292*, 111–116.
- [168] R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran, J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1575–1578.
- [169] M. Koman, E. Jona, D. Nagy, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1995**, *210*.
- [170] P. S. Gentile, J. White, S. Haddad, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *8*, 97–103.
- [171] E. V. Savinkina, B. N. Mavrin, D. V. Al'bov, V. V. Kravchenko, M. G. Zaitseva, *Russ. J. Coord. Chem.* **2009**, *35*, 96–100.
- [172] M.W.G. de Bolster, W. L. Driessen, W. L. Groeneveld, C. J. van Kerkwijk, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 439–444.
- [173] Pakinam Askalani, R. A. Bailey, *Can. J. Chem.*, *47*, 2275–2282.
- [174] S. Asuha, H. L. Wan, S. Zhao, W. Deligeer, H. Y. Wu, L. Song, O. Tegus, *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 6579–6584.
- [175] A. Querejeta-Fernández, M. Parras, A. Varela, F. del Monte, M. García-Hernández, J. M. González-Calbet, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6529–6541.
- [176] S. Zhao, H. Y. Wu, L. Song, O. Tegus, S. Asuha, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 926–930.
- [177] U. Russo, S. Calogero, N. Burriesci, M. Petera, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 25–30.
- [178] Z. Durski, T. Gibinski, *Roczniki Chemii* **1972**, *46*, 1945–1952.
- [179] O.B. Ibrahim, *Adc. Appl. Sci. Res.* **2012**, *3*, 3522–3539.
- [180] T. J. Prior, R. L. Kift, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39*, 558–563.
- [181] K. Muthu, S. P. Meenakashisundaram, *J. Cryst. Growth* **2012**, *352*, 158–162.
- [182] W.-C. Tong, J.-C. Liu, Q.-Y. Wang, L. Yang, T.-L. Zhang, *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, *640*, 2991–2997.
- [183] S. Désilets, P. Brousseau, D. Chamberland, S. Singh, H. Feng, R. Turcotte, K. Armstrong, J. Anderson, *Thermochim. Acta* **2011**, *521*, 59–65.
- [184] P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, *Thermochim. Acta* **2004**, *424*, 131–142.
- [185] D. Wang, S. Hui, C. Liu, *Fuel* **2017**, *207*, 268–273.
- [186] F. Geng, Z. Zhao, J. Geng, H. Cong, H.-M. Cheng, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4794–4796.
- [187] D. G. Lewis, V. C. Farmer, *Clay Miner.* **1986**, *21*, 93–100.
- [188] G. Nauer, P. Strecha, N. Brinda-Konopik, G. Liptay, *J. Therm. Anal.* **1985**, *30*, 813–830.
- [189] D. N. Sathyanarayana, *Vibrational spectroscopy. Theory and applications*, New Age International, New Delhi, **2004**.
- [190] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [191] B. Pal, M. Sharon, *Thin Solid Films* **2000**, *379*, 83–88.
- [192] H. Wang, C. Ge, H. Yin, M. Ren, Y. Zhang, Q. Zhou, Z. Wu, J. Huo, T. Jiang (BASF AG), EP2838956B1, **2015**.
- [193] C. G. J. Nmegbu, *IJRET* **2014**, *03*, 346–350.
- [194] B. Liu, X. Zhao, X. Wang, F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 947–953.
- [195] I. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Smith, *J. Chem. Eng. Data* **1962**, *7*, 277–281.
- [196] N. E. Mircescu, M. Oltean, V. Chiş, N. Leopold, *Vib. Spectrosc.* **2012**, *62*, 165–171.
- [197] T. M. Southern, W. W. Wendlandt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3783–3792.

- 
- [198] J. Breternitz, A. Godula-Jopek, D. Gregory, *Inorganics* **2018**, *6*, 59.
- [199] G. Pfaff, *Spezielle Effektpigmente. Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network, Hannover, **2007**.
- [200] J. I. Nieto-Juarez, T. Kohn, *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* **2013**, *12*, 1596–1605.
- [201] J. J. Gulicovski, L. S. Čerović, S. K. Milonjić, *Mater. Manuf. Processes* **2008**, *23*, 615–619.
- [202] L. Skowronski, A. A. Wachowiak, W. Wachowiak, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *421*, 794–801.
- [203] S. van Gils, P. Mast, E. Stijns, H. Terryn, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, *185*, 303–310.
- [204] M. V. Diamanti, B. Del Curto, M. Pedferri, *Color Res. Appl.* **2008**, *33*, 221–228.
- [205] Z. Lu, M. Ren, H. Yin, A. Wang, C. Ge, Y. Zhang, L. Yu, T. Jiang, *Powder Technol.* **2009**, *196*, 122–125.
- [206] Q. Gao, X. Wu, Y. Fan, X. Zhou, *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 534–539.
- [207] X. Zhao, J. Li, Y. Zhang, H. Dong, J. Qu, T. Qi, *Powder Technol.* **2015**, *271*, 262–269.
- [208] B. B. Topuz, G. Gündüz, B. Mavis, Ü. Çolak, *Dyes Pigm.* **2011**, *90*, 123–128.
- [209] X. Zhao, J. Li, Y. Liu, Y. Zhang, J. Qu, T. Qi, *Dyes Pigm.* **2014**, *108*, 84–92.
- [210] Q. Gao, X. Wu, Y. Fan, *Dyes Pigm.* **2014**, *109*, 90–95.
- [211] S. Mahshid, M. Askari, M. S. Ghamsari, *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, *189*, 296–300.
- [212] S. I. Yordanov, L. I. Lakov, I. D. Stambolova, V. N. Blaskov, S. V. Vassilev, V. L. Dyakova, A. E. Elyas, *Surface Morphology and Corrosion Resistance of Neodimium Doped TiO<sub>2</sub> Sol-gel Coatings*, "Prof. Marin Drinov" Publishing House of Bulgarian Academy of Sciences, **2018**.
- [213] A. Behzadnia, M. Montazer, A. Rashidi, M. M. Rad, *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 1815–1826.
- [214] W. A. Thompson, C. Perier, M. M. Maroto-Valer, *Appl. Catal. B* **2018**, *238*, 136–146.
- [215] S. Miszczak, B. Pietrzyk, *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 7461–7465.
- [216] Y. Liang, S. Sun, T. Deng, H. Ding, W. Chen, Y. Chen, *Materials* **2018**, *11*, 450.
- [217] J. Meng, X. Liu, C. Niu, Q. Pang, J. Li, F. Liu, Z. Liu, L. Mai, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3142–3186.
- [218] G. Huang, D. M. Yin, L. M. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15106–15116.
- [219] M. Adnan, K. Li, L. Xu, Y. Yan, *Catalysts* **2018**, *8*, 96.
- [220] J. Chen, P. Zhuang, Y. Ge, H. Chu, L. Yao, Y. Cao, Z. Wang, M. O. L. Chee, P. Dong, J. Shen et al., *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1903875.
- [221] J. dos Santos Ferreira da Silva, D. López Malo, G. Anceski Bataglioni, M. Nogueira Eberlin, C. Machado Ronconi, S. Alves Júnior, G. F. de Sá, *PloS one* **2015**, *10*, e0128436.
- [222] X. Feng, C. Jia, J. Wang, X. Cao, P. Tang, W. Yuan, *Green Chem.* **2015**, *17*, 3740–3745.
- [223] J. N. Joshi, C. M. Moran, H. P. Feininger, J. M. Dow, K. S. Walton, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 5097–5104.
- [224] Z. Kang, S. Wang, L. Fan, M. Zhang, W. Kang, J. Pang, X. Du, H. Guo, R. Wang, D. Sun, *Nature* **2018**, *3*, 121.
- [225] F. Qi, R. S. Stein, T. Friščić, *Green Chem* **2014**, *16*, 121–132.
- [226] J. Reboul, K. Yoshida, S. Furukawa, S. Kitagawa, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 323–330.
- [227] E. Zanchetta, L. Malfatti, R. Ricco, M. J. Styles, F. Lisi, C. J. Coghlan, C. J. Doonan, A. J. Hill, G. Brusatin, P. Falcaro, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 690–699.

- [228] G. Zhan, H. C. Zeng, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 72–81.
- [229] J. Zhao, W. T. Nunn, P. C. Lemaire, Y. Lin, M. D. Dickey, C. J. Oldham, H. J. Walls, G. W. Peterson, M. D. Losego, G. N. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13756–13759.
- [230] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3–14.
- [231] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375.
- [232] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626–636.
- [233] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim et al., *Science (N.Y.)* **2010**, 329, 424–428.
- [234] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, 103, 10186–10191.
- [235] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science (N.Y.)* **2003**, 300, 1127–1129.
- [236] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.* **1998**, 37, 1460–1494.
- [237] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 3042–3066.
- [238] G. Zhang, G. Wei, Z. Liu, S. R. J. Oliver, H. Fei, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 6276–6281.
- [239] G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1430–1449.
- [240] G. Zhang, H. Fei, *Top. Curr. Chem.* **2019**, 377, 32.
- [241] A. Clearfield, K. Demadis, *Metal phosphonate chemistry. From synthesis to applications*, RSC Publishing, Cambridge, **2012**.
- [242] S. J. I. Shearan, N. Stock, F. Emmerling, J. Demel, P. A. Wright, K. D. Demadis, M. Vas-saki, F. Costantino, R. Vivani, S. Sallard et al., *Crystals* **2019**, 9, 270.
- [243] C. T. P. da Silva, A. J. Howarth, M. Rimoldi, T. Islamoglu, A. W. Rinaldi, J. T. Hupp, *Isr. J. Chem.* **2018**, 58, 1164–1170.
- [244] S. Kaskel, *Nachr. Chem.* **2005**, 53, 394–399.
- [245] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38.
- [246] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12368–12369.
- [247] X.-S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16474–16475.
- [248] T. Haneda, M. Kawano, T. Kawamichi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1578–1579.
- [249] M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J. Bacsá, C. Dickinson, H. Park, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2008**, 1287.
- [250] J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. Teat, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 1551–1554.
- [251] Y.-F. Song, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4635–4637.
- [252] T. Gadzikwa, G. Lu, C. L. Stern, S. R. Wilson, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *Chem. Commun.* **2008**, 5493.
- [253] W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12626–12627.
- [254] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. Im Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, 404, 982–986.
- [255] Z. Wang, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4699–4702.
- [256] S. Bernt, V. Guillermin, C. Serre, N. Stock, *Chem. Commun. (Camb.)* **2011**, 47, 2838–2840.

- [257] Chui, Lo Charmant, Orpen, Williams, *Science (N.Y.)* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [258] A. Blomqvist, C. M. Araujo, P. Srepusharawoot, R. Ahuja, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 20173–20176.
- [259] Y. Li, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8136–8137.
- [260] K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7936–7938.
- [261] M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827.
- [262] F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, van den Berg, Maurits W. E., O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6119–6130.
- [263] S. Proch, J. Herrmannsdörfer, R. Kempe, C. Kern, A. Jess, L. Seyfarth, J. Senker, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8204–8212.
- [264] D. Zhao, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 222.
- [265] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.* **1997**, *36*, 1725–1727.
- [266] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1012–1016.
- [267] T. K. Maji, G. Mostafa, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2005**, 2436.
- [268] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe et al., *Nature* **2005**, *436*, 238–241.
- [269] B. Chen, C. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390–1393.
- [270] S. Ma, D. Sun, X.-S. Wang, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2458–2462.
- [271] R. Eberhardt, M. Allmendinger, M. Zintl, C. Troll, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 42–47.
- [272] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940–8941.
- [273] R.-Q. Zou, H. Sakurai, S. Han, R.-Q. Zhong, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8402–8403.
- [274] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144–4148.
- [275] S. Horike, M. Dincă, K. Tamaki, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5854–5855.
- [276] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. de Vos, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7353–7363.
- [277] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284–1293.
- [278] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118–15119.
- [279] M. Li, Z. Zheng, Y. Zheng, C. Cui, C. Li, Z. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 2899–2905.
- [280] Z.-G. Gu, J. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 513–532.
- [281] B. Y. Guan, Le Yu, X. W. D. Lou, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700247.
- [282] X. Shi, A. Wu, H. Yan, L. Zhang, C. Tian, L. Wang, H. Fu, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 20100–20109.
- [283] M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, G. Bahlakeh, *Carbon* **2020**, *161*, 231–251.
- [284] W.-w. Zhan, Q. Kuang, J.-z. Zhou, X.-j. Kong, Z.-x. Xie, L.-s. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1926–1933.
- [285] G. Cai, W. Zhang, L. Jiao, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, *Chem* **2017**, *2*, 791–802.
- [286] Y. Zheng, S.-Z. Qiao, *Chem* **2017**, *2*, 751–752.

- [287] X. Song, S. Chen, L. Guo, Y. Sun, X. Li, X. Cao, Z. Wang, J. Sun, C. Lin, Y. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801101.
- [288] Q. Gan, H. He, K. Zhao, Z. He, S. Liu, *Electrochim. Acta* **2018**, *266*, 254–262.
- [289] C. Young, J. Wang, J. Kim, Y. Sugahara, J. Henzie, Y. Yamauchi, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 3379–3386.
- [290] X. Meng, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 18326–18378.
- [291] Z. Xiao, J. Meng, Q. Li, X. Wang, M. Huang, Z. Liu, C. Han, L. Mai, *Sci. Bull.* **2018**, *63*, 46–53.
- [292] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520–524.
- [293] G. Majano, J. Pérez-Ramírez, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1052–1057.
- [294] Y. Guo, Y. Mao, P. Hu, Y. Ying, X. Peng, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 108–113.
- [295] T. Toyao, K. Liang, K. Okada, R. Ricco, M. J. Styles, Y. Tokudome, Y. Horiuchi, A. J. Hill, M. Takahashi, M. Matsuoka et al., *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 434–441.
- [296] Y. Zhang, J. Chang, J. Zhao, Y. Fang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, *101*, 4262–4274.
- [297] Y. Lin, C. Kong, L. Chen, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1873–1878.
- [298] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3029–3035.
- [299] Y. Yue, Z.-A. Qiao, X. Li, A. J. Binder, E. Formo, Z. Pan, C. Tian, Z. Bi, S. Dai, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1002–1005.
- [300] Zhi Su, Yu-Run Miao, Guanghui Zhang, Jeffrey T. Miller, Kenneth S. Suslick, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8004–8011.
- [301] N. Chang, Z.-Y. Gu, X.-P. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13645–13647.
- [302] K. Zhang, R. P. Lively, M. E. Dose, A. J. Brown, C. Zhang, J. Chung, S. Nair, W. J. Koros, R. R. Chance, *Chem. Commun. (Camb.)* **2013**, *49*, 3245–3247.
- [303] C. Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A. A. Quoinneaud, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12365–12377.
- [304] O. Karagiari, M. B. Lalonde, W. Bury, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18790–18796.
- [305] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16811–16831.
- [306] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1105–1125.
- [307] S. Sorribas, P. Gorgojo, C. Téllez, J. Coronas, A. G. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15201–15208.
- [308] S. Li, W. Zhang, Y. Zhu, Q. Zhao, F. Huo, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 1017–1021.
- [309] S. M. Meckler, C. Li, W. L. Queen, T. E. Williams, J. R. Long, R. Buonsanti, D. J. Milliron, B. A. Helms, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7673–7679.
- [310] I. Stassen, N. Campagnol, J. Franssaer, P. Vereecken, D. de Vos, R. Ameloot, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9308–9311.
- [311] C. Wu, Q. Liu, R. Chen, J. Liu, H. Zhang, R. Li, K. Takahashi, P. Liu, J. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 11106–11115.
- [312] Y. Sun, R. Zhang, C. Zhao, N. Wang, Y. Xie, J.-R. Li, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 33007–33012.

---

## Erklärung A

---

Thorsten Bies  
Goethestraße 45  
64285 Darmstadt

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

Darmstadt, 09.02.21

---

---

## **Erklärung B**

---

Thorsten Bies  
Goethestraße 45  
64285 Darmstadt

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

Darmstadt, 09.02.21

---

---

## Erklärung C

---

Thorsten Bies  
Goethestraße 45  
64285 Darmstadt

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

---

Darmstadt, 09.02.21