

Herstellung und chemo-elektromechanische Charakterisierung von Aktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol

**Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg**

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von
Benedikt Maximilian Roschning

aus
Hamburg

2020

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Jörg Weissmüller

Prof. Dr.-Ing. Robert Meißner

Vorsitz des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. rer. nat. Gerold Schneider

Datum der mündlichen Prüfung:

22.09.2020

Kurzbeschreibung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden millimetergroße Aktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol hergestellt und auf ihr chemo-elektromechanisches Kopplungsverhalten untersucht. Zur Herstellung wurden nanometerdicke Polypyrrolschichten im Porenraum nanoporöser Goldsubstrate abgeschieden. Dazu wurde ein neuartiges Herstellungsverfahren entwickelt, mit dem eine homogene Schichtdickenverteilung über den gesamten Porenraum erzielt werden konnte.

Zur Erzeugung einer makroskopischen Längenänderung wurde der verbleibende Porenraum mit wässriger Perchlorsäure gefüllt und ein elektrisches Potential zwischen dem Probekörper und einer Gegenelektrode angelegt. Das elektrische Potential führt zu einer Überschussladung entlang der Polymerketten, welche durch den selektiven Austausch von Gegenionen zwischen dem Polypyrrol und dem umgebenden Elektrolyt ausgeglichen wird. Der selektive Ionentausch resultiert in einer Eigenspannungsentwicklung in der Polypyrrolschicht, welche das darunter liegende nanoporöse Goldsubstrat reversibel verformt.

Zur Quantifizierung der Eigenspannungsentwicklung wurden nanometerdicke Polypyrrolfilme auf planaren Siliziumsubstraten abgeschieden. Anschließend wurde die Änderung der Filmspannung in Abhängigkeit des elektrischen Potentials durch Messung der Krümmungsänderung der Substrate in wässriger Perchlorsäure bestimmt. Dabei wurde der volumenspezifische Spannungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient als der Parameter ausgemacht, mit dem sich die Kopplung zwischen dem elektrochemischen und mechanischen Verhalten beschreiben lässt. Der ermittelte Wert ist unabhängig von der Polypyrrolfilmdicke und der Potentialscanrate. Darüber hinaus konnte der experimentelle Befund mit einem eigenständigen mikromechanischen Modell bestätigt werden.

In-situ Dehnungsmessungen der nanoporösen Aktoren haben gezeigt, dass die Dehnungsamplitude mit zunehmenden Polypyrrolvolumen quadratisch ansteigt und die Dehnungsamplitude von unbeschichtetem nanoporösem Gold um bis zu zwei Größenordnungen übertrifft. In Anbetracht einer konstanten Spannungs-Ladungskopplung war der quadratische Zusammenhang zwischen der Dehnungsamplitude und dem Polypyrrolvolumen zuerst überraschend. Mithilfe rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen konnte jedoch gezeigt werden, dass mit zunehmenden Polypyrrolvolumen neue Verbindungen aus Polypyrrol zwischen benachbarten Struktureinheiten des nanoporösen Goldsubstrats entstanden sind. Durch diese neuen Verbindungen wird eine zusätzliche Verformung in das nanoporöse Netzwerk eingebracht, mit der sich die quadratische Beziehung verstehen lässt.

Es wurden die Festigkeit, die Steifigkeit und der Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient der nanoporösen Aktoren in Abhängigkeit des Polypyrrolvolumens und der plastischen Vordeformation bestimmt. Solange freier Porenraum für den Ionentransport vorhanden ist, verbessert sich jede dieser Eigenschaften mit steigender Verdichtung. Die mechanische Arbeitsdichte der in dieser Arbeit hergestellten Aktoren ist mit der von handelsüblichen Piezoaktoren vergleichbar.

Abstract

In this thesis, millimeter-sized actuators made from nanoporous gold and polypyrrole were manufactured and investigated with respect to their chemo-electromechanical coupling. To produce these actuators, nanometer-thick polypyrrole layers were deposited in the pore space of nanoporous gold substrates. A novel manufacturing process was developed in order to achieve a homogeneous thickness distribution across the entire pore space.

To induce a macroscopic length change, the remaining pore space was filled with aqueous perchloric acid and an electrical potential was applied between the sample and a counter electrode. The electrode potential creates a charge excess along the polymer chains, which is compensated by the selective transfer of counter ions between the polypyrrole and the surrounding electrolyte. The selective ion exchange results in residual stresses within the polypyrrole layer, which reversibly deform the underlying nanoporous gold substrate.

In order to quantify the residual stress development, nanometer-thick polypyrrole films were deposited on planar silicon substrates. Subsequently, the change in film stress was determined as function of the electrode potential by measuring the change of the substrate curvature in aqueous perchloric acid. The volume-specific stress-charge coupling coefficient was identified as the parameter describing the coupling between the electrochemical and mechanical characteristics. Its magnitude is independent of the polypyrrole film thickness and the potential scan rate. Additionally, an independent micromechanical model confirmed the experimental findings.

In situ strain measurements of the nanoporous actuators indicated that the strain amplitude increases quadratically with increasing polypyrrole volume and exceeds the strain amplitude of uncoated nanoporous gold by up to two orders of magnitude. Considering a constant stress-charge coupling, the quadratic relationship between the strain amplitude and the polypyrrole volume was unexpected. Scanning electron microscopy revealed that, as the polypyrrole volume increases, new polypyrrole bonds are formed between adjacent ligaments of the nanoporous gold substrate. These new connections induced an additional deformation within the nanoporous network, with which the quadratic relationship can be explained.

The strength, the stiffness and the strain-charge coupling coefficient of the nanoporous actuators were determined as a function of the polypyrrole volume and the plastic predeformation. As long as the open pore space is available for ion transport, each of these properties improves with increasing densification. The mechanical work density of the actuators produced in this work is comparable to that of commercially available piezo ceramics.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
1.1 Definition und Funktionsweise von Aktoren	1
1.2 Polypyrrol als Modellmaterial elektrisch leitfähiger Polymere	1
1.3 Aktoren mit Polypyrrol als Funktionsmaterial	2
1.4 Nanoporöses Gold als Substrat zur Herstellung polypyrrolbasierter Aktoren	3
1.5 Ziele dieser Arbeit und experimentelle Ansätze	5
1.6 Gliederung der Arbeit	5
2 Grundlagen	7
2.1 Elektrochemische Grundlagen	7
2.1.1 Elektrochemische Zelle	7
2.1.2 Dreielektrodenaufbau	7
2.1.3 Elektrodenprozesse	7
2.1.4 Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche	8
2.1.5 Chronoamperometrie	10
2.1.6 Cyclovoltammetrie	10
2.2 Mechanische Grundlagen	12
2.2.1 Oberflächenspannung und elastische Flächenspannung	12
2.2.2 Spannungs-Ladungskopplung planarer Metallelektroden	12
2.2.3 Spannungen in dünnen Filmen	13
2.3 Elektrisch leitfähige Polymere	15
2.3.1 Orbitalstruktur und Hybridisierung	15
2.3.2 Molekülstruktur, Ladungstransport und Dotierung	16
2.4 Polypyrrol	20
2.4.1 Polymerisation	20
2.4.2 Molekulare Ordnung	20
2.4.3 Elektrochemische Eigenschaften	22
2.4.4 Mechanische Eigenschaften	23
2.4.5 Chemo-elektromechanische Kopplung	23
2.5 Nanoporöses Gold als Modellmaterial nanoporöser Metalle	24
2.5.1 Herstellung	24
2.5.2 Mikrostruktur	25
2.5.3 Mechanische und elektrochemische Eigenschaften	26
2.5.4 Chemo-elektromechanische Kopplung	26
3 Experimenteller Aufbau und Messmethodik	29
3.1 Elektrochemische Charakterisierung und Referenzelektroden	29

3.2	Spannungs-Ladungskopplung dünner Polypyrrolfilme	29
3.2.1	Herstellung mit Polypyrrol beschichteter Silizium-Goldsubstrate	29
3.2.2	In-situ Filmspannungsmessung	30
3.3	Aktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol	32
3.3.1	Herstellung mit Polypyrrol beschichteter nanoporöser Goldsubstrate	32
3.3.2	In-situ Messung der Aktorik	33
3.3.3	Korrektur der Steifigkeit der elektrodynamischen Prüfmaschine	35
4	Ergebnisse	37
4.1	Spannungs-Ladungskopplung dünner Polypyrrolfilme	37
4.1.1	Polypyrrolabscheidung und Filmdicke	37
4.1.2	Elektrochemische Charakterisierung	38
4.1.3	In-situ Krümmungsmessung und Auflösung des Versuchsaufbaus	41
4.1.4	Spannungs-Ladungskopplung	42
4.1.5	Reaktionsgeschwindigkeit – Messung der Filmspannungsantwort auf Potentialsprünge	44
4.2	Dehnungs-Ladungskopplung von Aktoren aus nanoporösem Gold und Po- lypyrrol	45
4.2.1	Gefüge der nanoporösen Goldsubstrate	45
4.2.2	Vergrößertes Gefüge, Polypyrrolabscheidung und Schichtdicke	47
4.2.3	Elektrochemische Charakterisierung	51
4.2.4	In-situ Dehnungsmessung	52
4.2.5	Dehnungs-Ladungskopplung in Abhängigkeit des Polypyrrolanteils	54
4.2.6	Reaktionsgeschwindigkeit – Messung der Dehnungsantwort auf Po- tentialsprünge	55
4.2.7	Entwicklung der Dehnungs-Ladungskopplung mit steigender plasti- scher Verformung	56
5	Diskussion	59
5.1	Spannungs-Ladungskopplung dünner Polypyrrolfilme	59
5.1.1	Elektrodenprozesse	59
5.1.2	Gleichgewichtsverhalten der ermittelten Materialkennwerte	59
5.1.3	Einfluss des Substrats auf die chemo-elektromechanische Kopplung	60
5.1.4	Analytische Betrachtung der chemo-elektromechanischen Kopplung	60
5.1.5	Vergleich der Kopplungsparameter aus dem Modell und dem Expe- riment	61
5.2	Dehnungs-Ladungskopplung von Aktoren aus nanoporösem Gold und Po- lypyrrol	62
5.2.1	Vergleich zwischen Filmdicke und Polypyrrolvolumenanteil	62
5.2.2	Einfluss der axialen Ligamentverformung auf die Dehnung der po- rösen Netzwerkstruktur	63
5.2.3	Einfluss der Normaldehnung der Polypyrrolschicht auf die Dilatation der porösen Netzwerkstruktur	64
5.2.4	Analytische Betrachtung der Aktorik als Reaktion auf die Dilatation der Polypyrrolschicht in Normalrichtung zur Substratoberfläche	65
5.2.5	Aktorikverhalten in Abhängigkeit der plastischen Verformung	68
5.2.6	Mechanische Eigenschaften und Arbeitsdichte	68
5.3	Fazit	71

6 Zusammenfassung und Ausblick	73
6.1 Zusammenfassung	73
6.2 Ausblick	75
Literatur	77

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle bestehend aus einer Metall- und einer Polypyrrolelektrode.	1
1.2	Beispiele polypyrrolbeschichteter nanoporöser Substrate.	3
2.1	Schematische Darstellung des Dreielektrodenaufbaus.	8
2.2	Schematische Darstellung der elektrolytischen Doppelschicht mit negativer Überschussladung an einer Metallelektrode.	9
2.3	Cyclovoltammogramm einer polykristallinen Goldelektrode.	11
2.4	Spannungsentwicklung in dünnen Filmen.	14
2.5	Hybridisierung des Kohlenstoffatoms.	15
2.6	Ethanmolekül, bestehend aus zwei sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff- und sechs Wasserstoffatomen.	16
2.7	Ethenmolekül, bestehend aus zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff- und vier Wasserstoffatomen.	16
2.8	Polyacetylenmolekül als Beispiel eines konjugierten Polymers.	17
2.9	Erzeugung geladener Solitonen.	18
2.10	Nichtdegenerierte Grundzustände von Polypyrrol.	18
2.11	Verschiedene Oxidationszustände von Polypyrrol.	19
2.12	Polymerisationsmechanismus von Polypyrrol durch Kopplung von Radikalkationen.	21
2.13	Typisches Cyclovoltammogramm von Polypyrrol(BF_4).	22
2.14	Primärer Mechanismus der Volumenänderung in elektrisch leitfähigen Polymeren.	24
2.15	Struktur von nanoporösem Gold.	25
2.16	Spannungs-Dehnungsverhalten von nanoporösem Gold mit den Ligamentgrößen $L = 20, 40$ und 120 nm unter uniaxialer Druckbelastung.	27
3.1	Experimenteller Aufbau zur in-situ Filmspannungsmessung.	31
3.2	Experimenteller Aufbau für die in-situ Dehnungsmessungen.	34
3.3	Bestimmung der Steifigkeit der elektrodynamischen Prüfmaschine.	35
4.1	Kinetik der Elektrodeposition von Polypyrrol.	37
4.2	Messung der Filmdicke.	38
4.3	Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Messungen an Polypyrrolfilmen.	39
4.4	Bestimmung der Kapazität von Polypyrrol.	40
4.5	Auflösung der in-situ Krümmungsmessung.	41
4.6	Bestimmung der chemo-elektromechanischen Kopplung von Polypyrrolfilmen.	43
4.7	Spannungs-Ladungskopplung von Polypyrrol.	44
4.8	Spannungsantwort eines Polypyrrolfilms auf Potentialsprünge.	45
4.9	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von nanoporösem Gold nach der elektrochemischen Legierungskorrosion.	46

4.10	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nanoporösen Gold-Polypyrrolaktors hergestellt nach Methode I.	48
4.11	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nanoporösen Gold-Polypyrrolaktors hergestellt nach Methode II.	49
4.12	Entwicklung der Filmdicke in der Mitte von nach Methode II hergestellten Proben.	50
4.13	Auswertung der Polypyrrolfilmdicke in Hybridmaterialien aus nanoporösem Gold und Polypyrrol.	51
4.14	Bestimmung der Kapazität von Hybridmaterialien aus nanoporösen Gold und Polypyrrol.	52
4.15	Aktorikversuche an Hybridmaterialien aus nanoporösem Gold (NPG) und Polypyrrol (PPy).	53
4.16	Bestimmung der chemo-elektromechanischen Kopplung von Hybridaktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol.	54
4.17	Dehnungs-Ladungskopplung von Hybridaktoren aus nanoporösen Gold und Polypyrrol.	55
4.18	Dehnungsantwort von Hybridmaterialien aus nanoporösem Gold und Polypyrrol auf Potentialsprünge.	56
4.19	Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften und der Aktorik von Hybridmaterialien aus nanoporösem Gold und Polypyrrol bei plastischer Verformung.	57
5.1	Bruchfläche einer Hybridprobe aus nanoporösem Gold und Polypyrrol. . . .	65
5.2	Ausbildung neuer Querverbindungen zwischen benachbarten Ligamenten mit zunehmender Polypyrrolfilmdicke.	66
5.3	Ausbildung neuer Querverbindungen zwischen benachbarten Ligamenten durch plastische Verdichtung.	69

Tabellenverzeichnis

3.1	Steifigkeit der elektrodynamischen Prüfmaschine.	36
4.1	Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Polypyrrolfilme.	38
5.1	Vergleich der Kennwerte der Hybridaktoren zu Piezokeramiken.	70

1 Einleitung

1.1 Definition und Funktionsweise von Aktoren

Ein Funktionselement, welches die Umwandlung von elektrischer Energie in eine mechanische Bewegung ermöglicht, wird als Aktor bezeichnet [1]. Solche elektromechanischen Aktoren lassen sich je nach Funktionsweise unterteilen. In Elektromotoren geschieht die Umwandlung zum Beispiel durch die Kraftwirkung magnetischer Felder auf stromdurchflossene Leiter, in Piezokeramiken durch die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte im Kristallgitter als Reaktion auf ein elektrisches Feld und in Formgedächtnislegierungen durch thermisch ausgelöste Phasenumwandlungen [1, 2].

Die vorliegende Arbeit baut auf einer kürzlich veröffentlichten Studie [3] über die Aktorik als Reaktion auf elektrochemische Prozesse in elektrisch leitfähigen Polymerschichten im Porenraum nanoporöser Metallsubstrate auf. Im folgenden Kapitel werden der gegenwärtige Stand der Forschung, die sich daraus ergebende wissenschaftliche Fragestellung und die Ziele dieser Arbeit vorgestellt.

1.2 Polypyrrol als Modellmaterial elektrisch leitfähiger Polymere

Seit der Entdeckung elektrisch leitfähiger Polymere in den 1970er-Jahren [4–6] hat sich insbesondere Polypyrrol als Modellmaterial zur Untersuchung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften etabliert. Wesentliche Gründe für diese Entwicklung sind die hohe elektrische Leitfähigkeit und die gute Beständigkeit gegen Umgebungseinflüsse [7]. Befindet sich ein Körper aus Polypyrrol, wie in Abbildung 1.1 dargestellt, gemeinsam mit einer

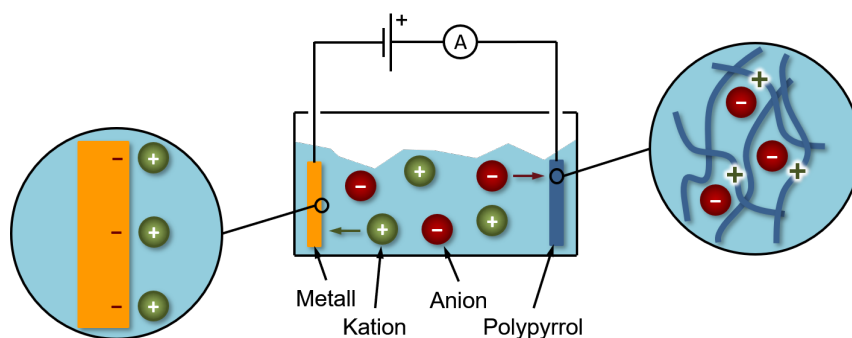


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle bestehend aus einer Metall- und einer Polypyrrolelektrode. Durch Anlegen eines elektrischen Potentials sammeln sich Ladungsträger in einer schmalen Raumladungszone nahe der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche beziehungsweise entlang der Polymerketten. Der Ladungsüberschuss wird durch Ionen mit entgegengesetzter Ladung ausgeglichen. Im Gegensatz zur Metallelektrode ist die Polypyrrolelektrode für die Ionen und deren Lösemittel durchlässig.

Gegenelektrode in einem Elektrolyt und wird ein elektrisches Potential angelegt, so führt dies zu einer Ladungsverschiebung zwischen den Elektroden. Im Gegensatz zu massiven Metallelektroden, bei denen sich die Ladungsträger in einer schmalen Raumladungszone nahe der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche ansammeln [8], ist der Ladungsträgerüberschuss über das Volumen der Polypyrrolelektrode entlang der Polymerketten verteilt [9]. Diese Überschussladung wird durch die Ansammlung von Ionen mit entgegengesetzter Ladung in der unmittelbaren Nähe ausgeglichen. Da das Polypyrrol aus miteinander verbundenen Kohlenstoffketten besteht, ist es für kleine Ionen und deren Lösemittelmoleküle durchlässig [10]. Die durch den Ladungsüberschuss angezogenen Gegenionen lagern sich zwischen den Polymerketten an und verändern somit das Volumen der Polypyrrolelektrode [9, 11–16]. Solange der Ionenaustausch selektiv erfolgt – es werden also entweder nur Anionen oder nur Kationen zur Ladungskompensation ausgetauscht –, lässt sich die Ionenkonzentration in der Polypyrrolelektrode durch die Überschussladung beziehungsweise durch das angelegte elektrische Potential steuern. Die Änderung der Ionenkonzentration beeinflusst unter anderem die elektrische Leitfähigkeit [4, 5], die mechanischen Eigenschaften [17, 18], die optische Absorption [19] sowie die ionische Permeabilität [20, 21]. Die Veränderung dieser Eigenschaften, sowie die Speicherung von Ionen im Polypyrrolvolumen, ermöglicht die Verwendung von Polypyrrol als Funktionsmaterial in Anwendungen wie elektrochemischen Sensoren [22, 23], Transistoren [24], schaltbaren Membranen [25], Kondensatoren [26, 27] oder Batterien [28].

Der selektive Ionenaustausch einer Polypyrrolelektrode mit dem umgebenden Elektrolyt führt zu einer makroskopischen Volumenänderung [9, 11–16, 29] und damit zu einer direkten Umwandlung von elektrischer in mechanische Energie. Durch die hohe elektrochemische Zyklenstabilität [30], einer niedrigen Betriebsspannung [31] und Dehnungen von bis zu 40 % [30, 32–34] eignet sich Polypyrrol hervorragend als Funktionsmaterial in Aktorikanwendungen [12, 13, 35–37].

1.3 Aktoren mit Polypyrrol als Funktionsmaterial

Polypyrrol wird üblicherweise in dünnen Schichten, welche Dicken vom Nanometer- bis in den Mikrometerbereich aufweisen, hergestellt [9]. Die Herstellung makroskopischer, millimetergroßer Aktoren lässt sich durch die Beschichtung elektrisch leitfähiger Substrate realisieren. Der Aufbau besteht also aus den Phasen Substrat, Polypyrrol und Elektrolyt. In der Literatur vorgestellte Konzepte umfassen doppelagige Biegebalken [10, 38], mehrlagige Axialdehnungsaktoren [25] oder beschichtete Fasern, die zu Garnen versponnen sind [36]. In den genannten Beispielen resultiert die Aktorik nicht aus der direkten, freien Ausdehnung des Polypyrrols, sondern aus der Eigenspannungsentwicklung in der lateral verankerten Polypyrrolschicht. Die elektrochemisch gesteuerte Filmspannung wird auf das darunterliegende Substrat übertragen und verformt dieses reversibel. Die der Aktorik zugrunde liegende Kenngröße ist daher die Wechselwirkung zwischen der Eigenspannungsentwicklung im Polypyrrolfilm und der übertragenen Ladung. Es ist bereits bekannt, dass sich die Filmspannung im Polypyrrol proportional zur übertragenen Ladung entwickelt. Die wenigen Studien [39, 40], welche die Spannungs-Ladungskopplung dünner Polypyrrolfilme untersuchen, liefern jedoch keine volumenspezifischen Ladungsdichten und ermöglichen daher keine quantitativen Aussagen über eventuelle Kopplungsparameter.

Damit sich mit schichtbasierten Polypyrrolaktoren messbare Dehnungsamplituden erzielen lassen, müssen die Polypyrrolfilme so dick wie möglich ausfallen und die Substrate eine geringe Dicke oder hohe Nachgiebigkeit aufweisen. Dünne Polypyrrolschichten ermöglichen

schnelle Ansprechzeiten, da die Transportstrecke für den langsamen diffusiven Ionenaustausch innerhalb des Polymers minimiert wird [31, 41, 42]. Die mechanische Belastbarkeit von Polypyrrolaktoren scheint demnach mit einer Zunahme der Ansprechzeit einherzugehen. Um diese scheinbare Unvereinbarkeit einer hohen Belastbarkeit mit einer schnellen Ansprechzeit aufzulösen, wurden polypyrrolbasierte Aktoren entwickelt, deren Substrate aus steifen nanoporösen Trägerstrukturen wie Kohlenstoffnanoröhren-Netzwerken [43, 44], goldbeschichteten Nylonfasern [45] oder nanoporösen Metallen [3] bestehen. Abbildung 1.2 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Materialien. Die Beschichtung nanoporöser Trägerstrukturen mit einer nanometerdicken Polypyrrolschicht ermöglicht die Verwendung elektroaktiver Polypyrrolfilme in millimetergroßen, dreidimensionalen Aktoren. Im Gegensatz zu mikrometerdicken Polypyrrolfilmen gewährleistet die offenporige Struktur der Nanoskelette schnelle Ansprechzeiten durch die Kombination aus dem schnellen Ionentransport im Elektrolyt und der geringen Polypyrrolfilmdicke [3].

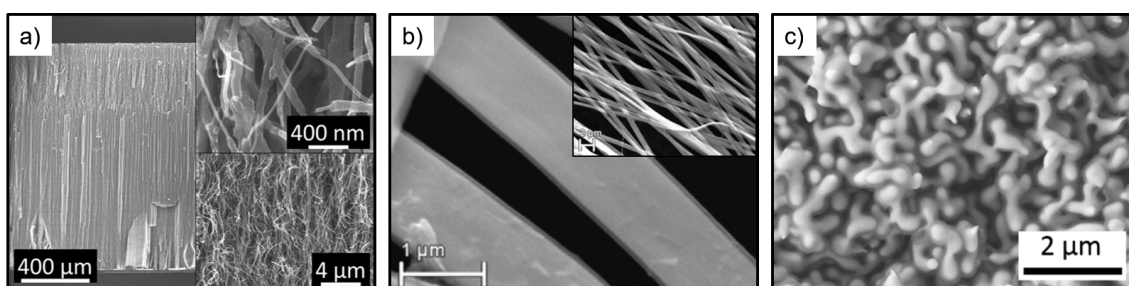


Abbildung 1.2: Beispiele polypyrrolbeschichteter nanoporöser Substrate. a) Kohlenstoffnanoröhren-Netzwerke; Nachdruck aus [44] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley & Sons. b) Goldbeschichtete Nylonfasern; Nachdruck aus [45] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society. c) Nanoporöses Gold; Nachdruck aus [3] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

1.4 Nanoporöses Gold als Substrat zur Herstellung polypyrrolbasierter Aktoren

Durch die Beschichtung nanoporöser Metallsubstrate mit Polypyrrol lassen sich millimetergroße, dreidimensionale Aktoren herstellen, die über ein schnelles Ansprechverhalten verfügen und gleichzeitig eine hohe mechanische Steifigkeit und Festigkeit besitzen. Interessanterweise hat sich gezeigt, dass sich nanoporöse Metalle ähnlich wie Polypyrrol als elektromechanische Aktoren nutzen lassen [46–51]. Die Aktorik erfolgt dabei aber nicht durch eine Volumenänderung der Festkörperphase, sondern sie resultiert aus einer Änderung der elastischen Flächenspannung als Reaktion auf die Modifikation der Oberflächenladungsdichte [52–55]. Die Dehnungsamplitude hängt unter anderem von dem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis ab und erreicht bei sehr kleinen Strukturgrößen Werte von bis zu einem Prozent [48]. Die effektive Spannungs-Ladungskopplung mit Polypyrrol beschichteter Metalloberflächen kann also für den Grenzfall einer verschwindenden Polymerschicht nicht zu Null extrapoliert werden. Gerade in diesem Zusammenhang ist die Frage nach dem Einfluss des unter dem Polypyrrol liegenden Substrats auf die resultierende Spannungs-Ladungskopplung – und ob diese von der Filmdicke abhängt – von entscheidender Bedeutung.

Eines der am intensivsten untersuchten nanoporösen Metalle ist nanoporöses Gold. Dieses Material lässt sich relativ einfach durch das selektive Herauslösen des weniger edlen Elements aus einer metallischen Zweistofflegierung, wie beispielsweise Silber aus einer Gold-Silber-Legierung [56–58], herstellen. Nanoporöses Gold besitzt eine offenporige Netzwerkstruktur mit einer Strukturgröße, die sich zum Beispiel durch thermische Behandlung von einigen zehn bis zu einigen hundert Nanometern einstellen lässt [56, 57, 59, 60]. Die während der Aktorik auftretende Dehnung skaliert dabei mit der spezifischen Oberfläche [46] und nimmt mit abnehmender Strukturgröße zu [61]. Obwohl das Material eine Porosität von etwa 70 % aufweist [62], besitzt es erhebliche Werte der effektiven Festigkeit und Steifigkeit [62–65]. In weiterführenden Studien konnte gezeigt werden, dass sich die mechanischen Eigenschaften durch das Auffüllen des Porenraums mit einem Polymer weiter verbessern lassen [66, 67]. Ausgehend von dieser Beobachtung wurde bereits in Referenz [3] vorgeschlagen, dass mit Polypyrrol beschichtetes nanoporöses Gold ein exzellentes Modellmaterial ergibt, welches die hohe Dehnungsamplitude von Polypyrrol mit den mechanischen Eigenschaften des nanoporösen Metalls kombiniert.

Der Ansatz, die innere Oberfläche nanoporöser Metalle mit elektrisch leitfähigen Polymeren zu beschichten, wurde bereits in früheren Studien vorgestellt. So wurden zum Beispiel nanoporöse Goldfilme mit Polypyrrol [68] oder Polyanilin [69] beschichtet und für die Verwendung als Superkondensatoren untersucht. Zur Demonstration der elektrolytfreien Aktorik wurden in einem vergleichbaren Ansatz Polyanilin [70] und Paraffin [71] in nanoporösen Goldfilmen abgeschieden. In einer ersten Machbarkeitsstudie zur Abscheidung von Polypyrrol im Porenraum millimetergroßer nanoporöser Goldproben [3] wurde gezeigt, dass sowohl die Kapazität als auch die Dehnungsamplitude mit der abgeschiedenen Polypyrrolmenge zunimmt. Aus der Kombination der geringen Polypyrrolschichtdicke und dem schnellen Ionentransport im Elektrolyt ergeben sich millimetergroße Aktoren mit einer geringen Ansprechzeit. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Dehnung für ein und dieselbe Probe mit der übertragenen Ladungsmenge skaliert. Eine detaillierte Analyse der Dehnungs-Ladungskopplung bei unterschiedlichen Polypyrrolanteilen sowie deren Beziehung zur Spannungs-Ladungskopplung der reinen Polymerphase steht jedoch noch aus.

Studien zu den mechanischen Eigenschaften von nanoporösem Gold haben gezeigt, dass sowohl die Festigkeit als auch die Steifigkeit mit abnehmender Strukturgröße zunimmt [62]. Mit einem Ligamentdurchmesser von 250 nm besitzen die in Referenz [3] untersuchten Probekörper aus nanoporösem Gold und Polypyrrol eine vergleichsweise grobe Struktur und weisen somit geringe Festigkeits- und Steifigkeitswerte auf [62]. Für die Entwicklung steifer und fester Aktoren ist es daher notwendig die Strukturgröße zu verringern. Dabei erschweren jedoch Transportbeschränkungen und eine erhöhte spezifische Oberfläche die Abscheidung von Polypyrrol im Porenraum. Das hohe aus der verringerten Strukturgröße resultierende Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis begünstigt die Verarmung der zur Abscheidung notwendigen Pyrrolmonomere im Porenraum. Zur Fortsetzung der Polypyrroldeposition müssen neue – aus dem das nanoporöse Substrat umgebenden Elektrolyt stammende – Monomere in den Porenraum transportiert werden. Da dieser Transport mittels Diffusion stattfindet, werden die Pyrrolmonomere direkt nach dem Eintritt in den Porenraum abgeschieden. Es entsteht ein über den nanoporösen Probekörper verlaufender Gradient der Polymerschichtdicke von außen nach innen. Im Laufe des Prozesses kommt es schließlich zur Verstopfung der äußeren Poren und zu einer Überbeschichtung der gesamten Struktur.

1.5 Ziele dieser Arbeit und experimentelle Ansätze

Die übergeordnete Zielsetzung dieser Arbeit ist die Herstellung und die Charakterisierung der chemo-elektromechanischen Kopplung von Aktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol. Dazu wurde ein Herstellungsverfahren entwickelt, welches die im vorangegangenen Abschnitt erläuterten Schwierigkeiten durch Transportbeschränkungen und die hohe spezifische Oberfläche bei kleinen Strukturgrößen bewältigt und somit eine homogene Beschichtung von nanoporösen Goldsubstraten mit Polypyrrol ermöglicht. Zur Untersuchung und Quantifizierung der Dehnungs-Ladungskopplung wurde die elektrochemische Aktorik von Probekörpern aus nanoporösem Gold und Polypyrrol bei unterschiedlichen Polypyrrolanteilen bestimmt. Dies geschah durch die simultane Messung der übertragenen Ladung und der Längenänderung. Die einzelnen Probekörper wurden dabei als Arbeitselektrode in einer elektrochemischen Zelle montiert und einer zyklischen Potentialänderung ausgesetzt, wobei die Längenänderung von einem Dilatometer erfasst wurde. Um weitere Messungen durchzuführen, wurde die elektrochemische Zelle in einer elektrodynamischen Prüfmaschine eingebaut. Im Unterschied zum Dilatometer ermöglicht die elektrodynamische Prüfmaschine eine plastische Verformung der Probekörper und damit die Untersuchung der Dehnungs-Ladungskopplung bei verschiedenen Verdichtungs Zuständen. Zusätzlich lassen sich mit diesem Aufbau die Festigkeit und die Steifigkeit bestimmen. Aus der maximalen Dehnungsamplitude und der Steifigkeit lässt sich die Arbeitsdichte ermitteln, sodass die hergestellten Hybridmaterialien eingeordnet und mit konventionellen Aktoren verglichen werden können.

Um die der Aktorik zugrunde liegenden Mechanismen zu verstehen, muss die Spannungs-Ladungskopplung dünner, auf einem Substrat verankerter Polypyrrolfilme quantifiziert werden. Dazu wurden dünne Filme aus Polypyrrol auf starren Siliziumsubstraten abgeschieden. In in-situ Biegeversuchen lässt sich die Filmspannung aus einer geringen Krümmungsänderung der beschichteten Substrate bestimmen. Durch die simultane Messung der Filmspannung und der übertragenen Ladung während einer zyklischen Änderung des elektrischen Potentials ergaben sich der Spannungs-Ladungskopplungskoeffizient und die volumenspezifische Kapazität als Kennwerte. Des Weiteren wurde der Einfluss des unter dem Polypyrrol befindlichen Substrats¹ auf die gemessene Spannungs-Ladungskopplung im Grenzfall sehr dünner Polypyrrolschichten untersucht, indem die Filmdicke inkrementell von 100 auf 10 nm reduziert wurde.

1.6 Gliederung der Arbeit

Die Struktur dieser Arbeit setzt sich wie folgt zusammen:

In **Kapitel 2** werden die für das Verständnis und die Interpretation der durchgeführten Experimente und deren Ergebnisse notwendigen Grundlagen zusammengefasst. Dabei wird neben den allgemeinen elektrochemischen und mechanischen Grundlagen insbesondere auf die Herstellung, die Struktur und die chemo-elektromechanischen Eigenschaften der verwendeten Materialien – Polypyrrol und nanoporöses Gold – eingegangen.

Kapitel 3 liefert eine detaillierte Beschreibung der Probenherstellung und der in dieser Arbeit entwickelten und verwendeten Messaufbauten.

Die experimentellen Ergebnisse und die Beschaffenheit der hergestellten Probekörper werden in **Kapitel 4** präsentiert. Die Ergebnisse umfassen unter anderem die elektrochemische Charakterisierung, die chemo-elektromechanische Kopplung sowie die mechanischen

¹In diesem Fall eine 40 nm dicke Goldschicht, siehe Abschnitt 3.3.1.

Eigenschaften. Da die im Experiment auftretenden Krümmungsänderungen mit Werten in der Größenordnung von 10^{-4} m^{-1} äußerst gering sind, wird zusätzlich die Auflösung des Messaufbaus bestimmt und diskutiert. Darüber hinaus wird das Herstellungsverfahren der Hybridproben aus nanoporösem Gold und Polypyrrol detailliert erläutert und diskutiert. Dies erfolgt bereits an dieser Stelle, da die Entwicklung des Verfahrens iterativ erfolgt und die endgültige Auswahl der Parameter auf vorangegangenen Ergebnissen beruht.

In **Kapitel 5** werden die Ergebnisse des chemo-elektromechanischen Kopplungsverhaltens der Hybridaktoren in Bezug zu der chemo-elektromechanischen Kopplung dünner Polypyrrolfilme gesetzt und diskutiert. Zusätzlich wird die mechanische Arbeitsdichte der Hybridaktoren bestimmt und mit kommerziell erhältlichen Piezoaktoren verglichen. Das anschließende Fazit unterstreicht die Relevanz der Ergebnisse des Modellmaterials aus nanoporösem Gold und Polypyrrol in Bezug auf den Transfer zu anwendungsorientierten Substratmaterialien.

Kapitel 6 liefert eine Zusammenfassung und gibt im Ausblick Ansätze und Ideen zur auf dieser Arbeit aufbauenden Erforschung von Aktoren aus nanoporösen Metallen und elektrisch leitfähigen Polymeren.

2 Grundlagen

2.1 Elektrochemische Grundlagen

2.1.1 Elektrochemische Zelle

Eine elektrochemische Zelle besteht im Wesentlichen aus zwei in einem *Elektrolyt* eingetauchten elektrischen Leitern. Diese Leiter werden als *Elektroden* bezeichnet und sind so miteinander verbunden, dass zwischen ihnen ein elektrisches Potential angelegt werden kann. Der Ladungstransport im Leiterkreis findet in den Elektroden durch Elektronenleitung und im Elektrolyt durch Ionentransport statt. Die Elektronenleitung lässt die Elektroden unverändert zurück, wohingegen die Ionenleitung eine Veränderung der Elektrodenoberfläche oder des Elektrolyten an der Phasengrenze bewirkt [72]. In einer elektrochemischen Zelle laufen die Änderungsprozesse an der Grenzfläche zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt entweder freiwillig (*galvanisches Element*) oder unter Energiezufuhr (*elektrolytische Zelle*) ab. Es wird also chemische in elektrische oder elektrische in chemische Energie umgewandelt.

2.1.2 Dreielektrodenaufbau

Die chemische Gesamtreaktion einer elektrochemischen Zelle besteht aus zwei unabhängigen Teilreaktionen. Dabei reagiert jede Halbreaktion auf die Potentialdifferenz an der Grenzfläche der entsprechenden Elektrode [8]. Da an den Elektroden jeweils unterschiedliche Prozesse ablaufen, ist es sinnvoll die Elektrodenprozesse getrennt voneinander zu betrachten. Die überwachte Elektrode wird dabei als *Arbeits Elektrode* bezeichnet. Damit die Vorgänge an einer Elektrode in Abhängigkeit des Potentials beschrieben werden können, muss das Potential gegen eine andere Halbzelle mit bekanntem Potential bestimmt werden. Für gewöhnlich ändert sich jedoch das Potential einer stromdurchflossenen Elektrode in Abhängigkeit der Stromstärke [72]. Die Verwendung einer stromdurchflossenen *Gegenelektrode* als Bezugspunkt führt daher zu Messungenauigkeiten. Um ein konstantes Bezugspotential zu erhalten, wird der Messaufbau üblicherweise um eine *Referenzelektrode* ergänzt, durch welche ein vernachlässigbarer Strom fließt. Die Anordnung der Elektroden im sogenannten Dreielektrodenaufbau ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Dabei wird das Potential zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode sowie der Strom zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode bestimmt. Der Strom und das Potential werden von einem Messgerät (*Potentiostat*) mit hoher Eingangsimpedanz kontrolliert, sodass der Stromfluss durch die Referenzelektrode sehr gering ist und die Potentialverschiebung damit vernachlässigbar wird.

2.1.3 Elektrodenprozesse

Als Reaktion auf ein elektrisches Potential entsteht an einer Elektrodenoberfläche entweder ein Überschuss oder ein Defizit an Ladungsträgern. Wenn an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt ein Elektronentransfer stattfindet, werden dort vorhandene elektroaktive Spezies oxidiert oder reduziert. Die elektroaktiven Teilchen können dabei ent-

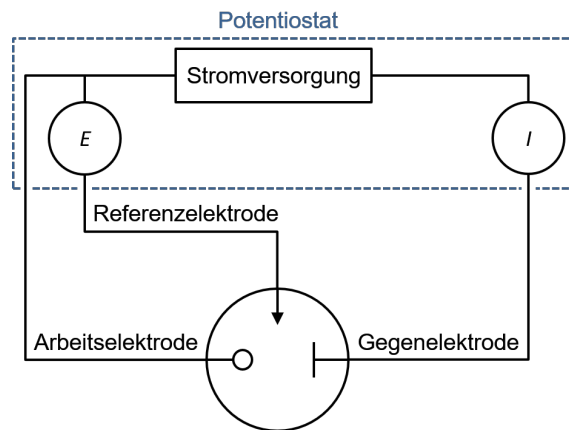


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Dreielektrodenaufbaus. Der Strom, I , wird zwischen Arbeits- und Gegenelektrode und das Potential, E , zwischen Arbeits- und Referenzelektrode mittels eines Potentiostaten geregelt. Der Potentiostat besitzt eine hohe Eingangsimpedanz, sodass der Stromfluss zwischen Arbeits- und Referenzelektrode vernachlässigbar ist.

weder von der Elektrodenoberfläche oder aus dem Elektrolyt stammen. Eine solche elektrochemische Reaktion wird als *faradayscher Prozess* bezeichnet und kann mithilfe des *faradayschen Gesetzes*

$$Q = nzF \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Dabei ist Q die ausgetauschte Ladungsmenge, n die umgewandelte Stoffmenge, z die Ladungszahl und F die Faraday-Konstante.

In bestimmten Potentialbereichen sind die beschriebenen Ladungstransferreaktionen kinetisch gehemmt. Dennoch führt eine Potentialvariation durch Ad- oder Desorptionsprozesse zu einer Änderung der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche und bewirkt damit einen Stromfluss. Ein solcher Vorgang wird als *nichtfaradayscher Prozess* bezeichnet.

2.1.4 Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche

Wenn kein Ladungstransfer durch die Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche stattfindet, führt ein angelegtes Potential zu einer Ladungsträgerakkumulation innerhalb der Elektrode. In Metallelektroden befinden sich die Ladungsträger dabei in einer schmalen Raumladungszone nahe der Grenzfläche ($< 0.1 \text{ \AA}$) [8]. Auf der Elektrolytseite wird die Überschussladung der Elektrode durch eine erhöhte Gegenionenkonzentration kompensiert, daher entspricht das Verhalten der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche dem eines Kondensators.

Die Anordnung der Ladungsträger wird als *elektrolytische Doppelschicht* bezeichnet und ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Die unmittelbar an die Elektrodenoberfläche angrenzende Ebene im Elektrolyt ist mit *spezifisch adsorbierten Ionen* besetzt und wird *innere Helmholtz-Fläche* genannt. Je nach Stärke und Vorzeichen des Potentials wird die spezifische Adsorption verstärkt, abgeschwächt oder aufgehoben. Dabei tendieren insbesondere große, schwach geladene Anionen zur spezifischen Adsorption, da die Stärke der Solvatisierung mit dem Ionenradius abnimmt [73]. Sie werden partiell desolvatisiert und lagern sich selbst bei negativer Überschussladung der Elektrode in der inneren Helmholtz-Fläche an [72]. Die solvatisierten Gegenionen verteilen sich in einer *diffusen Schicht*, welche in die Elektrolytlösung hineinreicht. Sie werden als *nichtspezifisch ad-*

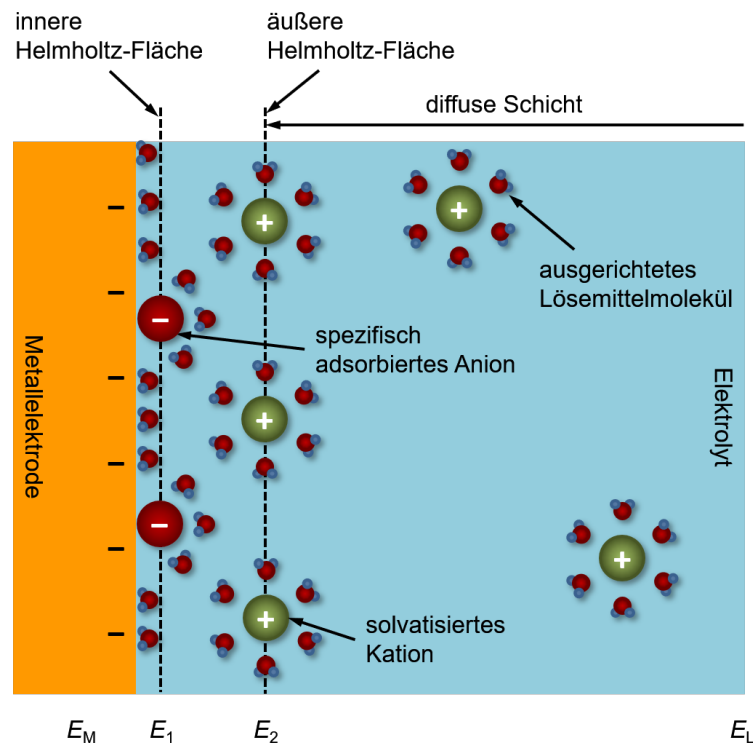


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der elektrolytischen Doppelschicht mit negativer Überschussladung an einer Metallelektrode. Die angrenzende Region zur Elektrodenoberfläche besteht aus spezifisch adsorbierten Anionen und wird als innere Helmholtz-Fläche bezeichnet. Die negative Überschussladung der Metallelektrode wird durch in einer diffusen Schicht verteilte Kationen ausgeglichen, wobei die nächstmögliche Position des elektrischen Schwerpunkts zur Elektrodenoberfläche äußere Helmholtz-Fläche genannt wird. E_M , E_1 , E_2 und E_L symbolisieren jeweils das Potential an der Metallelektrode, der inneren und äußeren Helmholtz-Fläche sowie im Lösungsinnen.

sorbierte Ionen bezeichnet. Dabei wird der geringstmögliche Abstand ihres elektrischen Zentrums zur Elektrodenoberfläche *äußere Helmholtz-Fläche* genannt. Wechselwirkungen zwischen den nichtspezifisch adsorbierten Ionen und der geladenen Elektrodenoberfläche beruhen auf weitreichenden elektrostatischen Kräften und werden daher nicht von den chemischen Eigenschaften der Ionen beeinflusst [8]. Die Dicke der diffusen Schicht hängt von der Ionenkonzentration im Elektrolyt ab und beträgt für Konzentrationen größer als $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ weniger als 100 \AA [8]. Die spezifische Kapazität metallischer Elektroden, c^* , beträgt üblicherweise zwischen 10 und $40 \mu\text{F cm}^{-2}$ [8].

Die Überschussladung einer Elektrode wird innerhalb der elektrolytischen Doppelschicht durch spezifisch und nichtspezifisch adsorbierte Ionen kompensiert. Unter der Annahme, dass die Ionen an der inneren Helmholtz-Fläche zu neutralen Atomen umgewandelt werden, lässt sich die spezifische Adsorption als faradayscher Prozess beschreiben. Ob während des Adsorptionsprozesses wirklich ein Ladungstransfer stattfindet oder nicht, ist für eine phänomenologische Beschreibung des Prozesses bedeutungslos, da sich die Gesamtladung an der Elektrode nicht ändert [74]. Die spezifisch adsorbierten Ionen tragen in beiden Fällen zum Ionenüberschuss und damit zum Ladungsausgleich bei. Der Ladungstransfer und die damit verbundenen Ad- und Desorptionsprozesse an der Elektrode verlaufen in

einem zyklischen Prozess reversibel. Diese Reversibilität gilt jedoch nicht im thermodynamischen Sinn, da spezifische Ad- und Desorptionsprozesse üblicherweise einer Hysterese unterliegen [74]. Bei einem als *pseudokapazitiv* bezeichneten Prozess wird die Ladungskompensation im Elektrolyt aus der spezifischen und der nichtspezifischen Adsorption zusammengefasst. Dem gegenübergestellt ist ein *kapazitiver Prozess*, bei dem keine spezifische Adsorption und damit kein faradayscher Anteil auftritt.

Ohne Ladungstransfer durch die Grenzfläche wird die Ladung bei Stromfluss in einer elektrochemischen Zelle ausschließlich in der elektrolytischen Doppelschicht gespeichert. Eine Elektrode mit solch einem Verhalten wird *ideal polarisierbar* genannt, da eine von außen aufgebrachte Potentialdifferenz zu einer Referenzelektrode auch nach Abschalten der Spannungsquelle erhalten bleibt [75]. Im Gegensatz dazu stehen *ideal nicht polarisierbare Elektroden*. Sie bewirken bei Abweichungen vom Gleichgewichtspotential die Oxidation oder Reduktion einer elektroaktiven Spezies und besitzen daher auch bei Stromfluss ein konstantes Potential [8]. Aufgrund dieser Eigenschaft werden solche Elektroden als Referenzelektroden verwendet.

2.1.5 Chronoamperometrie

Bei der Chronoamperometrie wird ein *konstantes Potential*, E , an die Elektroden einer elektrochemischen Zelle angelegt und der resultierende Strom, I , gemessen. Als Reaktion auf das Potential findet eine kapazitive Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht statt, wobei der Strom exponentiell mit der Zeit, t , abfällt. Die Stromantwort lässt sich mittels

$$I = \frac{E}{R_S} e^{-t/(R_S C_d)} \quad (2.2)$$

beschreiben, worin R_S und C_d der Lösungswiderstand und die Doppelschichtkapazität sind [8].

Wenn an der Elektrodenoberfläche ein Ladungstransfer stattfindet, wird eine an der Grenzfläche vorhandene elektroaktive Spezies oxidiert oder reduziert. Die umgesetzte Stoffmenge kann dann mit dem faradayschen Gesetz (Gleichung 2.1) bestimmt werden. Dabei überlagert die kapazitive Aufladung die faradaysche Reaktion, was direkt nach dem Einschalten des Potentials zu einer Überschätzung der umgesetzten Stoffmenge führt.

2.1.6 Cyclovoltammetrie

Bei der Cyclovoltammetrie durchläuft das Potential einen *dreieckförmigen Spannungsverlauf* mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit, $\dot{E} = dE/dt$. Wie in Abbildung 2.3a dargestellt, wird das Potentialfenster dabei durch ein oberes und ein unteres Umkehrpotential eingegrenzt. Die Umkehrpotentiale werden je nach Art des zu untersuchenden Elektrodenprozesses festgelegt und sind in wässrigen Elektrolyten durch die Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung im anodischen bzw. kathodischen Bereich und die daraus resultierende Überlagerung durch faradaysche Ströme beschränkt.

In Abbildung 2.3b ist die flächenspezifische Stromdichte, $i = I/A$, gegen E für polykristallines Gold mit einer Scanrate von $\dot{E} = 20 \text{ mV s}^{-1}$ in $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ HClO}_4$ aufgetragen [76]. Eine solche Darstellung wird als *Cyclovoltammogramm (CV)* bezeichnet. Im Potentialbereich unterhalb von 1.2 V gegen eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) besitzt eine Goldelektrode annähernd ideal polarisierbares Verhalten. Die Ladung wird kapazitiv in

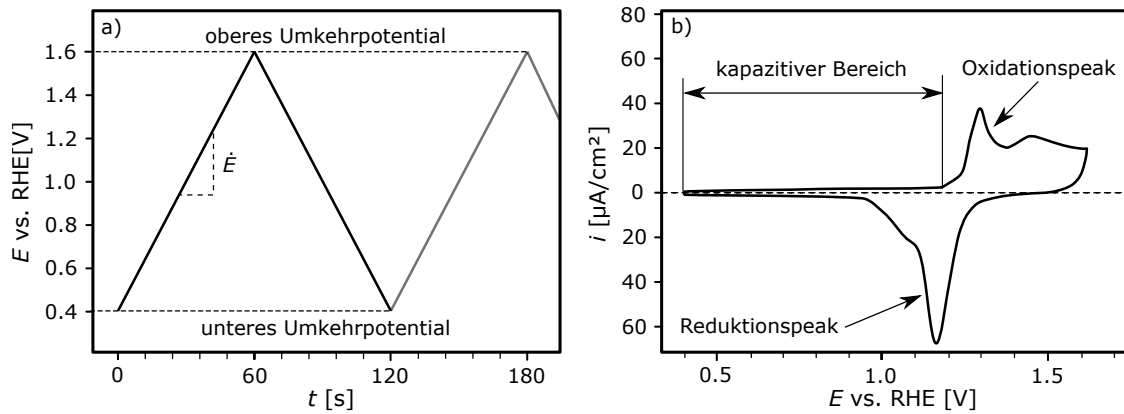


Abbildung 2.3: Cyclovoltammogramm einer polykristallinen Goldelektrode.

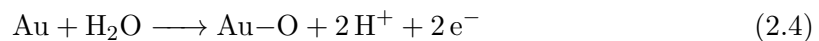
a) Das Potential, E , durchläuft einen dreieckförmigen Spannungsverlauf mit konstanter Scanrate $\dot{E} = dE/dt = 20 \text{ mV s}^{-1}$. b) Stromdichte, i , gegen E in $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ HClO}_4$. Das Potential wird gegen eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) bestimmt. Basierend auf [76] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

der elektrolytischen Doppelschicht gespeichert. Wird das Potential ausgehend vom Umkehrpunkt erhöht, steigt der Strom entsprechend

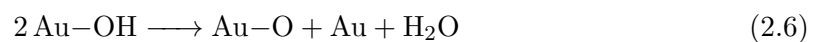
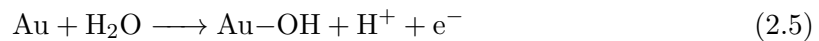
$$I = \dot{E} C_d \left(1 - e^{-t/(R_s C_d)}\right) \quad (2.3)$$

und erreicht einen konstanten Wert von $I = \dot{E} C_d$ [8]. Die differentielle Doppelschichtkapazität lässt sich daher aus dem Verhältnis des Stroms zur Scanrate ermitteln. Die reale und die geometrische Oberfläche einer Elektrode können sich aufgrund von Rauheiten voneinander unterscheiden. Mit einem entsprechenden Referenzwert (für Au $c_d = 40 \text{ μF cm}^{-2}$ [77]) lässt sich die reale Elektrodenoberfläche aus dem kapazitiven Bereich eines Cyclovoltammogramms bestimmen.

Ab ca. 1.2 V steigt der Strom stark an und es bildet sich eine Sauerstoffchemisorptionschicht aus. Die Oxidation an der Elektrodenoberfläche



läuft dabei in den Teilreaktionen



ab [72]. Beim Potentialrücklauf wird die Oxidschicht wieder reduziert und es folgt die Bildung eines kapazitiven Doppelschichtbereichs.

Das Standardmessverfahren moderner Potentiostaten ist die *Stufenvoltammetrie*. Dabei wird das Potential in diskreten Schritten erhöht und der Strom am Ende des jeweiligen Potentialschritts gemessen [78]. Durch die zeitliche Differenz zwischen einem Potentialschritt und der zugehörigen Strommessung wird der kapazitive Anteil des Stromsignals reduziert, sodass die während eines Oxidations- oder Reduktionsvorgangs gemessene Ladung in etwa der umgewandelten Stoffmenge entspricht. Zur Bestimmung der differentiellen Doppelschichtkapazität muss daher entweder ein *linearer Scan-Generator* oder eine *direkte Ladungsintegration* verwendet werden [78]. Ansonsten kommt es zu einer Verfälschung der Messergebnisse.

2.2 Mechanische Grundlagen

2.2.1 Oberflächenspannung und elastische Flächenspannung

Die Oberflächenatome eines Körpers besitzen eine geringere Koordination als die darunter liegenden Volumenatome. Sie erfahren daher weniger anziehende Wechselwirkungskräfte, was zu einer Erhöhung der potentiellen Energie führt [52]. Für den Transfer von Atomen vom Volumen zur Oberfläche muss also Energie aufgebracht werden. Die Exzessenergie, F , pro Fläche, A , bei konstanter elastischer Flächendehnung, e , und konstanter Temperatur, T , wird als *Oberflächenspannung*

$$\gamma = \left. \frac{dF}{dA} \right|_{e,T} \quad (2.7)$$

bezeichnet. Bei einer *plastischen Deformation* vergrößert sich eine Oberfläche durch die Zunahme der Anzahl der Oberflächenatome bei gleichbleibendem interatomarem Abstand [74]. Wird eine Oberfläche durch rein plastische Verformung vergrößert oder verkleinert, so lässt sich die Änderung der Exzessenergie also durch die Oberflächenspannung beschreiben. Dies ist zum Beispiel in Flüssigkeiten der Fall, da dort keine Schubspannungen zwischen den Molekülen übertragen werden.

In einem kristallinen Festkörper werden die Oberflächenatome von den darunter liegenden Volumenatomen auf ihren Gitterplätzen gehalten. Solange eine Verformung elastisch abläuft, bleibt die Anzahl der Oberflächenatome konstant und es verändert sich lediglich der interatomare Abstand. Der Mechanismus zur Erzeugung oder Vernichtung einer Oberfläche unterteilt sich also in einen *elastischen* und einen *plastischen* Anteil. Diese Anteile müssen gesondert voneinander betrachtet werden. Die *elastische Flächenspannung*, f , definiert als die Änderung der Exzessenergie einer vorhandenen Oberfläche, dFA^{-1} , bezogen auf die Änderung der elastischen Flächendehnung, de , lässt sich für eine isotrope Oberfläche mit der skalaren Form der Shuttleworth-Gleichung [79]

$$f = \frac{dF}{A de} = \frac{d(\gamma A)}{A de} = \gamma + \frac{d\gamma}{de} \quad (2.8)$$

beschreiben. Da sich der Flächeninhalt während der Verformung ändert, ist eine Beschreibung in unabhängigen Zustandsvariablen vorteilhaft [74]. In der lagrangeschen Betrachtungsweise werden f und γ im unverformten Zustand gemessen und damit auf die undeformierte Referenzfläche A^L bezogen [80]. Während einer rein elastischen Deformation ändert sich A^L nicht und Gleichung 2.8 vereinfacht sich zu

$$f^L = \frac{d\gamma^L}{de} \quad (2.9)$$

2.2.2 Spannungs-Ladungskopplung planarer Metallelektroden

Für eine isotrope Oberfläche lässt sich die Änderung der Oberflächenspannung, $d\gamma$, mit der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung

$$d\gamma = -s dT - \Gamma_i d\mu_i - q dE + f de \quad (2.10)$$

beschreiben [74]. In dieser Gleichung repräsentieren s und q die flächenspezifische Entropie und Ladungsdichte sowie Γ_i und μ_i den Oberflächenüberschuss und das chemische Potential einer Spezies i . Für eine starre Elektrode gilt $de = 0$. Mit konstantem μ_i und konstanter Temperatur vereinfacht sich Gleichung 2.10 zur Lippmann-Gleichung

$$\left. \frac{d\gamma}{dE} \right|_{T,\mu_i,e} = -q \quad (2.11)$$

Im Falle einer potentialunabhängigen Kapazität, $c = dq/dE$, ergibt sich aus der Integration von Gleichung 2.11 ein quadratischer Zusammenhang zwischen γ und q

$$\gamma = -\frac{1}{2c}q^2 + \gamma_0 \quad (2.12)$$

Für $q = 0$ erreicht γ dabei den Maximalwert γ_0 .

Die Änderung der freien Oberflächenenergie, $d\psi(q, e)$, lässt sich als Zustandsfunktion von q und e durch

$$d\psi = Edq + fde \quad (2.13)$$

ausdrücken [74]. Daraus ergibt sich bei konstanten Werten von T , μ_i und e der *Spannungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient*

$$\zeta = \frac{\partial\psi^2}{\partial e \partial q} = \frac{df}{dq} \Big|_{T, \mu_i, e} \quad (2.14)$$

Die Integration von Gleichung 2.14 führt zu einem proportionalen Verhältnis zwischen f und q

$$f = \zeta q + f_0 \quad (2.15)$$

Messungen der Krümmungsänderung von mit Gold beschichteten Siliziumsubstraten während einer Cyclovoltammetrie ergeben einen konstanten Wert von $\zeta = -1.9 \text{ V}$ [53, 81–83]. Da $\zeta < 0$ ist, expandiert die Oberfläche bei positiver und kontrahiert bei negativer Aufladung.

2.2.3 Spannungen in dünnen Filmen

Nano- bis mikrometerdicke Filme auf makroskopischen Bauteilen – im folgenden Substrat genannt – werden als *Dünnschichten* bezeichnet [84]. Erfährt eine Dünnschicht eine zum Substrat relative Volumenänderung, entstehen dabei Eigenspannungen. Im nachstehenden Abschnitt werden die mechanischen Wechselwirkungen zwischen der Eigenspannungsentwicklung im Film und im Substrat betrachtet. Davon ausgehend wird erläutert, wie sich die Filmspannung aus der Substratkrümmung bestimmen lässt.

Erfährt ein spannungsfreier Film eine gleichförmige Volumendehnung, $\epsilon = \delta V/V$, sind seine einachsigen Hauptdehnungskomponenten $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon/3$. Ist dieser Film nun auf einem starren Substrat befestigt, wird seine Verformung parallel zur Substratoberfläche eingeschränkt. Die verhinderte Dehnung führt dabei sowohl im Film als auch im Substrat zu einer Entwicklung von Eigenspannungen. Abgesehen von den Bereichen unmittelbar an den Außenkanten treten in der Grenzfläche zwischen dem Film und dem Substrat keine Schubspannungen auf [84]. Sind die lateralen Abmessungen nun deutlich größer als die Filmdicke, ist der Einfluss der Schubspannungsentwicklung vernachlässigbar [84]. Abbildung 2.4a zeigt die Spannungsverteilung im Film und im Substrat für das Beispiel eines kontrahierenden Films. Die aus der verhinderten Dehnung resultierende Zugspannung im Film, σ_f , führt zu einer entgegengesetzten Spannung im Substrat, σ_s , welche sich aus einer Druckspannung, σ_c , und einer Biegespannung, $\sigma_b(z)$, zusammensetzt. Unter der Annahme, dass die Filmdicke, t_f , deutlich geringer als die Substratdicke, t_s , ist, können die Spannungs- und Dehnungsgradienten im Film vernachlässigt werden. Es ergibt sich

$$\sigma_s(z) = \sigma_c + \sigma_b(z) = \left(-\frac{t_f}{t_s} + 6\frac{t_f}{t_s^2}z \right) \sigma_f \quad (2.16)$$

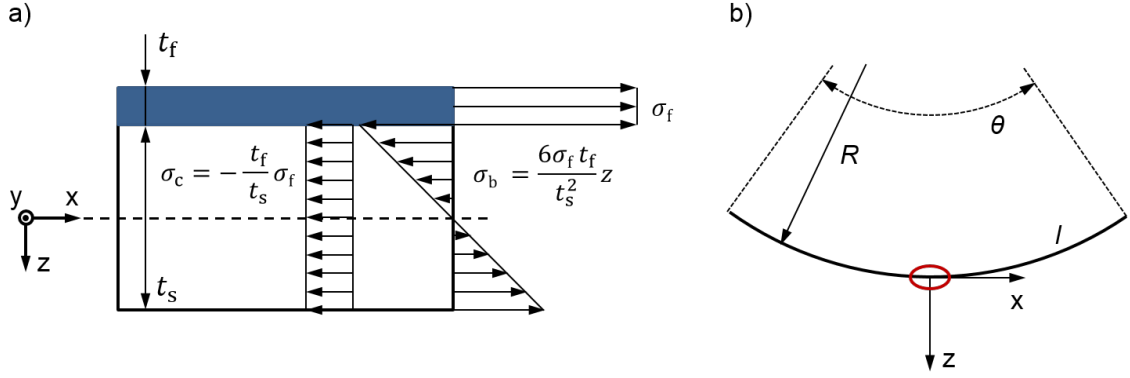


Abbildung 2.4: Spannungsentwicklung in dünnen Filmen. a) Spannungsverteilung in Film und Substrat für das Beispiel eines kontrahierenden Films. Die Filmspannung, σ_f , führt im Substrat zu einer Druckspannung, σ_c , und einer Biegespannung, σ_b , in Abhängigkeit der Film- und Substratdicken t_f und t_s . b) Krümmungsradius, R , Zentriwinkel, θ , und Bogenlänge, l , am gekrümmten Substrat.

Als Resultat der Spannungsüberlagerung ist die neutrale Faser ($\sigma_S(z) = 0$) an die Position $z = 1/6$ verschoben. Der Abstand zwischen der neutralen Faser und der Film-Substrat-Grenzfläche beträgt daher $2/3 t_s$.

Im linear elastischen Fall wird die zur Filmspannung führende Fehlpassung zwischen dem verformten Film und dem unverformten Substrat, $\varepsilon_0 = -\epsilon/3$, durch eine elastische Dehnung des Films, ε_f^e , und des Substrats, $-\varepsilon_S^e(-t_s/2)$, aufgebracht. Es gilt

$$\varepsilon_0 + \varepsilon_f^e - \varepsilon_S^e\left(-\frac{t_s}{2}\right) = 0 \quad (2.17)$$

Da die Fehlpassung sowohl in x- als auch in y-Richtung auftritt, liegt in jeder Faser ein *biaxialer Spannungszustand* vor. Die elastische Verformung lässt sich mit dem biaxialen Modul, M , durch das hooksche Gesetz

$$\sigma = M\varepsilon \quad (2.18)$$

beschreiben. Für isotrope Materialien gilt dabei $M = Y/(1 - \nu)$, mit dem E-Modul Y und der Querkontraktionszahl ν [84]. Aus den Gleichungen 2.16–2.18, lässt sich die Fehlpassung

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{1}{M_f} + \frac{4}{M_s} \frac{t_f}{t_s}\right) \sigma_f \quad (2.19)$$

ermitteln, wobei M_f und M_s die biaxialen Moduln des Films beziehungsweise des Substrats sind. Aus Gleichung 2.19 ist ersichtlich, dass für die Fälle $t_f \ll t_s$ oder $M_s \gg M_f$ die gesamte Fehlpassung durch die Verformung des Films aufgebracht wird.

Das aus der Filmspannung resultierende Biegemoment führt zu einer Krümmung, κ , des Substrats. Die geometrischen Beziehungen zwischen dem Krümmungsradius, $R = 1/|\kappa|$, der Bogenlänge, l , und dem Zentriwinkel, θ , sind in Abbildung 2.4b schematisch dargestellt. Im gegebenen Koordinatensystem ist $\kappa < 0$, daher gilt $R = 1/-\kappa$. Die aus der Krümmung resultierende Dehnung, $\varepsilon_b(z)$, an der Stelle z im gegebene Koordinatensystem beträgt

$$\varepsilon_b(z) = \frac{(R+z)\theta - R\theta}{R\theta} = -\kappa z \quad (2.20)$$

Unter der Bedingung $t_f \ll t_s$ entspricht die Biegesteifigkeit der gesamten Probe der Biegesteifigkeit des Substrats. Mit der Biegespannung ($\sigma_b(z)$ aus Gleichung 2.16) und dem biaxialen Modul (Gleichung 2.18) ergibt sich die Krümmung des Substrats in Abhängigkeit der Filmspannung zu

$$\kappa = -\frac{6}{M_S} \frac{t_f}{t_S^2} \sigma_f \quad (2.21)$$

Gleichung 2.21 wird als *Stoney-Gleichung* bezeichnet. Sie wurde ursprünglich für einen Balken hergeleitet [85] und später für den biaxialen Spannungszustand verallgemeinert [84]. Mit der Stoney-Gleichung lässt sich die Änderung der Filmspannung durch eine Messung der Krümmungsänderung ohne Kenntnis der mechanischen Eigenschaften des Films bestimmen. Die ermittelte Filmspannung hängt lediglich von den mechanischen Eigenschaften des Substrats ab und gilt daher auch wenn im Film nicht-elastische Verformungsprozesse auftreten [84]. Statt für Dünnsfilme lässt sich die Stoney-Gleichung auch für die elastische Flächenspannung herleiten. Mit $f = t_f \sigma_f$ behalten die Gleichungen 2.16–2.21 dabei ihre Gültigkeit.

2.3 Elektrisch leitfähige Polymere

2.3.1 Orbitalstruktur und Hybridisierung

Ein Kohlenstoffatom besitzt auf der äußeren Schale vier Elektronen, welche auf das 2s- und die drei 2p-Orbitale verteilt sind. Im Grundzustand sind das s-Orbital doppelt und zwei der drei p-Orbitale einfach besetzt. Im hybridisierten Zustand wird eins der s-Elektronen in das freie p-Orbital angehoben, sodass alle vier Elektronen ungepaart sind und gleichwertige Bindungen eingehen können [86]. Sind alle p-Orbitale an der Hybridisierung beteiligt, entstehen vier gleichwertige sp^3 -Hybridorbitale, welche tetraederförmig im Raum angeordnet sind [86]. Die Anordnung der Orbitale ist in Abbildung 2.5a schematisch dargestellt. Sind hingegen nur zwei p-Orbitale an der Hybridisierung beteiligt, entsteht ein sp^2 -Hybrid [86]. Wie in Abbildung 2.5b dargestellt, ordnen sich die drei entstandenen sp^2 -Hybridorbitale dreieckförmig in einer Ebene an [86]. Das an der Hybridisierung unbeteiligte p-Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene [86].

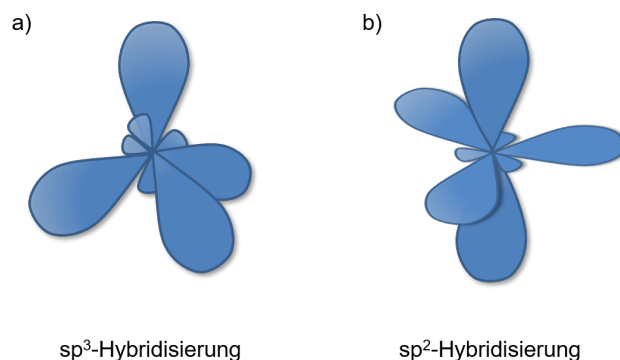


Abbildung 2.5: Hybridisierung des Kohlenstoffatoms. a) sp^3 -Hybridisierung mit vier tetraederförmig angeordneten sp -Hybridorbitalen. b) sp^2 -Hybridisierung mit drei in einer Ebene angeordneten sp -Hybridorbitalen und einem unbeteiligten, senkrecht zur Ebene stehenden p-Orbital.

Bei herkömmlichen Polymeren bestehen die Ketten aus sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, bei denen alle Valenzelektronen in kovalenten Einfachbindungen gebunden sind [87]. Diese Bindungen entstehen aus der Überlagerung von Orbitalen und werden als σ -Bindung bezeichnet [86]. Abbildung 2.6 zeigt ein Ethanmolekül, welches aus zwei sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff- und sechs Wasserstoffatomen besteht. Aufgrund der räumlichen Anordnung können sich alle Orbitale paarweise überlagern und die gesättigte Kohlenwasserstoffkette lässt sich beliebig nach der Summenformel C_nH_{2n+2} fortsetzen.

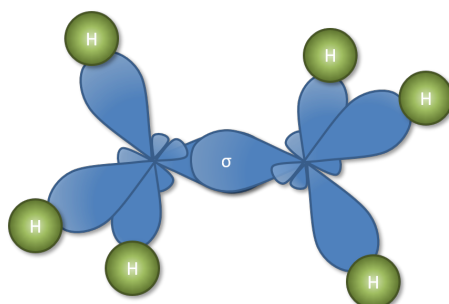


Abbildung 2.6: Ethanmolekül, bestehend aus zwei sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff- und sechs Wasserstoffatomen. Alle Bindungen der Kohlenstoffatome bestehen aus überlappenden Orbitalen (σ -Bindung).

Bei einem Ethenmolekül, C_2H_4 , sind die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert [86]. Wie in Abbildung 2.7a dargestellt, überlappen sich die beiden freien sp^2 -Hybridorbitale der Kohlenstoffatome und es bildet sich eine σ -Bindung aus. Die beiden an der Hybridisierung unbeteiligten p-Orbitale können sich geometrisch nicht direkt überlagern. Zwischen ihnen bildet sich eine schwächere π -Bindung aus, welche leichter gebrochen werden kann [86]. Wie in Abbildung 2.7b dargestellt, besteht die Doppelbindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen also aus einer σ - und einer π -Bindung.

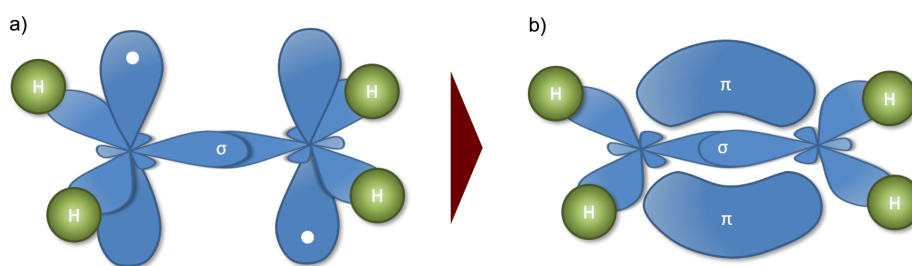


Abbildung 2.7: Ethenmolekül, bestehend aus zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff- und vier Wasserstoffatomen. a) Ausbildung einer σ -Bindung zwischen den in der Ebene liegenden ungebundenen sp^2 -Hybridorbitalen. b) Neben der in der Ebene liegenden σ -Bindung überlagern sich die senkrecht zur Ebene stehenden p-Orbitale in einer π -Bindung.

2.3.2 Molekülstruktur, Ladungstransport und Dotierung

Konjugierte Bindungen und Konjugationsfehler als Ladungsträger

Entlang der Hauptketten elektrisch leitfähiger Polymere sind die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert und sollten im Prinzip ein delokalisiertes π -Elektronensystem ausbilden [88,

89]. Aufgrund der eindimensionalen Struktur einer Polymerkette ergibt sich jedoch durch die Peierls-Instabilität eine energetisch günstigere Dimerisation, welche zur Ausbildung alternierender Einfach- und Doppelbindungen führt [88, 90]. Wie in Abbildung 2.8 für Polyacetylen dargestellt, sind jeweils zwei Doppelbindungen von einer Einfachbindung getrennt. Polymere mit dieser Struktur werden als *konjugierte Polymere* bezeichnet. Kohlenstoffatome, zwischen denen eine Doppelbindung besteht, sind sich dabei näher als Atome, die durch eine Einfachbindung zusammengehalten werden [90]. Die Verzerrung öffnet eine Bandlücke von 1.5 eV und macht Polyacetylen zu einem Halbleiter [7, 90].

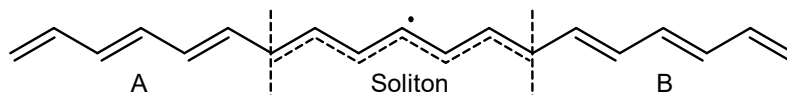


Abbildung 2.8: Polyacetylenmolekül als Beispiel eines konjugierten Polymers. Polyacetylen besitzt zwei energetisch gleichwertige Grundzustände, A und B. Treffen diese entarteten Grundzustände innerhalb einer Polymerkette aufeinander, werden sie von einer Domänengrenze, welche als Soliton bezeichnet wird, getrennt.

Polyacetylen besitzt zwei energetisch gleichwertige (entartete) Grundzustände [19, 88]. Diese sind in Abbildung 2.8 durch die Bereiche A und B gekennzeichnet. Befinden sich beide Grundzustände auf einer Polymerkette, entsteht an der Stelle des Aufeinandertreffens ein Defekt in Form eines freien Radikals, welcher als *Soliton* bezeichnet wird [88]. Dabei findet die Änderung des Grundzustands nicht abrupt statt. Die Domänengrenze erstreckt sich über etwa sieben Kohlenstoffatome, wobei die zugehörige Ladungsverteilung ebenfalls delokalisiert ist [6]. Da die Energie des Systems nicht von der Position eines Solitons abhängt, kann sich dieses als Ladungsträger entlang der Polymerkette bewegen [6, 91, 92]. Der Ladungstransport findet also über Defektmigration und nicht über Elektronentransport statt. In konjugierten Polymeren tauschen die Elektronen lediglich ihre Bindungspartner und nicht ihre Position. Die Anwesenheit neutraler Solitonen verleiht Polyacetylen die Eigenschaften eines Halbleiters mit einer intrinsischen Leitfähigkeit von etwa $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [93]. Durch das gezielte Entfernen von Elektronen durch die Oxidation der Polymerkette lassen sich weitere Solitonen erzeugen. Dies führt zu einer Steigerung der Leitfähigkeit auf bis zu 10^4 S cm^{-1} [7, 94]. Im Bändermodell befindet sich das freie Elektron in einem ungebundenen Zustand in der Mitte der Bandlücke [88].

Neben neutralen Solitonen, bei denen sich die molekulare und elektronische Ladung im Defekt kompensiert, können geladene Solitonen entstehen. Da das ungepaarte Elektron eines Solitons auf einem höheren Energieniveau als der Rest der Polymerkette sitzt, wird dieses Energieniveau während einer Redoxreaktion als erstes geleert oder besetzt [92]. Während sich die Ladung und der Spin ändern, bleibt die Gitterverzerrung an der Defektstelle erhalten [92]. Abbildung 2.9 zeigt das Valenz- und Leitungsband sowie den Solitonenzustand in der Mitte der Bandlücke. Ein neutrales Soliton besteht aus einem ungepaarten Elektron mit dem Spin $\pm 1/2$. Bei einer Oxidation wird das Elektron vom Zwischenniveau entfernt und die Polymerkette ist im Defekt positiv geladen. Da kein ungepaartes Elektron vorhanden ist, besitzt ein positiv geladenes Soliton keinen Spin. Nach einer Reduktion ist der Solitonenzustand doppelt besetzt und der Nettospin wird ausgeglichen.

Undotiertes Polyacetylen besitzt mit etwa 400 Radikalen pro 10^6 Kohlenstoffatomen eine geringe Defektdichte [92]. Durch Redoxprozesse eingebrachte Solitonen können nur paarweise erzeugt werden. Das Aufbrechen einer Doppelbindung führt zu zwei Radikalen, von denen eins oxidiert oder reduziert wird. Da eine weitere Oxidation beziehungsweise

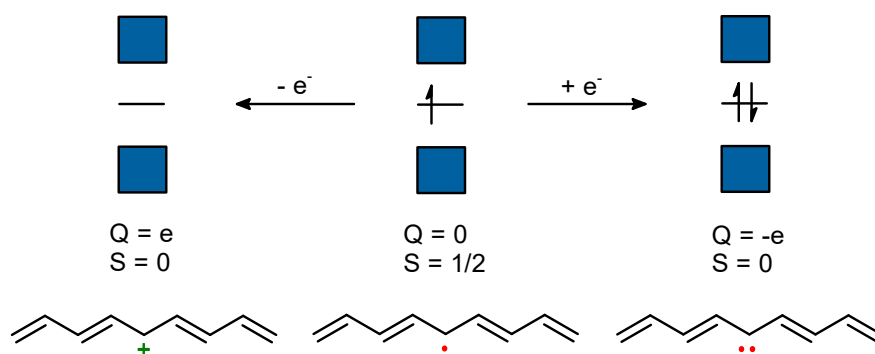


Abbildung 2.9: Erzeugung geladener Solitonen. Ausgehend von einem neutralen Soliton führt eine Oxidation zu einem positiv geladenen und eine Reduktion zu einem negativ geladenen Soliton. Geladene Solitonen besitzen keinen Spin.

Reduktion des verbleibenden neutralen Solitons energetisch am günstigsten ist, entsteht ein zusätzliches geladenes Soliton. Ein Soliton, welches die Perturbation der Polymerkette durch ein auf der Kette befindliches Soliton wieder ausgleicht (vgl. Abbildung 2.8; Änderung von Zustand A zu Zustand B und wieder zu Zustand A), wird als *Antisoliton* bezeichnet.

Konjugierte Polymere mit nichtdegenerierten Grundzuständen

Im Gegensatz zu Polyacetylen führt das Vertauschen von Einfach- und Doppelbindungen bei Polypyrrol zu einer Strukturänderung. Wie in Abbildung 2.10 dargestellt, sind die Pyrrolringe entweder durch Einfach- oder durch Doppelbindungen miteinander verbunden. Die beiden Grundzustände werden als aromatisch und chinoid bezeichnet, wobei der chinoide Grundzustand eine höhere Energie besitzt [92]. In Polypyrrol trennt ein Soliton also einen niederenergetischen von einem energiereichen Bereich ab. Ein einzelnes Soliton würde dabei zum Kettenende transportiert werden, wobei sich die chinoiden Ringe während der Bewegung in niederenergetische, aromatische Ringe umwandeln. In Polymeren mit nichtdegenerierten Grundzuständen können daher keine einzelnen Solitonen existieren. Um Konjugationsfehler zu stabilisieren, müssen gebundene Doppelfehler vorhanden sein [92].

In Abbildung 2.11 ist die Oxidation von Polypyrrol schematisch dargestellt. Das Entfernen eines Elektrons von der Polymerkette führt zur lokalen Ausbildung der chinoiden Struktur, welche von einem neutralen Soliton und einem geladenen Antisoliton begrenzt

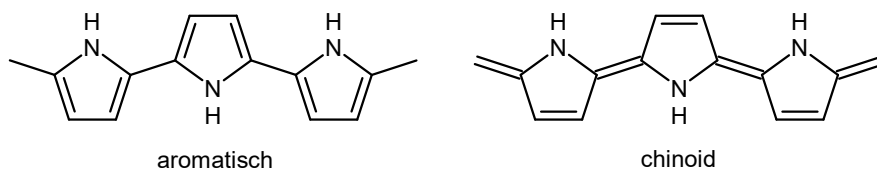


Abbildung 2.10: Nichtdegenerierte Grundzustände von Polypyrrol. Je nach Oxidationsgrad bildet sich für einzelne Kettensegmente der energiearme aromatische oder der energiereiche chinoide Grundzustand aus.

und der Ladungstransport findet durch den Transport von Polaronen und Bipolaronen statt [98]. Geordnete beziehungsweise quervernetzte Bereiche sind von weniger leitfähigen ungeordneten Bereichen umgeben [98–100]. Die Leitfähigkeit in Polypyrrol setzt sich daher aus dem intramolekularen Transport entlang der Polymerketten, dem intermolekularen Transport zwischen den Polymerketten und dem intrapartikulären Transport zusammen [99, 100].

2.4 Polypyrrol

2.4.1 Polymerisation

Polypyrrol lässt sich durch die chemische oder elektrochemische Oxidation in einer Kopplungsreaktion zwischen Pyrrolradikalkationen herstellen [101]. Der Polymerisationsmechanismus unterteilt sich dabei in zwei Teilschritte: Initiation und Kettenwachstum. Diese Teilschritte sind in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt. Während der Initiation wird ein Pyrrolmonomer zu einem Radikalkation oxidiert. Bei der anschließenden Kopplung zweier Radikalkationen ergibt sich durch die Abspaltung von Wasserstoff ein Pyrroldimer [102]. Das Kettenwachstum resultiert aus der erneuten Oxidation von Dimeren und der Kopplung mit Radikalen unter Abspaltung von Wasserstoff. Da das Oxidationspotential mit zunehmender Kettenlänge abnimmt, läuft die Radikalkopplung bevorzugt zwischen Pyrrololigomeren ab [95].

Bei der elektrochemischen Polymerisation werden die Pyrrolmonomere zusammen mit einem Leitsalz in einem Lösungsmittel gelöst. In einer elektrochemischen Zelle mit inerte Arbeitselektrode wird ein ausreichend hohes Potential angelegt, sodass die Pyrrolmonomere an der Arbeitselektrode oxidiert werden. Dabei bilden sich Oligomere, welche sich in einer diffusen Schicht vor der Elektrode befinden [103]. An der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche tritt eine Übersättigung auf und die Oligomere werden in Keimbildungs- und Wachstumsprozessen auf der Elektrode abgeschieden [103]. Rasterkraftmikroskopie in Kombination mit kurzen Abscheidepulsen hat gezeigt, dass während der Abscheidung kontinuierlich neue Keime gebildet werden (progressive Keimbildung) und dass diese Keime sowohl in Parallel- als auch in Normalrichtung zum Substrat wachsen [104, 105]. Die Adsorption einzelner Pyrrolmonomere an der Elektrodenoberfläche und anschließendes Kettenwachstum durch die Kopplung oxidiert Monomereinheiten am Ende oberflächengebundener Oligomerketten kann daher als Abscheideprozess ausgeschlossen werden [103, 106].

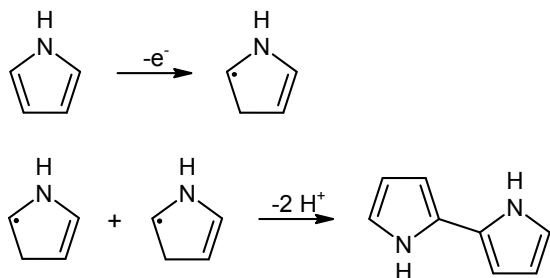
Das zur Abscheidung benötigte Potential liegt oberhalb des Oxidationspotentials des neu erzeugten Polypyrrols [7]. Ein mittels elektrochemischer Polymerisation hergestellter Polypyrrolfilm befindet sich im vollständig dotierten Zustand. Während der Abscheidung werden also zwei Elektronen pro Monomereinheit für die Polymerisation und 0.2 bis 0.4 Elektronen pro Monomereinheit für die partielle Oxidation des Polypyrrolfilms aufgewendet [7, 107].

2.4.2 Molekulare Ordnung

Polypyrrol besitzt mit weniger als 64 Monomereinheiten relativ kurze Ketten [108, 109], ist quervernetzt [7, 100, 110, 111] und weist eine amorphe oder teilweise geordnete Struktur auf [7]. Untersuchungen mittels Röntgenbeugung haben ergeben, dass die strukturelle Ordnung von der Größe und Form der Dotanden während der Polymerisation abhängt. Planare Dotanden, wie para-Toluolsulfonat, dienen als Templat, welches die Polymerketten

parallel zur Elektrodenoberfläche in Ebenen ausrichtet [100, 112]. Sphärische Dotanden, wie SO_4^{2-} , BF_4^- oder ClO_4^- , führen zu einer amorphen Struktur [113, 114], wohingegen PF_6^- -dotiertes Polypyrrol eine teilkristalline Struktur aufweist [115, 116].

Initiation



Kettenwachstum

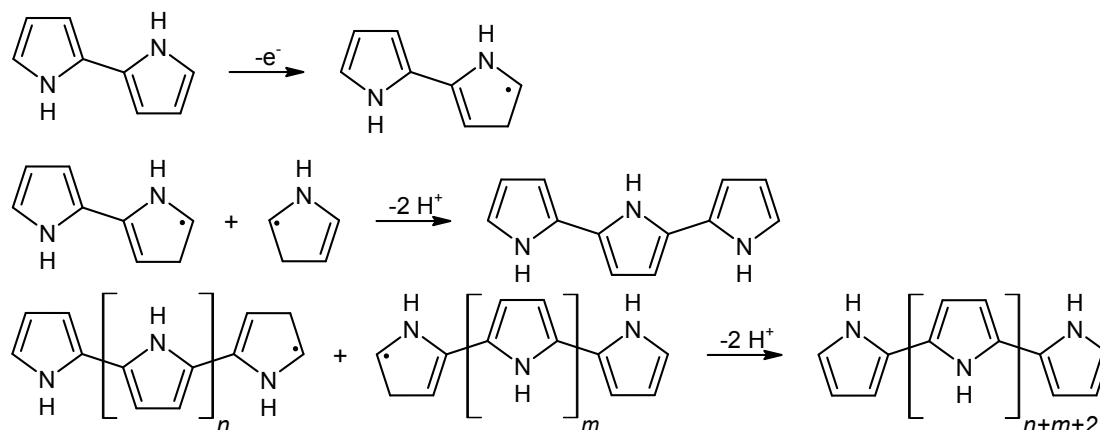


Abbildung 2.12: Polymerisationsmechanismus von Polypyrrol durch Kopplung von Radikalkationen. Während der Initiation werden Pyrrolmonomere oxidiert und reagieren zu Dimeren. Bei der anschließenden Kettenwachstumsreaktion werden die vorhandenen Mono- und Oligomere erneut zu Radikalen oxidiert und reagieren miteinander. Die Radikalkopplung zwischen Pyrrololigomeren findet dabei bevorzugt statt.

2.4.3 Elektrochemische Eigenschaften

In Abbildung 2.13 sind typische Cyclovoltammogramme für einen BF_4 dotierten Polypyrrolfilm in Acetonitril mit Scanraten von 10 bis 100 mV s^{-1} dargestellt [107]. Die anodischen und kathodischen Peaks können der Oxidation bzw. der Reduktion des Polymers entsprechend Abbildung 2.11 zugeordnet werden [117, 118]. Neben den relativ breiten und zueinander verschobenen Peaks besitzen die Cyclovoltammogramme ein flaches Stromplateau im oxidierten Bereich, welches nach Reduktion des Polymers verschwindet [107, 118, 119]. Dieses Verhalten lässt sich mit der geringen elektrischen Leitfähigkeit des neutralen Polypyrrols erklären [119]. Solange das anodische Potential auf Werte unterhalb von 0.9 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) beschränkt ist, sind die Cyclovoltammogramme reproduzierbar und die Stromstärke steigt linear mit der Scanrate an [107, 119–121]. Bei Potentialen über 0.9 V gegen die SHE tritt eine Überoxidation und damit ein irreversibler Verlust der elektroaktiven Eigenschaften auf [107, 120, 121].

Untersuchungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie haben ergeben, dass die Kapazität bei niedrigen Frequenzen geringer als die differentielle Kapazität aus den Cyclovoltammogrammen ist und dass sie mit steigendem Potential abnimmt [118, 122]. Aus dieser Beobachtung wurde geschlossen, dass sich der Strom im Plateaubereich aus einem kapazitiven und einem nichtkapazitiven Anteil zusammensetzt [118]. Ein Modell zur Interpretation dieses Verhaltens wird in Referenz [118] vorgestellt. Im reduzierten Zustand wird davon ausgegangen, dass sich die Ionen in den mit Elektrolyt gefüllten Zwischenräumen der Polymerketten frei bewegen können. Wird das Oxidationspotential überschritten, werden zur Wahrung der Ladungsneutralität einige der freien Gegenionen nahe der Polymerketten gebunden. Diese gebundenen Ionen können im Gegensatz zu den im Zwischenraum verbleibenden ungebundenen Ionen nicht zur kapazitiven Aufladung der oxidierten Polymerketten beitragen und werden daher nicht von der oszillierenden Wechselspannung der Impedanzspektroskopie erfasst. Der Anteil an ungebundenen Ionen ist nahe des Oxidationspotentials am größten. Mit steigendem Potential werden weitere Ionen in das Polymer injiziert und die Anzahl der gebundenen Ionen nimmt zu. Abstoßende Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ionen bewirken dabei eine langsame Abnahme der Kapazität. Der Ladungstransfer im Plateaubereich ist demnach ein pseudokapazitiver Prozess [123].

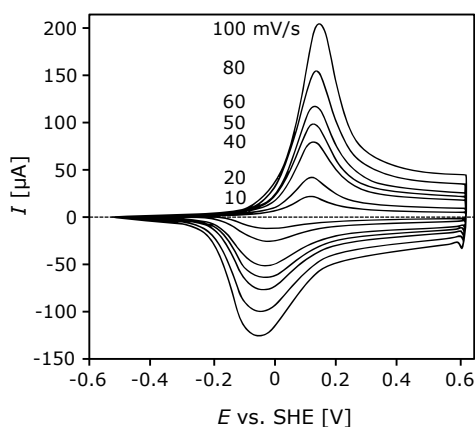


Abbildung 2.13: Typische Cyclovoltammogramme von Polypyrrol(BF_4). 20 nm Filmstärke in Acetonitril. Das Potential ist gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) aufgetragen. Basierend auf [107] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

2.4.4 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Polypyrrol werden maßgeblich von den Herstellungsbedingungen, der Art der Gegenionen, dem Lösungsmittel und dem Oxidationszustand beeinflusst. Die veröffentlichten Daten des E-Moduls erstrecken sich über etwa eine Größenordnung, von 200 bis 3600 MPa [13, 17, 18, 124–126]. Typische Werte der Streckgrenze betragen bis zu 60 MPa [127, 128]. Die elastischen Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten Systems – ClO₄-dotiertes PPy in wässriger Lösung bei Elektrodenpotentialen von 0.4–0.8 V gegen die SHE – wurden ausführlich untersucht und der E-Modul zu $Y = 500 \pm 10$ MPa bestimmt [17]. Die Querkontraktionszahl beträgt $\nu = 0.4$ [13, 129].

2.4.5 Chemo-elektromechanische Kopplung

Die Oxidation konjugierter Polymere erzeugt, wie oben beschrieben, geladene Konjugationsfehler, welche durch den Einbau von Gegenionen in das Polymernetzwerk ausgeglichen werden. Wird ein konjugiertes Polymer elektrochemisch reduziert, nimmt der Oxidationsgrad und damit die Anzahl der Konjugationsfehler ab. Durch die Umordnung der konjugierten Bindungen ändert sich dabei die Bindungslänge zwischen den einzelnen Pyrrolringen und daher die Länge der Polymerketten [19, 90, 92]. Bei der Betrachtung eines Polypyrrolkörpers als dreidimensionale Struktur vieler ungeordneter Polymerketten ist dieser Effekt jedoch vernachlässigbar und die Volumenänderung beruht primär auf Stofftransportmechanismen [10].

In Abbildung 2.14 ist der Mechanismus der Volumenänderung durch Stofftransport schematisch dargestellt. Dringen Ionen und Lösungsmittel in das Polymer ein, expandiert es – treten sie aus, kontrahiert es [9, 11–15, 124]. Je nach Größe der bei der Polymerisation eingelagerten Anionen, tauscht das Polymer Anionen oder Kationen mit dem umgebenden Elektrolyt aus. Bei Polymeren mit kleinen mobilen Anionen dominiert deren Austausch und das Polymer expandiert mit zunehmendem Oxidationsgrad [130–135]. Wurden während der Polymerisation große Anionen eingelagert, so können diese während der Reduktion nicht aus dem Polymernetzwerk gedrängt werden. Stattdessen werden Kationen eingelagert und das Polymer kontrahiert mit zunehmendem Oxidationsgrad [130, 131, 136–138]. Die Anzahl der ausgetauschten Gegenionen ist proportional zur Anzahl der erzeugten oder vernichteten geladenen Konjugationsfehler, beziehungsweise der transferierten Elektronen [13, 124, 139]. Wird die Anzahl der Ladungsträger eines Polypyrrolkörpers in einer elektrochemischen Umgebung durch Anlegen eines elektrischen Potentials reversibel gesteuert, so ändert sich das Volumen proportional zur transferierten Ladung [10]. Die geladenen Ionen in einem Elektrolyt sind solvatisiert [8], daher findet parallel zum Ionenaustausch ein Austausch von Lösungsmittelmolekülen statt [10]. Der uniaxiale Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient

$$\psi = \frac{\delta \varepsilon}{\delta q_V} \quad (2.22)$$

variiert dabei in Abhängigkeit der Gegenionen, des Lösemittels und den Synthesebedingungen zwischen 0.03 und 0.5 mm³ C⁻¹ [9, 14, 124, 139, 140]. Dabei ist q_V die volumenspezifische Ladungsdichte. In Anbetracht der unterschiedlichen Volumen der Gegenionen ist die große Variation des Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizienten plausibel.

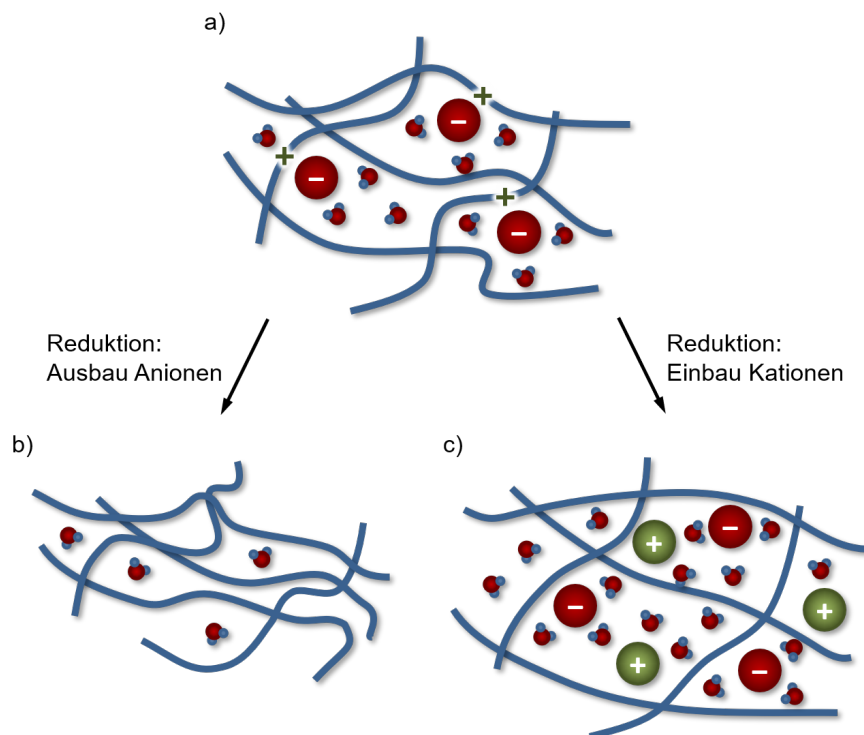


Abbildung 2.14: Primärer Mechanismus der Volumenänderung in elektrisch leitfähigen Polymeren. a) Oxidierter und dotierter Zustand nach der Polymerisation: Die positive Ladung der Polymerketten wird durch solvatisierte Anionen ausgeglichen. b) Reduzierter Zustand bei kleinen Anionen: Anionen und Lösungsmittel werden aus dem Polymernetzwerk gedrängt, was zu einer Kontraktion führt. c) Reduzierter Zustand bei großen, unbeweglichen Anionen: Zur Ladungskompensation werden solvatisierte Kationen in das Polymernetzwerk eingebaut. Dies führt zu einer Expansion.

2.5 Nanoporöses Gold als Modellmaterial nanoporöser Metalle

2.5.1 Herstellung

Die Herstellung nanoporöser Metalle erfolgt typischerweise durch die *selektive Korrosion* einer homogenen Zweistofflegierung [56, 57, 141–145]. In einer selektiv korrosiven Umgebung gehen die unedleren Atome an der Oberfläche eines Legierungskörpers in Lösung, wohingegen die edleren Atome als unkoordinierte Adatome auf den darunterliegenden Gitterebenen verbleiben [57, 146]. Zeitgleich zur energetisch günstigeren Agglomeration der Adatome werden die unedleren Atome aus den neu freigelegten Gitterebenen herausgelöst und der Korrosionsprozess schreitet voran [57, 146]. Durch das Zusammenwirken zwischen dem Auflösungs- und dem Agglomerationsprozess ordnen sich die verbleibenden Atome innerhalb des ursprünglichen Legierungsgitters als offenporiges Netzwerk an [57, 146]. Es entsteht eine nanoporöse Struktur, bei der die feste Phase und der Porenraum zwei sich gegenseitig durchdringende Kontinua bilden.

Selektive Korrosionsprozesse lassen sich nach Spontanität der Auflösungsreaktion unterteilen. Bei der *freien Korrosion* liegt das Redoxpotential der korrosiven Umgebung zwi-

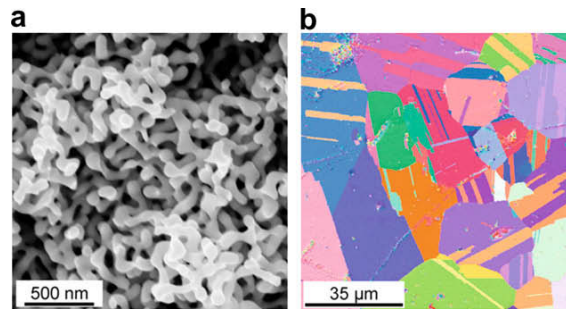


Abbildung 2.15: Struktur von nanoporösem Gold. a) Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche. b) Darstellung der Gefügestruktur durch Elektronenrückstreubeugung, Nachdruck aus [143] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

schen denen der einzelnen Legierungsbestandteile (z.B. AuAg in HNO_3 ¹), daher wird die unedlere Komponente ohne äußere Energiezufuhr aufgelöst [145]. Bei der *elektrochemischen Korrosion* liegt das Redoxpotential der korrosiven Umgebung unterhalb der Redoxpotentiale der Legierungsbestandteile. Damit es zu einer Oxidation der unedleren Komponente kommt, muss dem System von außen Energie zugeführt werden. Eine geeignete Methode ist das Erzwingen der Oxidation durch elektrischen Strom, indem die Legierung als Arbeitselektrode in einer Elektrolysezelle verwendet wird [56, 141–143]. Die Regelung des elektrischen Potentials ermöglicht eine genaue Kontrolle der Korrosionsrate [57, 146], was die Herstellung millimetergroßer, rissfreier nanoporöser Körper ermöglicht [141–143].

Nanoporöses Gold (NPG), hergestellt aus einem Gold-Silber Mischkristall, ist das am häufigsten untersuchte nanoporöse Metall [62]. Es hat sich als Modellmaterial für die Betrachtung der mechanischen und funktionellen Eigenschaften im Nanobereich etabliert. Gründe dafür sind, neben der guten Umgebungsbeständigkeit, vor allem die verhältnismäßig einfache Herstellung [148] und Formgebung [149] der Ausgangslegierung. Weitere Beispiele von Metallen, die nanoporöse Strukturen durch Legierungskorrosion ausbilden können, sind Platin [46, 150], Palladium [151, 152], Silber [50], Kupfer [153, 154], Nickel [155] oder Kupfer-Nickel-Legierungen [156].

2.5.2 Mikrostruktur

Abbildung 2.15a zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM-Aufnahme) von nanoporösem Gold. Dieses besteht aus miteinander verbundenen Streben, die als *Ligamente* bezeichnet werden. Der *Ligamentdurchmesser*, L , lässt sich durch thermisches Auslagern vom einstelligen Nanometer- bis in den Mikrometerbereich hinein einstellen. [56, 57, 59, 60]. Der *Festkörpervolumenanteil*, φ_{Au} , variiert je nach Zusammensetzung der Ausgangslegierung und wird zusätzlich von der Schrumpfung während des Korrosionsprozesses beeinflusst [141]. Körper, die aus einer $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$ -Legierung hergestellt werden, besitzen üblicherweise einen Festkörpervolumenanteil von 25–30 % und einen Restsilbergehalt von unter einem Atomprozent [62, 143, 157]. Wie bereits in Kapitel 2.5.1 erläutert, übersteht das Kristallgitter der Ausgangslegierung den Korrosionsprozess. Abbildung 2.15b zeigt die mittels Elektronenrückstreubeugung (EBSD) ermittelte Kristallstruktur der in Teilabbildung a dargestellten nanoporösen Goldprobe [143]. Solche EBSD Messungen ha-

¹ HNO_3 wirkt als oxidierende Säure über das Anion, welches reduziert wird. Die Reduktionsgleichung lautet: $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$, mit einem Redoxpotential von 0.96 V [147]. Die Redoxpotentiale von Au und Ag betragen jeweils 0.80 und 1.50 V [147].

ben gezeigt, dass ein einzelnes Korn mit einer Größe von circa 50 μm aus Milliarden von Ligamenten besteht [144].

2.5.3 Mechanische und elektrochemische Eigenschaften

Obwohl das Material hochporös ist, lassen sich beachtliche Werte für die Festigkeit und Steifigkeit [62–65] in Abhängigkeit der Ligamentgröße, des Volumenanteils und der Netzwerkkonnektivität messen [62, 64, 65, 158]. Abbildung 2.16 zeigt Spannungs-Dehnungskurven (a) und die Steifigkeit gegen die Dehnung (b) für nanoporöses Gold, welches aus einer $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$ -Legierung hergestellt wurde [62]. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass sowohl die Festigkeit als auch die Steifigkeit mit abnehmender Ligamentgröße sowie zunehmender plastischer Verformung zunimmt. Eine zusätzliche Steigerung der Festigkeit und Steifigkeit lässt sich durch Auffüllen des Porenraumes mit einem Polymer erzielen [66, 67].

Die elektrochemischen Eigenschaften von nanoporösem Gold unterscheiden sich nicht von den in Abschnitt 2.1.6 vorgestellten Eigenschaften von polykristallinem Gold. Die innere Oberfläche der nanoporösen Struktur lässt sich daher durch die flächenspezifische Kapazität von polykristallinem Gold ermitteln. Unter der Annahme zylindrischer Ligamente haben geometrische Überlegungen und deren experimentelle Validierung mittels Elektronenmikroskopie ergeben, dass die Ligamentgröße aus der volumenspezifischen inneren Oberfläche eines nanoporösen Körpers, A/V^* , zu

$$L = 4 \frac{V^*}{A} \varphi_{\text{Au}} \quad (2.23)$$

abgeschätzt werden kann [159], wobei V^* das äußere Volumen des porösen Probekörpers – inklusive der Poren – ist.

2.5.4 Chemo-elektromechanische Kopplung

Die Variation der Oberflächenladung einer Metallelektrode führt zu einer Änderung der elastischen Flächenspannung, welche durch eine elastische Verformung des darunter liegenden Volumens kompensiert wird [47, 61]. In herkömmlichen Bauteilen mit Abmessungen im Mikrometerbereich oder größer ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zu gering, sodass dieser Effekt keine Rolle spielt. Die Variation der elastischen Flächenspannung eines Goldfilms auf einem 100 μm dicken Siliziumwafer führt zum Beispiel zu einer Krümmungsänderung in der Größenordnung $\Delta\kappa = 1 \times 10^{-3} \text{m}^{-1}$ [53], was einer Oberflächendehnung von $\Delta\varepsilon_b = 1 \times 10^{-7}$ entspricht (Gleichung 2.20). Mit zunehmendem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis gewinnt der Einfluss der elastischen Flächenspannung jedoch an Bedeutung. Im Extremfall führt dies bei nanoporösen Metallen zu makroskopischen Dehnungsamplituden von bis zu einem Prozent [48, 49, 142].

Ein Modell, das die makroskopische Dehnung eines nanoporösen Körpers mit der Veränderung der elastischen Flächenspannung verknüpft, wird in Referenz [160] vorgestellt. Darin wird die Struktur nanoporöser Metalle als Netzwerk zylinderförmiger Ligamente mit konstantem Durchmesser angenommen. In den Verbindungspunkten zwischen den einzelnen Ligamenten werden Kräfte und Verformungen übertragen. Besitzen die Ligamente ein hohes Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis, lässt sich die Spannungsverteilung innerhalb der Knotenpunkte vernachlässigen. Die Verbindungspunkte können dann als starre Kontakte zwischen den einzelnen Ligamenten betrachtet werden. Ausgehend von der axialen Dehnung eines einzelnen Ligaments lässt sich die Volumenänderung des nanoporösen Körpers

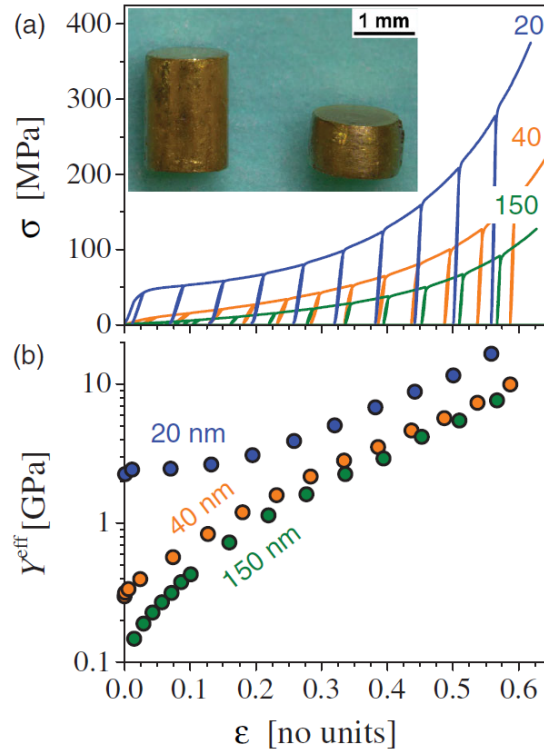


Abbildung 2.16: Spannungs-Dehnungsverhalten von nanoporösem Gold mit den Ligamentgrößen $L = 20, 40$ und 120 nm unter uniaxialer Druckbelastung. a) Spannung, σ , gegen Dehnung, ϵ . b) Effektive Steifigkeit, Y^{eff} , gegen ϵ . Nachdruck aus [62].

durch

$$\epsilon^* = \frac{\delta V}{V} = -3 \frac{1-\nu}{Y} \frac{A}{\varphi_{\text{Au}} V^*} \delta f \quad (2.24)$$

bestimmen. Der makroskopische Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient, A^* , [161] ergibt sich dann mit Gleichung 2.14 und $\epsilon = \delta V (3V)^{-1}$ zu

$$A^* = \frac{\delta \epsilon^*}{\delta q_V^*} = -\frac{1-\nu}{Y} \frac{\zeta}{\varphi_{\text{Au}}} \quad (2.25)$$

Dabei sind ϵ^* und q_V^* die makroskopische Dehnung und die Ladung bezogen auf die Länge beziehungsweise das Volumen des porösen Probekörpers. Für nanoporöses Gold mit $\varphi_{\text{Au}} = 0.25$ ergibt sich mit $\zeta = -1.9$ V [53, 82, 83], $Y = 79$ GPa und $\nu = 0.42$ [162] ein Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient von $A^* = 0.056$ C mm⁻³. Dieser Wert ist unabhängig von der Ligamentgröße, da sich in Gleichung 2.25 die innere volumenspezifische Oberfläche herauskürzt.

3 Experimenteller Aufbau und Messmethodik

3.1 Elektrochemische Charakterisierung und Referenzelektroden

Die elektrochemische Charakterisierung wurde in wässriger, mit Argon gespülter HClO_4 (Merck, Suprapure; Reinstwasser, $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) mit einer Konzentration von 1 mol l^{-1} durchgeführt. Als Referenz- und Gegenelektrode dienten, sofern nicht anders angegeben, eine reversible Wasserstoffelektrode (Gaskatel, HydroFlex) und ein Kohlenstoffgewebe (110 g m^{-2} , Goodfellow).

Falls nicht anders vermerkt, beziehen sich alle in dieser Arbeit angegebenen Potentiale auf die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE). Die transferierte Ladung wurde durch einen Potentiostaten (Metrohm, Autolab PGSTAT 302N) gemessen. Dabei ermöglichte ein linearer Scan-Generator (Metrohm, SCAN250) eine kontinuierliche Strommessung. Diese ist für die exakte Bestimmung der übertragenen elektrischen Ladung während einer zyklischen Voltammetrie notwendig (siehe hierzu auch Abschnitt 2.1.6).

Zur Vermeidung der Kontamination mit Chloridionen wurde für die Herstellung von nanoporösem Gold eine Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode verwendet. Zu deren Herstellung wurde ein Potential von 1 V für 60 s zwischen zwei in 1 mol l^{-1} HCl (Merck, Emsure; Reinstwasser, $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) eingetauchten Silberdrähten angelegt. In 1 mol l^{-1} HClO_4 ergab die Potentialabweichung der so hergestellten Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektroden 0.53 V gegen die SHE. Aufgrund des beschränkten Bauraumes wurde diese Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode auch bei den Aktorikmessungen in der elektrodynamischen Prüfmaschine eingesetzt.

Für die Polypyrrolabscheidung wurde eine kommerzielle Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 mol l^{-1} KCl, Metrohm) mit einer Potentialabweichung von 0.21 V gegen die SHE verwendet.

3.2 Spannungs-Ladungskopplung dünner Polypyrrolfilme

Um die Spannungs-Ladungskopplung dünner Polypyrrolfilme zu untersuchen, wurden plattenförmige Substrate einseitig mit Polypyrrol beschichtet. Im anschließenden Experiment wurde die Krümmungsänderung zusammen mit der übertragenen Ladung während einer Potentialänderung gemessen. Aus der Krümmungsänderung kann die Filmspannung ermittelt werden. Wird die Änderung der Filmspannung gegen die transferierte Ladung aufgetragen, lassen sich mögliche Zusammenhänge erkennen. In den folgenden Abschnitten werden die Probenherstellung und das Messverfahren detailliert vorgestellt und erläutert.

3.2.1 Herstellung mit Polypyrrol beschichteter Silizium-Goldsubstrate

Die zur Messung der Krümmungsänderung verwendeten Probekörper bestanden aus mehreren Schichten. Als Ausgangsmaterial wurden beidseitig polierte, (100)-orientierte, $100 \mu\text{m}$

dicke Siliziumwafer mit einer 100 nm dicken, thermisch gewachsenen Oxidschicht verwendet (Si-Mat Silicon Materials). Sie wurden mit einem Diamantschneider angeritzt und in $8 \times 40 \text{ mm}^2$ große Rechtecke entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen gebrochen. Anschließend wurden sie auf einer Seite mit einer 2 nm dicken Titan-Haftschrift und mit einem 40 nm dicken Goldfilm beschichtet. Die Beschichtung erfolgte mittels Sputterdeposition entsprechend Referenz [163]. Vor dem Sputtern wurden die Substrate durch Argon-Plasmaätzen gereinigt. Im Anschluss wurden die Proben in die Sputterkammer überführt ohne in Kontakt zur Umgebung zu gelangen. Der Ausgangsdruck in der Sputterkammer betrug weniger als 10^{-7} mbar und wurde während der Deposition durch einen konstanten Argonfluss von $7 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ auf 5.7×10^{-3} mbar eingestellt. Die Reinheit des Gold- und des Titantargets betrug jeweils 99.99 %. Der Abstand zwischen den Targets und dem Substrat war etwa 15 cm. Die Abscheidung erfolgte im konstanten Leistungsmodus bei 100 W für 5 min für die Titan- und bei 50 W für 10 min für die Goldschicht. Nach der Beschichtung wurden die Proben zur Reduzierung von Eigenspannungen bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h in einem Vakuum von 10^{-6} mbar angelassen (Ulvac, Mila-5000). Die Verfahren und die verwendeten Geräte entsprachen dabei denen in den Referenzen [53, 83, 163, 164]. Dort lassen sich weitere Details zur Oberflächenrauheit¹ ($\rho = 1.014$) und der Textur der Goldfilme finden.

Die verwendeten Substrate bestanden aus (durch die Oxidschicht) elektrisch isoliertem Silizium mit einer dünnen elektrisch leitfähigen Goldschicht auf der Oberseite. Diese Goldschicht diente während der Polypyrrolabscheidung als Arbeitselektrode. Ihre Geometrie definiert die elektrochemisch aktive Oberfläche und damit die Grundfläche des Polypyrrolfilms. Die Grundfläche wurde für jede einzelne Probe mit einem Mikroskop (Leica, M205 C) ausgemessen.

Das Polypyrrol wurde entsprechend Referenz [165] in einer Lösung aus 0.1 mol l^{-1} Pyrrol (98 %, Sigma-Aldrich) und 0.1 mol l^{-1} LiClO_4 (99.99%, Sigma-Aldrich) in Acetonitril (99.9 %, Sigma-Aldrich) und 2 vol.% Reinstwasser ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) bei einem konstanten Potential von 900 mV gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 mol l^{-1} KCl, Metrohm) abgeschieden. Direkt vor der Abscheidung wurde das Pyrrol bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ und Umgebungsdruck destilliert. Als Gegenelektrode wurde ein parallel zur Arbeitselektrode angeordnetes Platingeflecht verwendet. Die Dicke der abgeschiedenen Polypyrrolschichten, t_f , wurde aus der übertragenen flächenspezifischen Ladungsdichte, Δq , gemäß

$$t_f = 2.5 \frac{\text{nm cm}^2}{\text{mC}} \Delta q \quad (3.1)$$

ermittelt [107, 166].

Um das in Gleichung 3.1 enthaltene Verhältnis der Filmstärke zur übertragenen Ladung zu validieren, wurde Rasterkraftmikroskopie (AFM, JPK NanoWizard 4 im QI-Modus²) verwendet. Ein Teil des Polypyrrolfilms wurde mit Klebeband vom Substrat gelöst und die so erzeugte Kante untersucht. Dazu wurden die aus den AFM-Bildern erhaltenen Höhenprofile ausgewertet.

3.2.2 In-situ Filmspannungsmessung

Die während einer Potentialänderung auftretende Krümmungsänderung eines einseitig mit Polypyrrol beschichteten Substrats wurde mit einem optischen Mehrstrahlsensor (k-Space,

¹Der Rauheitsfaktor, ρ , beschreibt das Verhältnis der tatsächlichen zur projizierten Fläche.

²Der QI-Modus ist ein quantitativ kraftaufgelöster Kontakt-Modus.

kSA MOS) gemessen. Weiterführende Literatur zur Messmethode findet sich in den Referenzen [53, 83, 167–169]. Um die Auflösung zu optimieren, wurde der gesamte Messaufbau in ein Gehäuse eingeschlossen und auf einem schwingungsgedämpften Tisch montiert. Zusätzlich wurde der Raum auf 21 °C klimatisiert. Durch diese Maßnahmen konnten die Auswirkungen von Vibrationen durch Luftströmungen, Trittschall und thermischen Schwankungen minimiert werden.

Eine Skizze des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die elektrochemische Zelle bestand aus Polytetrafluorethylen (PTFE) und wurde mit einem 2 mm starken Deckglas aus Borosilikatglas und einem O-Ring aus Viton abgedichtet. Um mögliche Einflüsse des Polypyrrolfilms auf die Reflexion der Laserstrahlen auszuschließen, wurde das beschichtete Substrat mit der polierten Siliziumrückseite in Richtung des Lasers montiert. Als Gegen- und Referenzelektrode dienten eine Goldplatte mit einer Oberfläche von 5 cm² und eine RHE. Die Elektroden wurden in 1 mol l⁻¹ HClO₄ eingetaucht und im Dreielektrodenaufbau mit einem Potentiostaten verbunden. Ein 3 × 3 Array paralleler Laserstrahlen wurde auf das Substrat projiziert. Dabei war der Einfallswinkel der Laserstrahlen, der in der Ebene liegt, in der die Krümmungsänderung gemessen wurde, normal ($\alpha = 0^\circ$ in Abbildung 3.1). Die Auftrennung zwischen den einfallenden und reflektierten Strahlen wurde erreicht, indem die einfallenden Strahlen um $\beta = 3^\circ$ orthogonal aus der Messebene gekippt wurden. Die reflektierten Strahlen wurden von einer CCD-Kamera im Abstand $L_S = 110.0$ cm vom Substrat erfasst.

Der Abstand zwischen den einzelnen Laserstrahlen in einem beliebigen Referenzzustand beträgt d_0 . Biegt sich der Wafer nun nach oben oder unten, verändert sich der Abstand

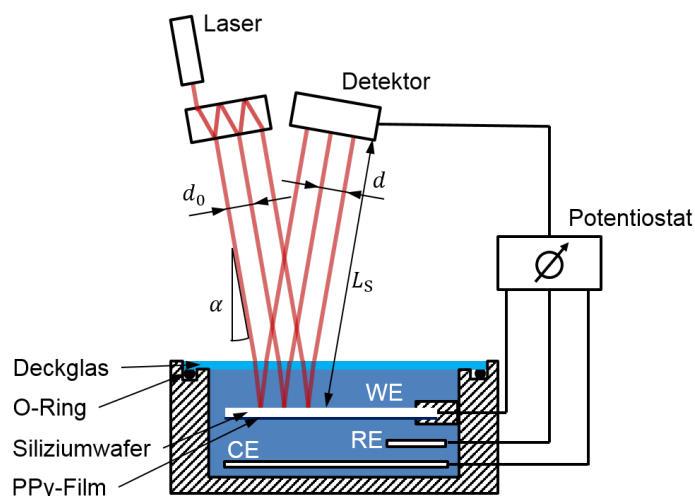


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau zur in-situ Filmspannungsmessung.

Die elektrochemische Zelle besteht aus Polytetrafluorethylen (PTFE) und ist mit einem optisch transparentem Deckglas und einem O-Ring aus Viton abgedichtet. Die freistehende Silizium-Arbeitslektrode (WE) mit dem darauf befindlichen Polypyrrolfilm, eine reversible Wasserstoff-Referenzelektrode (RE) und eine Gold-Gegenelektrode (CE) sind in den Elektrolyt eingetaucht und im Dreielektrodenaufbau mit einem Potentiostaten verbunden. Das Array aus parallel verlaufenden Laserstrahlen durchdringt das Deckglas und den Elektrolyt, wird auf der Rückseite des Wafers reflektiert und trifft auf den Detektor. L_S bezeichnet den Abstand vom Wafer zum Detektor, α den Einfallswinkel und d den Abstand zwischen den einzelnen Laserstrahlen. Abgewandelt aus [170].

zwischen den auf den CCD-Sensor projizierten Laserstrahlen, d , und die Krümmungsänderung, $\Delta\kappa$, lässt sich gemäß

$$\Delta\kappa = \frac{\cos \alpha}{2L_S n_B} \frac{d - d_0}{d_0} \quad (3.2)$$

berechnen [53, 83, 168]. Dabei ist n_B der Brechungsindex des Elektrolyten. Für wässrige Elektrolyte nimmt n_B den Wert von reinem Wasser ($n_B = 1.33$) an [53, 168]. Das verwendete Deckglas war mit einer Dicke von 2 mm dünn genug, um den aus der Brechung an den Grenzflächen Luft–Glas und Glas–Flüssigkeit entstehenden Strahlversatz zu vernachlässigen [53, 168]. Wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt, beträgt die Auflösung des Messaufbaus $\Delta\kappa = 4 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$. Es lassen sich also Krümmungsänderungen mit einem Radius von bis zu 250 km bestimmen. Mit den Gleichungen 2.21 und 3.2 ergibt sich die Filmspannung als Funktion des Abstandes zwischen den projizierten Laserstrahlen zu

$$\Delta\sigma_f = \frac{\cos \alpha}{12L_S n_B} \frac{t_S^2}{t_f} M_S \frac{d - d_0}{d_0} \quad (3.3)$$

Während der Messung wurden die Intensitäten und Positionen der einzelnen Laserpunkte auf dem CCD-Sensor erfasst und der Punktabstand in Echtzeit berechnet.

Aufgrund der orthotropen Elastizität und Symmetrie in der (100)-Ebene lässt sich der biaxiale Modul der verwendeten Siliziumsubstrate als Skalar behandeln. Dabei gilt $M_S = C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}} = 181 \text{ GPa}$, worin C_{ij} die Elastizitätskonstanten des Elastizitätstensors für einen Siliziumeinkristall sind [171].

3.3 Aktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol

Um die Aktorik von Hybridmaterialien aus nanoporösem Gold und Polypyrrol zu untersuchen, wurde die Oberfläche des inneren Porenraums eines nanoporösen Goldsubstrats mit Polypyrrol beschichtet. Im anschließenden Experiment wurde die Dehnung zusammen mit der übertragenen Ladung während einer Potentialänderung gemessen. Zusätzlich wurden die mechanischen Eigenschaften und die Dehnungs-Ladungskopplung von Proben mit unterschiedlichen Vordehnungen untersucht. Aus der Auftragung der Dehnung gegen die übertragene Ladung lassen sich mögliche Zusammenhänge erkennen. In den folgenden Abschnitten werden die Probenherstellung nanoporöser Hybridaktoren und die verwendeten Messaufbauten vorgestellt und erläutert.

3.3.1 Herstellung mit Polypyrrol beschichteter nanoporöser Goldsubstrate

Die als Substrat verwendeten nanoporösen Goldproben wurden aus einer $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$ -Legierung hergestellt. Zur Herstellung der Ausgangslegierung wurden reine Gold- und Silberdrähte ($\text{Au} \geq 99.995 \%$, $\text{Ag} \geq 99.99 \%$, Chempur) zu einer Gesamtmasse von 3 g abgewogen und unter Argonatmosphäre in einem Lichtbogenofen (Edmund Bühler, MAM-1) eingeschmolzen. Anschließend wurden die erstarrten Legierungsrohlinge in einem evakuierten Quarzglasrohr (10^{-2} bar) eingeschweißt und für mindestens 120 h bei $925 \text{ }^\circ\text{C}$ homogenisiert. Die angelassenen Rohlinge wurden zu einem Draht von 1.0 mm Durchmesser gezogen und mit einer Drahtsäge (Well, 3032-4) in Zylinder von 1.8 mm Länge geschnitten. Zur Spannungsreduzierung wurden die geschnittenen Legierungszyylinder in einem evakuiertem Infrarotofen (Druck $\leq 10^{-6} \text{ mbar}$; Ulvac, Mila-5000) für 1 h bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ angelassen.

Aus den Legierungszyindern lässt sich durch selektive Legierungskorrosion nanoporöses Gold herstellen. Die äußeren Abmessungen des Ausgangszyinders bleiben dabei weitestgehend erhalten. Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren zur elektrochemischen

Korrosion entsprach dabei praktisch den in den Referenzen [142, 143, 157, 172] vorgestellten Herstellungsprotokollen. Die elektrochemische Zelle bestand aus fünf bis sieben Legierungszyklindern als Arbeitselektrode, einer Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode und einem Silberdraht als Gegenelektrode. Sie wurde mit $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HClO}_4$ (Merck, Emsure; $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ Reinstwasser) gefüllt. Zu Beginn wurde das Korrosionspotential auf 0.75 V eingestellt und konstant gehalten. Nachdem der Strom unter $20 \text{ }\mu\text{A}$ gefallen ist, wurde das Potential auf 0.85 V erhöht und solange konstant gehalten, bis der Strom erneut auf weniger als $20 \text{ }\mu\text{A}$ zurückging. Dieser Schritt wurde durchgeführt, um den Restsilbergehalt zu verringern. Im Anschluss wurde die Gegenelektrode gegen ein Kohlenstoffgewebe (110 g m^{-2} , Goodfellow) getauscht und der Elektrolyt erneuert. Danach durchliefen die nanoporösen Proben 20 Potentialzyklen zwischen -0.4 und 1.1 V mit einer Scanrate von 5 mV s^{-1} . Während dieser Potentialzyklen wurde die innere Oberfläche wiederholt oxidiert und reduziert, was zu einer Vergrößerung der Struktur [142] und zur Freilegung und Auflösung von zuvor in den Ligamenten eingeschlossenem Silber [173, 174] geführt hat. Das Endpotential wurde mit 0.3 V so gewählt, dass sich die Goldoberfläche in einem sauberen Zustand ohne adsorbierte Oxide befand [8]. Anschließend wurde die Gegenelektrode gegen einen Silberdraht getauscht und ein Potential von 0.85 V angelegt. So konnten die überschüssigen Silberionen aus dem System entfernt werden. Nachdem die Gegenelektrode erneut gegen das Kohlenstoffgewebe getauscht und der Elektrolyt erneuert worden ist, wurden die 20 Potentialzyklen wiederholt.

Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten nanoporösen Goldproben besitzen eine Ligamentgröße von $L = 40 \pm 5 \text{ nm}$. Messungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ergaben einen Restsilbergehalt von $< 1 \text{ at.}\%$. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung zu früheren Beobachtungen [157, 172, 175]. Durch eine thermische Behandlung lässt sich die Struktur weiter vergrößern. Die entscheidenden Einflussfaktoren sind dabei die Temperatur, die Dauer und die Atmosphäre. Frühere Beobachtungen bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Umgebungsbedingungen haben gezeigt, dass sich die Ligamentgröße in Abhängigkeit der Zeit einstellt. Bei einer Dauer von 10 min beträgt sie $L = 120 \pm 15 \text{ nm}$ [157] und bei 60 min $L = 250 \pm 50 \text{ nm}$ [3]. Angelehnt an diese Ergebnisse wurden die nanoporösen Goldproben bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für jeweils 10 oder 60 min angelassen.

Das Polypyrrol wurde entsprechend den Herstellungsverfahren aus den Referenzen [3, 165, 170] in einer Lösung aus Pyrrol (98% , Sigma-Aldrich) und LiClO_4 (99.99% , Sigma-Aldrich) in Acetonitril (99.9% , Sigma-Aldrich) und $2 \text{ vol.}\%$ Reinstwasser ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) abgeschieden. Dabei dienten eine handelsübliche Ag/AgCl-Elektrode ($3 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$, Metrohm) als Referenz- und ein Platinnetz als Gegenelektrode. Direkt vor der Abscheidung wurde das Pyrrol bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ und Umgebungsdruck destilliert. Um reproduzierbare Ergebnisse mit einer einheitlichen Polypyrrolfilmdicke über den gesamten Probenquerschnitt zu erhalten, wurden zwei unterschiedliche Ansätze untersucht, die in Abschnitt 4.2.2 detailliert vorgestellt werden. Im letztendlich verwendeten Herstellungsverfahren besaßen die nanoporösen Goldsubstrate eine Ligamentgröße von 120 nm . Die Polymerisation erfolgte in 50 ms langen Pulsen bei 800 mV mit einer Haltezeit von 50 s am Leerlaufpotential (OCP) zwischen den einzelnen Abscheidepulsen. Die Elektrolytkonzentration betrug 0.3 mol l^{-1} Pyrrol und $0.3 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiClO}_4$.

3.3.2 In-situ Messung der Aktorik

Die während einer Potentialänderung auftretende Aktorik von Hybriden aus nanoporösem Gold und Polypyrrol wurde in einem Dilatometer gemessen. Dazu wurde eine elektrochemische Zelle, wie in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt, in einem Vertikaldilatometer

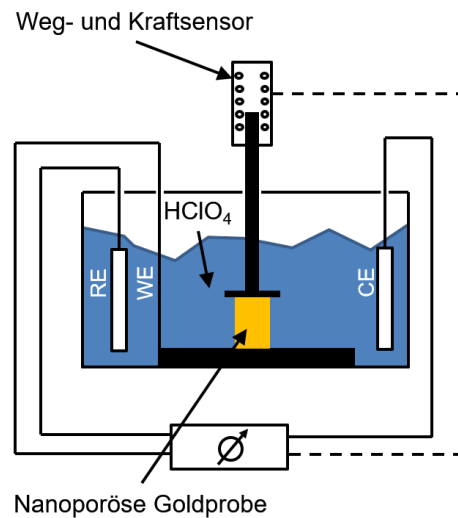


Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau für die in-situ Dehnungsmessungen.

Die Arbeitselektrode (WE) aus dem nanoporösen Gold-Polypyrrol-Hybridmaterial, eine reversible Wasserstoff-Referenzelektrode (RE) und eine Kohlenstoffgewebe-Gegenelektrode (CE) sind in den Elektrolyt eingetaucht und mit einem Potentiostaten in einer Dreielektrodenanordnung verbunden. Die elektrochemische Zelle ist so in einem Dilatometer installiert, dass sich die Längenänderung der Arbeitselektrode bei einer konstanten Kraft von -300 mN messen lässt.

(Linseis, L75) montiert. Als Gegen- und Referenzelektrode wurden ein Kohlenstoffgewebe und eine reversible Wasserstoffelektrode verwendet. Um die Hybridprobe als Arbeitselektrode zu kontaktieren, wurde sie mit einer konstanten Kontaktkraft von -300 mN auf eine Goldplatte gedrückt. Alle Elektroden wurden in $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HClO}_4$ eingetaucht und im Dreielektrodenaufbau mit einem Potentiostaten verbunden.

Um die Dehnungs-Ladungskopplung bei verschiedenen Vordehnungen zu untersuchen, wurde die elektrochemische Zelle in einer elektrodynamischen Prüfmaschine (ElectroForce, Serie 3200) montiert. Der Messaufbau entsprach dabei der Anordnung im Dilatometer. Da der Druckstempel der elektrodynamischen Prüfmaschine direkt von einem Linearmotor angetrieben wird, lassen sich sowohl quasistatische als auch dynamische Messungen durchführen. Der Druckstempel der Prüfmaschine besteht aus Edelstahl und ist daher nicht für elektrochemische Messungen geeignet. Um die Kraft auf die Probe zu übertragen, wurde ein Quarzglasstempel an den Druckstempel geklebt. Die Verformung der Probekörper lässt sich entweder kraft- oder weggesteuert durchführen. Unabhängig davon werden beide Parameter gemessen und aufgezeichnet. Die Proben wurden mit einer Dehnrates von $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ verformt und anschließend mit gleicher Geschwindigkeit bis zu einer Kraft von -500 mN entlastet. Im Anschluss wurde die Kraft konstant gehalten und die Längenänderung während der Potentialänderung gemessen. Durch Wiederholung des Verformungszyklus mit zunehmender Vordehnung entstanden Spannungs-Dehnungskurven mit eingeschobenen Entlastungssegmenten. Dabei haben sich die Streckgrenze, σ_Y , der Elastizitätsmodul, Y , und der Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient, A^* , in Abhängigkeit der Vordehnung geändert. Ihr Betrag wurde in Form der plastischen Dehnung, ϵ_{plast} , d. h. der Dehnung nach Entlastung, quantifiziert. Y und σ_Y wurden dabei als Sekante über das Entlastungssegment beziehungsweise als Spannung zu Beginn der Entlastung bestimmt.

3.3.3 Korrektur der Steifigkeit der elektrodynamischen Prüfmaschine

Die Längenänderung wurde nicht direkt auf der Probe ermittelt, sondern durch den Verfahrensweg des Druckstempels der Prüfmaschine. Dabei wurde zusätzlich zur Längenänderung der Probe die Längenänderung aller im Kraftfluss liegenden Elemente³ gemessen. Diese zusätzliche Längenänderung ist proportional zur Kraft und wird als *Maschinensteifigkeit* bezeichnet. Mit der Maschinensteifigkeit lässt sich die zusätzliche Längenänderung als Funktion der Kraft berechnen und die gemessene zur tatsächlichen Längenänderung korrigieren.

Die Maschinensteifigkeit wurde durch sinusförmige Belastung des Messaufbaus ohne eingebaute Probe bestimmt. Dazu wurde eine mittlere Kraft von -10 N angefahren und eine Lastamplitude zwischen 1 und 5 N bei einer Frequenz von 1 Hz angelegt. Abbildung 3.3a und b zeigen beispielhafte Kraft-Zeit- und Weg-Zeit-Kurven bei einer Lastamplitude von $\Delta F_{\text{dyn}} = 1$ N. In Abbildung 3.3c ist die Lastamplitude, ΔF_{dyn} , gegen die Wegamplitude, Δl_{dyn} , aufgetragen. Die rot gestrichelte Linie zeigt die lineare Regression der Daten, deren Steigung der Maschinensteifigkeit entspricht.

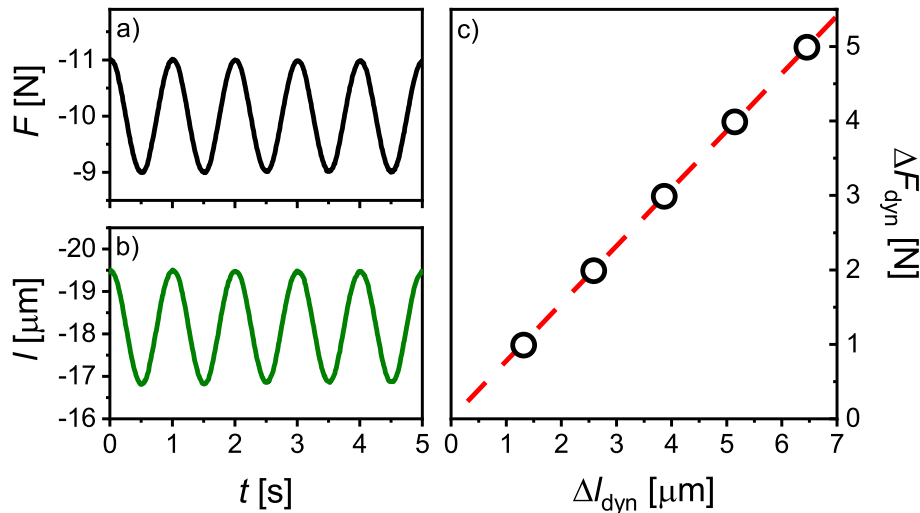


Abbildung 3.3: Bestimmung der Steifigkeit der elektrodynamischen Prüfmaschine. a) Kraft, F , gegen Zeit, t . b) Weg, l , gegen t . c) Lastamplitude, ΔF_{dyn} , gegen Wegamplitude, Δl_{dyn} , bei einer mittleren Kraft von -10 N. Die rot gestrichelte Linie zeigt die lineare Regression der Daten, deren Steigung der Steifigkeit des Messaufbaus entspricht.

Da die individuelle Montage des Messaufbaus einen direkten Einfluss auf die Steifigkeit hat, wurde die Maschinensteifigkeit für jede Messreihe einzeln bestimmt und korrigiert. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die mittlere Steifigkeit der elektrodynamischen Prüfmaschine beträgt $831 \pm 61 \text{ N mm}^{-1}$ mit der Standardabweichung als Fehler.

³Dazu gehören unter anderem die Druckstempel der Prüfmaschine, der Quarzglasstab, das Platinblech, die Kraftmessdose, der Unterboden der elektrochemischen Zelle, die Fügestellen zwischen den einzelnen Bauteilen und der Lastrahmen der Prüfmaschine.

Tabelle 3.1: Steifigkeit der elektrodynamischen Prüfmaschine. Individuelle Werte vor Ausführung einer Messreihe, x , und Mittelwert mit Standardabweichung.

x [-]	Maschinensteifigkeit [N mm ⁻¹]	Mittelwert [N mm ⁻¹]
1	893	
2	842	
3	746	831 ± 61
4	897	
5	773	

4 Ergebnisse

4.1 Spannungs-Ladungskopplung dünner Polypyrrolfilme

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zur Spannungs-Ladungskopplung dünner Polypyrrolfilme wurden bereits in Referenz [170] veröffentlicht. Die Verwendung von Abbildungen und sinngemäß übernommenen Textpassagen aus der genannten Arbeit erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

4.1.1 Polypyrrolabscheidung und Filmdicke

Abbildung 4.1 zeigt die Stromdichte, j , und die übertragene Ladungsdichte, Δq , über die Zeit, t , bei einem konstanten Abscheidepotential von 900 mV gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 mol l^{-1} KCl). Die Stromdichte ist auf der linken Ordinate aufgetragen. Sie durchläuft in den ersten Sekunden ein Minimum und nähert sich dann einem konstanten Wert von etwa 1.1 mA cm^{-2} . Das Minimum beruht auf Keimbildungsprozessen und der chemischen Reaktionskinetik von Initiation und Kettenwachstum [165]. Die übertragene Ladung ist auf der rechten Ordinate aufgetragen. Nach einer kurzen Einlaufphase steigt sie linear mit der Zeit an. Dieses Verhalten entspricht einer diffusionskontrollierten Deposition [165]. Die aus Gleichung 3.1 berechnete Filmdicke, t_f , wird als zusätzliche rechte Ordinate dargestellt. Aus dem linearen Verlauf ist erkennbar, dass sich die Schichtdicke durch die Depositionszeit einstellen lässt.

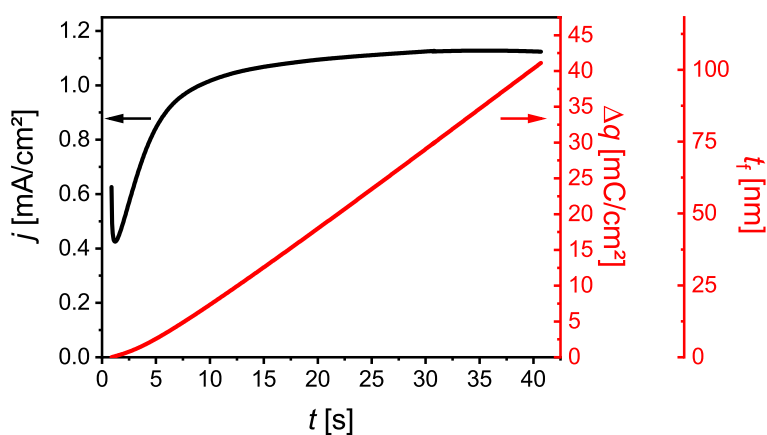


Abbildung 4.1: Kinetik der Elektrodeposition von Polypyrrol. Strom-, j , (schwarze Kurve, linke Ordinate) und Ladungsdichte, Δq , (roter Graph, rechte Ordinate) gegen die Zeit, t , bei einem konstanten Abscheidepotential von 900 mV gegen eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode. Die Filmdicke, t_f , (zusätzliche Ordinate auf der rechten Seite) wurde mit Gleichung 3.1 berechnet. Die Daten beziehen sich auf den dicksten in dieser Arbeit untersuchten Film. Abgewandelt aus [170].

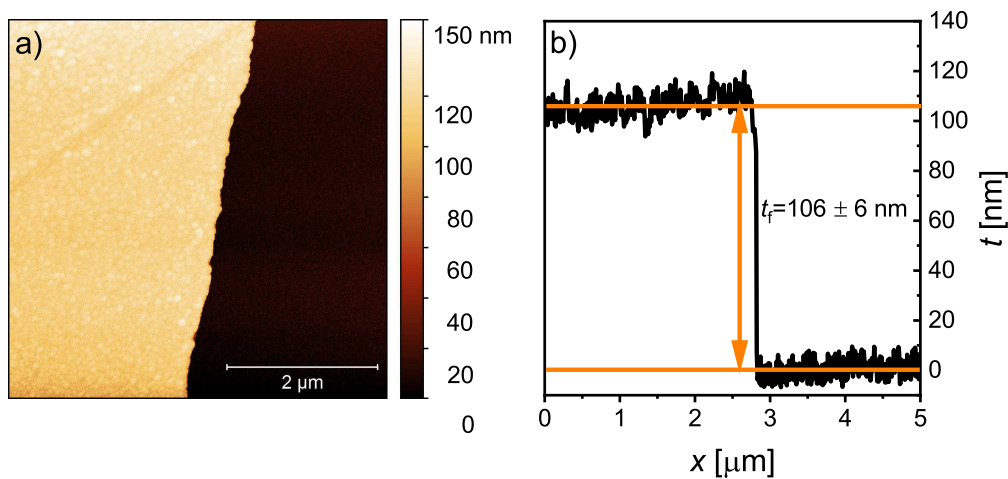


Abbildung 4.2: Messung der Filmdicke. a) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Stufenkante zwischen einem Polypyrrolfilm und dem darunter liegenden Substrat. b) Höhenprofil über der Filmkante in der Mitte von Teilabbildung a). Die Daten beziehen sich auf den dicksten in dieser Arbeit untersuchten Film. Abgewandelt aus [170].

Abbildung 4.2a zeigt eine AFM-Aufnahme an der Außenkante eines Polypyrrolfilms. Der Film befindet sich auf der linken und das darunter freigelegte Substrat auf der rechten Seite. Der Film ist kompakt und besitzt eine gleichmäßige Dicke. In Abbildung 4.2b ist ein Höhenprofil in der Mitte der Probe dargestellt. Die Stufenhöhe zwischen dem Film und dem Substrat beträgt $t_f = 106 \pm 6 \text{ nm}$. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem mittels Gleichung 3.1 aus der übertragenen Ladung abgeschätzten Wert von 103 nm. Die aus der übertragenen Ladung bestimmten Filmdicken aller in dieser Arbeit verwendeten Proben sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Zusätzlich wurde die Filmdicke von zwei Proben mittels AFM bestimmt und der Tabelle hinzugefügt. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse dient als Validierung von Gleichung 3.1.

Tabelle 4.1: Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Polypyrrolfilme. Während der Elektrodeposition übertragene Ladungsdichte, Δq , und Filmdicke, t_f . Die Werte von t_f wurden rechnerisch aus Gleichung 3.1 (indiziert mit 'calc') oder aus rasterkraftmikroskopischen Messung (indiziert mit 'AFM') ermittelt.

$\Delta q \text{ [mC cm}^{-2}\text{]}$	$t_{f,\text{calc}} \text{ [nm]}$	$t_{f,\text{AFM}} \text{ [nm]}$
3.6	9	-
7.8	20	-
16.2	40	-
28.3	71	63 ± 6
30.0	75	-
41.3	103	106 ± 6

4.1.2 Elektrochemische Charakterisierung

Direkt vor der elektrochemischen Charakterisierung durchlief jede Probe mindestens 20 Potentialzyklen mit den gleichen Umkehrpotentialen und der gleichen Scanrate wie bei der anschließenden Messung. Auf diese Weise konditionierte Proben wiesen ein stationäres

und reproduzierbares elektrochemisches Verhalten über mindestens 10 aufeinanderfolgende Potentialzyklen auf. Basierend auf der Grundfläche der Arbeitselektrode und der Dicke der Polypyrrolfilme lassen sich die im Experiment bestimmten Ströme in volumenspezifische Werte umrechnen. In Abbildung 4.3 sind die volumenspezifische Stromdichte, j_V , und die volumenspezifische Ladungsänderung, Δq_V , gegen die Zeit, t , für das Beispiel des am dünnsten in dieser Arbeit untersuchten Films aufgetragen. Die Scanrate des Potentials beträgt 10 mV s^{-1} und die Umkehrpotentiale liegen bei 0.4 und 0.8 V gegen die SHE. Aus der Abwesenheit einer Drift in der Ladungskurve kann geschlossen werden, dass der Ladungstransfer im untersuchten Potentialbereich vollständig reversibel ist.

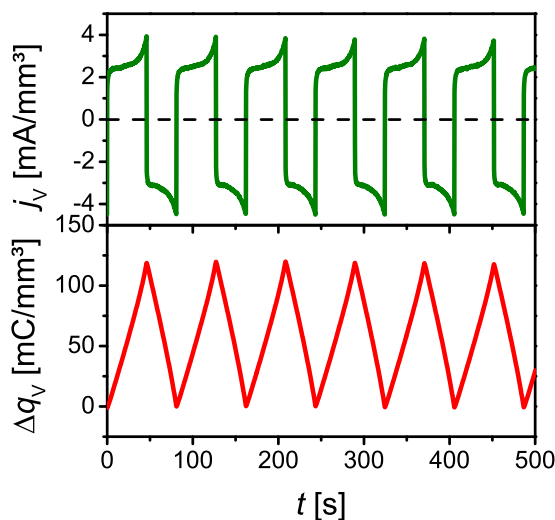


Abbildung 4.3: Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Messungen an Polypyrrolfilmen. Strom-, j_V , (oben) und Ladungsänderung, Δq_V , (unten) gegen Zeit, t , für den dünnsten in dieser Arbeit verwendeten Polypyrrolfilm (9 nm Dicke). Scanrate 10 mV/s , Umkehrpotentiale 0.4 und 0.8 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode. Nachdruck aus [170].

Abbildung 4.4a zeigt j_V gegen das Potential, E , für einen Polypyrrolfilm. Der Potentialbereich beträgt 0.4–0.8 V und die Scanrate, \dot{E} , wird in Zehnerschritten von 10 bis 50 mV s^{-1} erhöht¹. Das rechteckige Erscheinungsbild der Cyclovoltammogramme deutet auf kapazitives oder pseudokapazitives Verhalten hin. Diese Beobachtung stimmt mit früheren Messungen [107, 139] überein. Dabei wurde der Zustand von Polypyrrol im vorliegenden Potentialbereich als oxidiert identifiziert.

Die Umkehrpotentiale der zyklischen Voltammetrie sind wie folgt motiviert: Untersuchungen der Überoxidation von Polypyrrol haben einen irreversiblen Verlust der elektroaktiven Eigenschaften bei Potentialen über 0.9 V gegen die SHE ergeben [107, 120, 121]. Um ein reproduzierbares elektrochemisches Verhalten über aufeinanderfolgende Potentialzyklen zu erhalten, wurde das obere Umkehrpotential unterhalb des Degradationspotentials

¹Bei genauer Betrachtung des Cyclovoltammogramms mit $\dot{E} = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ist dieses leicht nach unten verschoben. Dieses Verhalten ist durch den experimentellen Aufbau bedingt. Bei niedrigen Scanraten verhält sich der lineare Scan-Generator leicht asymmetrisch. Als typisches Beispiel führt eine nominelle Scanrate von 10 mV s^{-1} zu den echten anodischen und kathodischen Scanraten von 8.6 mV s^{-1} bzw. 11.4 mV s^{-1} . Dieses Verhalten beeinträchtigt die Ergebnisse der Kapazität und der Ladung jedoch nicht, da die Kapazität über beide Scanrichtungen gemittelt und die Ladung direkt durch Integration des Stroms über die Zeit bestimmt wird.

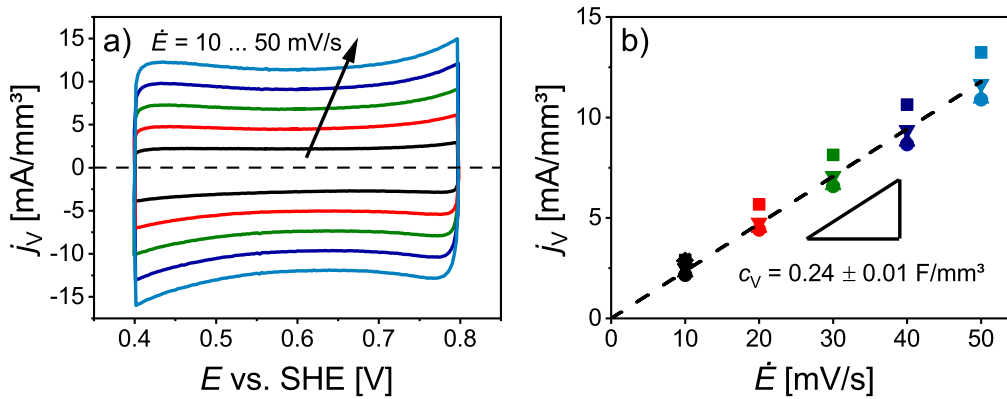


Abbildung 4.4: Bestimmung der Kapazität von Polypyrrol. a) Beispielhafte Cyclicvoltammogramme der volumenspezifischen Stromdichte, j_V , gegen das Elektrodenpotential, E , bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE). Die Scanraten, \dot{E} , variieren von 10 mV s^{-1} bis 50 mV s^{-1} in Schritten von 10 mV s^{-1} . b) Mittelwerte von j_V gegen \dot{E} . Gestrichelte Linie: Lineare Regression deren Steigung der volumenspezifischen Kapazität, c_V , entspricht. Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen die in dieser Arbeit verwendeten Einzelproben. Einige Symbole überschneiden sich. Nachdruck aus [170].

zu 0.8 V gewählt. Im Potentialbereich in der Nähe des oberen Umkehrpotentials befindet sich das Polypyrrol im oxidierten Zustand mit delokalisierten positiven Ladungsträgern entlang der Polymerketten [7]. Um diese Ladungsträger zu entfernen, also um das Polypyrrol zu reduzieren, sind Potentiale unterhalb von 0.0 V gegen die SHE notwendig [107, 176]. In den durchgeführten Experimenten wurde jedoch ein beachtlicher faradayscher Strom bei Potentialen unterhalb von 0.4 V beobachtet. Dieser Strom überlagert die Reduktionsreaktion und verhindert damit die exakte Bestimmung der reversibel im Polypyrrolfilm gespeicherten Ladung. Der faradaysche Strom lässt sich auf das Auftreten von Sauerstoffreduktionsreaktionen [177] zurückführen und ist typisch für die Messung in wässrigen Elektrolyten. Der faradaysche Strom kann durch in-situ Spülung mit einem inerten Gas unterdrückt werden. Dies ist jedoch mit der Messung der Filmspannung unvereinbar, da durch das Spülen Vibrationen entstehen, die die Krümmungsmessung beeinträchtigen. Um die Überlagerung durch faradaysche Ströme zu vermeiden, wurde das untere Umkehrpotential auf 0.4 V beschränkt.

In Abbildung 4.4b sind die Mittelwerte von j_V gegen \dot{E} für alle in dieser Arbeit untersuchten Proben aufgetragen. Aus dieser Darstellung ist zu erkennen, dass j_V linear mit \dot{E} ansteigt. Dies zeigt, dass das Verhalten der Polypyrrolelektroden dem eines Kondensators entspricht. Das lineare Verhalten tritt bei allen untersuchten Filmdicken auf. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die Scanraten langsam genug sind, sodass die übertragene Ladung bei jedem Potential den Wert des Gleichgewichts annimmt und daher die Kapazität im Gleichgewicht darstellt. Der Ladungstransfer ist also nicht von Transportbeschränkungen betroffen. Die Steigung von j_V gegen \dot{E} repräsentiert die differentielle volumenspezifische Kapazität

$$c_V = \frac{dq_V}{dE} \quad (4.1)$$

Aus der linearen Regression der Daten ergibt sich $c_V = 0.24 \pm 0.01 \text{ F mm}^{-3}$, mit dem Standardfehler als Unsicherheit. Die in dieser Arbeit ermittelte Kapazität ist wesentlich größer als der zuvor veröffentlichte Wert von 0.13 F mm^{-3} für Hexafluorophosphat-dotiertes Po-

lypyrrol [139].

Die im Potentialintervall $\Delta E = 0.4$ V übertragene Ladung beträgt näherungsweise $\Delta q_V = 0.1$ Cmm⁻³. Mit dem aus Gleichung 3.1 stammendem Zusammenhang, dass die übertragene Ladung während der Polymerisation 4.0 Cmm⁻³ bei 2.25 Elektronen pro Monomereinheit [107] beträgt, ergibt sich während der zyklischen Voltammetrie eine Änderung der Dotierung von rund 6 % pro Monomereinheit.

4.1.3 In-situ Krümmungsmessung und Auflösung des Versuchsaufbaus

Abbildung 4.5 veranschaulicht die Datenanalyse der in-situ Krümmungsmessung des dünnsten in dieser Arbeit verwendeten Films. Die Teilabbildungen a und b zeigen die Potentialänderung und die daraus resultierende Änderung des differentiellen Punktabstandes,

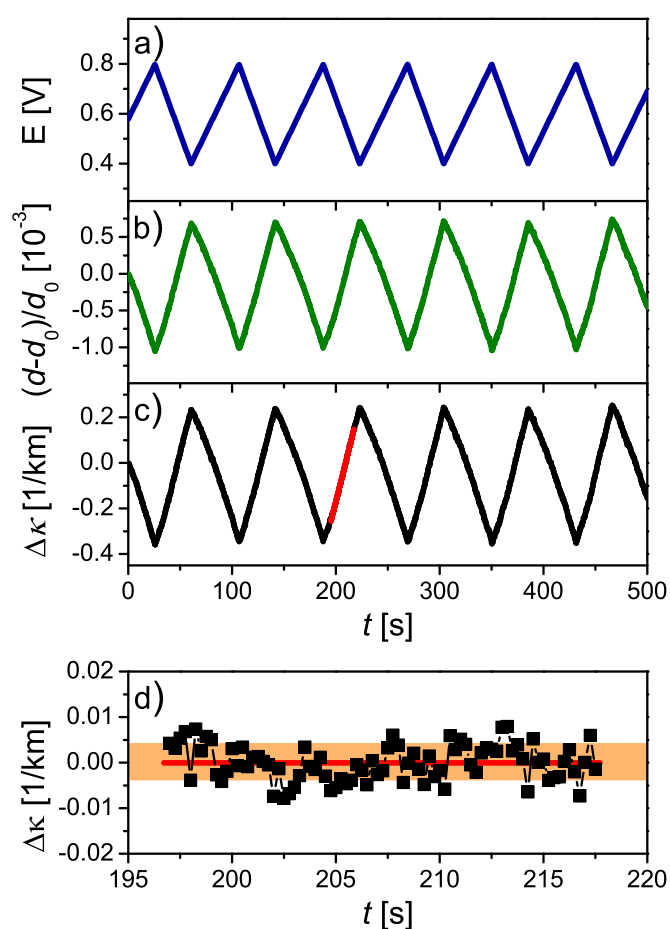


Abbildung 4.5: Auflösung der in-situ Krümmungsmessung. Elektrochemische und mechanische Messdaten für den dünnsten in dieser Arbeit untersuchten Film. a) Elektrodenpotential, E , gegen Zeit, t . b) Differenzieller Punktabstand, $(d - d_0) d_0^{-1}$, gegen t . c) Krümmung, $\Delta\kappa$, gegen t . Rote Linie: Lineare Regression im Zeitintervall zwischen 196 und 218 s. d) Differenz zwischen der gemessenen Krümmungsänderung und der linearen Regression. Die mittlere quadratische Abweichung zwischen den Daten und der linearen Regression entspricht der Auflösung. Sie ist durch den farbig hinterlegten Bereich dargestellt. Nachdruck aus [170].

$(d-d_0) d_0^{-1}$, über die Zeit. Der differentielle Punktabstand variiert in Phase mit dem Potential, wobei das Vorzeichen von der Orientierung des Substrats im Messaufbau abhängt². Die Amplitude des differentiellen Punktabstandes ist reproduzierbar. Zudem ist in der Skalierung der Abbildung kein Rauschen erkennbar. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass die Aktorik des Polypyrrolfilms über die Potentialzyklen reproduzierbar ist und dass die dem differentiellen Punktabstand zugrunde liegende Spannungsentwicklung durch den Messaufbau aufgelöst wird.

Abbildung 4.5c stellt die aus Gleichung 3.2 berechnete Krümmungsänderung, $\Delta\kappa$, über die Zeit dar. Die rote Linie entspricht dabei der linearen Regression des proportionalen Abschnitts im Zeitintervall von 196 bis 218 s. In Abbildung 4.5d ist die Differenz zwischen $\Delta\kappa(t)$ und der linearen Regression aufgetragen. Die Auflösung des Versuchsaufbaus lässt sich durch die Standardabweichung abschätzen. Sie beträgt $4 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ und wird durch den farbig hinterlegten Bereich dargestellt. Umgerechnet auf den Biegeradius entspricht das einer Auflösung von 250 km. Im Vergleich zu einer früheren Umsetzung der Messmethode [167] wird die damalige Auflösung um das fünffache übertroffen. In Abbildung 4.5c ist zu erkennen, dass die Peak-zu-Peak-Amplitude $6 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ beträgt und damit mehr als zwei Größenordnungen über der ermittelten Auflösung liegt. Da alle weiteren in dieser Arbeit untersuchten Filme größere Dicken besaßen, was wiederum zu höheren Krümmungsamplituden geführt hat, konnten alle im Experiment auftretenden Krümmungsänderungen mit dem Messaufbau aufgelöst werden.

4.1.4 Spannungs-Ladungskopplung

Abbildung 4.6 zeigt die Ergebnisse eines in-situ Aktorikexperimentes für den dünnsten in dieser Arbeit untersuchten Film. Die Scanrate der Cyclovoltammetrie beträgt 10 mV s^{-1} . Der obere Teil der Abbildung veranschaulicht die elektrochemische Charakterisierung. Das zyklische Voltammogramm in Unterabbildung a entspricht dabei dem Cyclovoltammogramm aus Abbildung 4.4a. Abbildung 4.6b verdeutlicht, dass die volumenspezifische Ladungsdichte linear vom Potential abhängt. Die Hysterese ist minimal und die Ladungskurve perfekt geschlossen. Dies deutet auf einen nahezu ideal pseudokapazitiven Prozess – ohne erkennbare faradayschen Nebenreaktionen – hin.

Die beiden Graphen im unteren Teil von Abbildung 4.6 veranschaulichen die Ergebnisse der chemo-elektromechanischen Kopplung. Die Änderung der Filmspannung, $\Delta\sigma$, wurde aus der Krümmungsänderung entsprechend Abbildung 4.5c mittels Gleichung 2.21 ermittelt. Abbildung 4.6c zeigt $\Delta\sigma$ gegen E während eines Potentialzyklus. Wie die Änderung der Ladungsdichte ist die Änderung der Filmspannung über das Potential nahezu hysteresefrei. Die Kurve ist geschlossen, was auf die Abwesenheit von Drift und damit auf eine gute Filmhaftung auf dem Substrat hinweist. Zusätzlich ist erkennbar, dass $\Delta\sigma$ annähernd linear mit E abnimmt. Dies gilt insbesondere bei niedrigeren Potentialwerten. In Abbildung 4.6d ist $\Delta\sigma$ gegen Δq_V aufgetragen. Insbesondere in der Region $E < 0.7 \text{ V}$ gegen die SHE liefert diese Darstellung einen linearen Kurvenverlauf. Darüber hinaus verschwindet die im Ladungs-Potential- und im Spannungs-Potentialdiagramm zu beobachtende Hysterese vollständig. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Filmspannung von der Ladungsdichte und nicht vom Potential abhängt. Die Linearität und die Abwesenheit von Hysterese im Spannungs-Ladungsdiagramm führen zur Definition des Spannungs-Ladungs-

²Das Vorzeichen ändert sich, je nachdem ob sich der Film auf der zum Laser zu- oder abgewandten Seite befindet. Dies muss in der Auswertung der Messergebnisse mittels Gleichung 3.3 bzw. den Gleichungen 2.21 und 3.2 berücksichtigt werden.

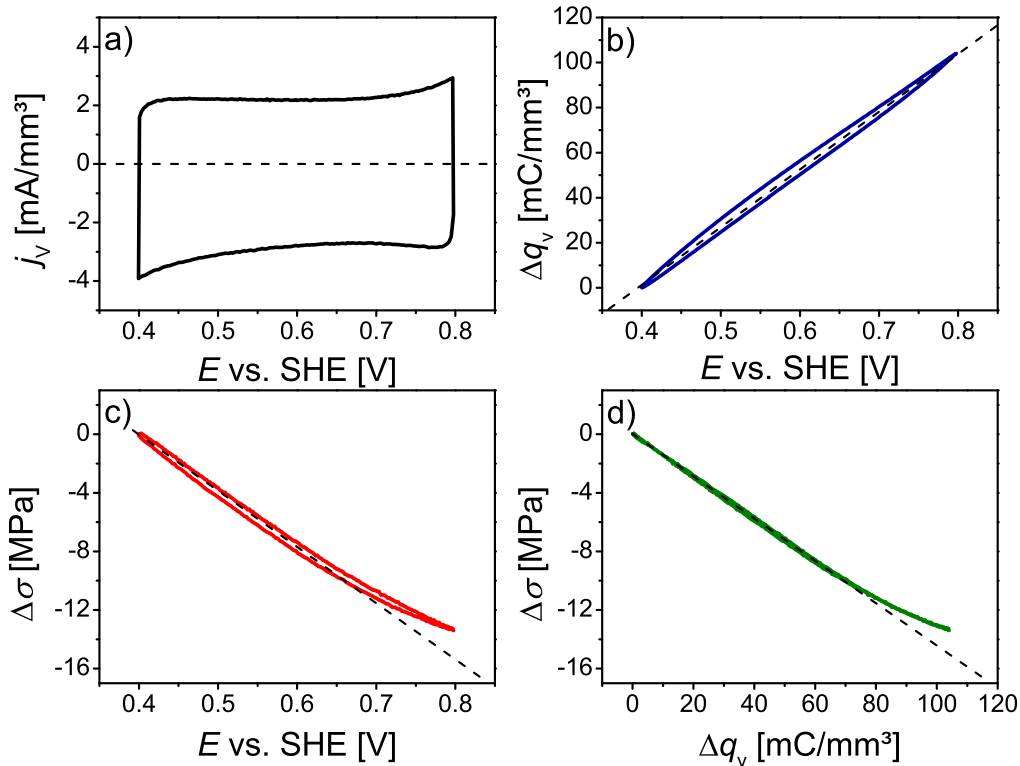


Abbildung 4.6: Bestimmung der chemo-elektromechanischen Kopplung von Polypyrrolfilmen. In-situ Messung der Krümmungsänderung für den dünnsten in dieser Arbeit untersuchten Polypyrrolfilm (9 nm Dicke). Scanrate 10 mV s^{-1} . a) Volumenspezifische Stromdichte, j_V , gegen das Potential, E , in Bezug zur Standard-Wasserstoffelektrode (SHE). b) Übertragene volumenspezifische Ladungsdichte, Δq_V , gegen E . c) Änderung der Filmspannung, $\Delta\sigma$, gegen E . d) $\Delta\sigma$ gegen Δq_V . Die gestrichelten Linien in b) und c) verdeutlichen lineares Verhalten. Gestrichelte Linie in d): Lineare Regression im proportionalen Bereich des Diagramms. Die Steigung dieser Linie ergibt den Spannungs-Ladungskopplungskoeffizienten, ξ . Nachdruck aus [170].

Kopplungskoeffizienten

$$\xi = \frac{\delta\sigma}{\delta q_V} \quad (4.2)$$

analog zu ζ aus Gleichung 2.14. ξ ist ein Materialparameter, der die chemo-elektromechanische Kopplung hinter der Aktorik von Polypyrrol quantifiziert.

Der Betrag von ξ wurde durch die lineare Regression des proportionalen Abschnitts aus Spannungs-Ladungs-Diagrammen wie Abbildung 4.6d ermittelt. Aufgrund seiner Definition hat ξ die Einheit Volt. Die Ergebnisse für ξ von allen in dieser Arbeit untersuchten Polypyrrolfilmen sind in Abbildung 4.7 zusammengefasst. Die Abbildung veranschaulicht die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit des Kopplungsparameters im Dickenbereich zwischen 9 und 103 nm. Die Ergebnisse zeigen, dass die Kopplungsstärke unabhängig von der Filmdicke ist. Mit Annahme eines konstanten Spannungs-Ladungs-Kopplungskoeffizienten, ergibt sich $\xi = -153 \pm 11$ mV, mit der Standardabweichung als Fehler.

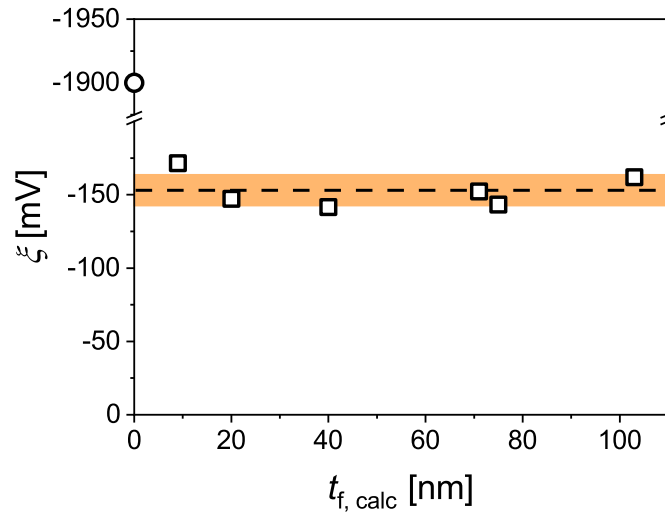


Abbildung 4.7: Spannungs-Ladungskopplung von Polypyrrol. Spannungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient, ξ , gegen Filmdicke $t_{f,calc}$. Der Mittelwert und die Standardabweichung von ξ sind als gestrichelte Linie bzw. farbig hinterlegter Bereich dargestellt. Das Symbol bei $t_{f,calc} = 0$ nm (\circ) bezieht sich auf den Elektrokapillarkopplungsparameter einer reinen Goldoberfläche; Achsenbruch in der Ordinate. Abgewandelt aus [170].

4.1.5 Reaktionsgeschwindigkeit – Messung der Filmspannungsantwort auf Potentialsprünge

Um zu überprüfen, ob der Ionenaustausch und damit die Filmspannungsentwicklung während der Cyclovoltammetrie den Gleichgewichtszustand darstellt, wurden in-situ Potentialsprung-Experimente durchgeführt. Dabei wurde das Potential sprunghaft von 0.4 auf 0.8 V erhöht und anschließend konstant gehalten. Die Entwicklung der Filmspannung wurde über die Zeit gemessen. Nachdem keine weitere Änderung der Filmspannung beobachtet werden konnte, wurde das Potential auf 0.4 V zurückgestuft und die Spannungsentwicklung erneut gemessen. Abbildung 4.8 zeigt die Änderung der Filmspannung, $\Delta\sigma$, gegen die Zeit unmittelbar vor und nach den oben beschriebenen Potentialsprüngen für den dicksten

in dieser Arbeit untersuchten Film. Die komplette Änderung der Filmspannung findet innerhalb der Erfassungszeit des Messaufbaus, ~ 200 ms, statt und ist vollständig reversibel. Der Ionenaustausch ist also schneller als die Erfassungsrate des Messaufbaus und somit an jedem Potential innerhalb der zyklischen Voltammetrie abgeschlossen.

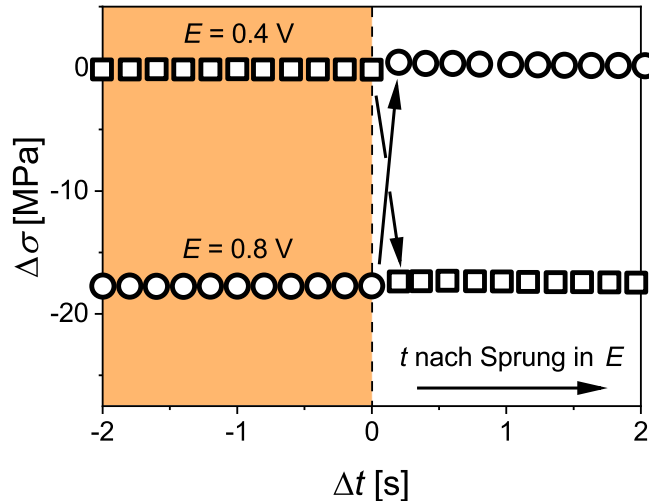


Abbildung 4.8: Spannungsantwort eines Polypyrrolfilms auf Potentialsprünge. Veränderung der Filmspannung, $\Delta\sigma$, gegen Zeit, t , für Potentialsprünge von 0.4 auf 0.8 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) und umgekehrt. Abgewandelt aus [170].

4.2 Dehnungs-Ladungskopplung von Aktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol

4.2.1 Gefüge der nanoporösen Goldsubstrate

Die nanoporösen Goldsubstrate wurden nach dem in Abschnitt 3.3.1 vorgestellten Verfahren hergestellt. Um die Mikrostruktur nach der elektrochemischen Legierungskorrosion zu untersuchen, wurden die Probekörper senkrecht zur Zylinderachse mit einem Skalpell gespalten. Die Bruchfläche liegt dabei etwa in der Mitte der Probe. Abbildung 4.9a zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Bruchfläche bei geringer Vergrößerung. In dieser Übersichtsaufnahme ist zu erkennen, dass der Bruch transkristallin – also durch die Körner hindurch – verläuft und dass sich keine Risse während der Legierungskorrosion gebildet haben.

Abbildung 4.9b zeigt einen Ausschnitt aus der Mitte der Bruchfläche bei 2×10^5 -facher Vergrößerung. Ausmessen ergab einen Ligamentdurchmesser von $L = 40 \pm 5$ nm. In Abbildung 4.9c ist ein energiedispersives Röntgenspektrum aus der Mitte der Bruchfläche in einem Scanbereich von 100×100 μm dargestellt. Die Auswertung des Spektrums ergab einen Restsilbergehalt von 0.44 ± 0.27 at.%. Der Festkörpervolumenanteil der nanoporösen Goldsubstrate wurde aus dem äußeren Probenvolumen, der Masse und der Dichte von Gold ($\rho_{\text{Au}} = 19.30$ g cm^{-3} [162]) zu $\varphi_{\text{Au}} = 0.25 \pm 0.01$ bestimmt.

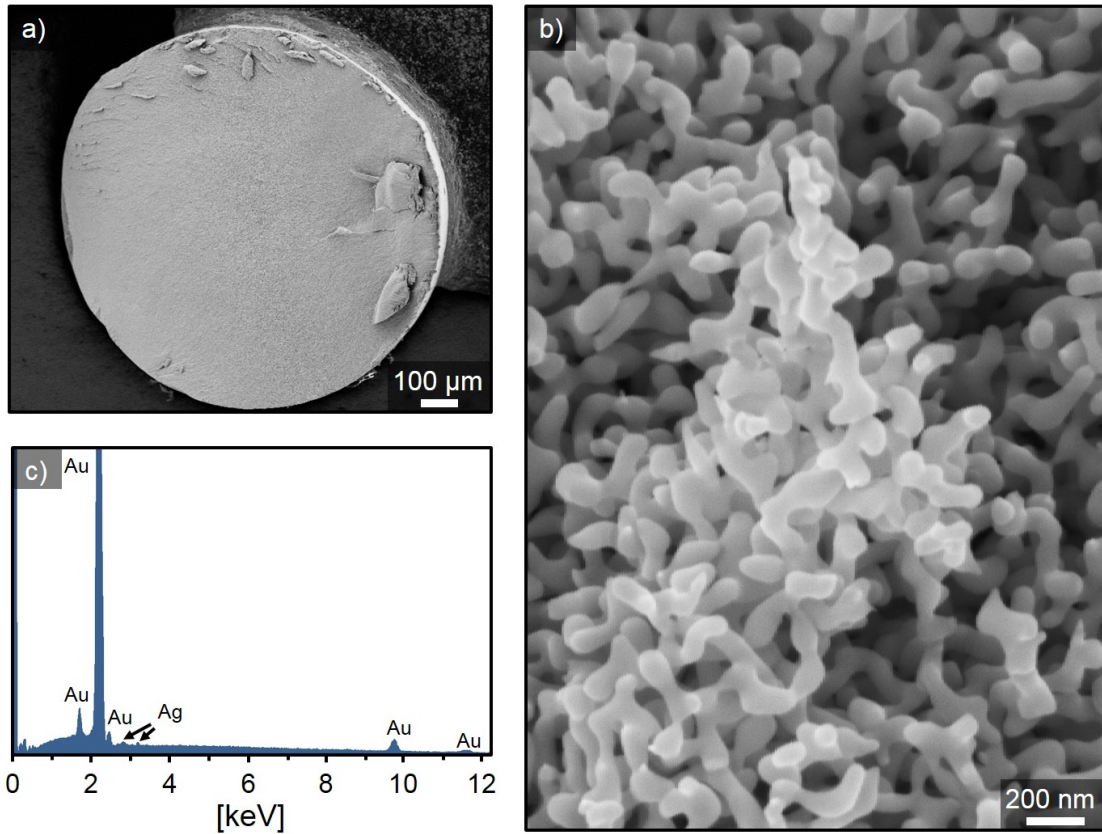


Abbildung 4.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von nanoporösem Gold nach der elektrochemischen Legierungskorrosion. a) Übersicht der Bruchfläche einer senkrecht zur Zylinderachse gespaltenen Probe. b) Vergrößerter Bildbereich in der Mitte der Bruchfläche. Der Ligamentdurchmesser beträgt $L = 40 \pm 5$ nm. c) Energiedispersives Röntgenspektrum in der Mitte der Bruchfläche mit einem Scanbereich von 100×100 µm. Die Auswertung des Spektrums ergab einen Restsilbergehalt < 1 at. %.

4.2.2 Vergrößertes Gefüge, Polypyrrolabscheidung und Schichtdicke

Um Probekörper mit einer einheitlichen Polypyrrolfilmdicke über das gesamte Probenvolumen zu erhalten, wurden zwei unterschiedliche Herstellungsmethoden untersucht. Ausgehend von einem bereits etablierten Herstellungsverfahren wurden die prozesskritischen Größen identifiziert und analysiert. Diese kritischen Syntheseparameter wurden in einem neuen Herstellungsprotokoll angepasst, sodass reproduzierbare Proben mit einer homogenen Polypyrrolfilmdicke über den gesamten Porenraum hergestellt werden konnten. In den folgenden Abschnitten wird insbesondere auf die Vor- und Nachteile der Methoden und deren Unterschiede eingegangen. Detaillierte Informationen zur Herstellung finden sich in Abschnitt 3.3.1.

Methode I: Stufenpotentiale bei einer Ligamentgröße von 250 nm

Die erste in dieser Arbeit untersuchte Methode zur Herstellung von Aktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol stammt aus Referenz [3]. Die nanoporösen Goldsubstrate wurden für 60 min bei 300 °C angelassen und anschließend sich wiederholenden Stufenpotentialen von -500 mV für 2 s und 800 mV für 8 s ausgesetzt. Die Elektrolytkonzentration betrug dabei 0.1 mol l^{-1} Pyrrol und 0.1 mol l^{-1} LiClO_4 .

Abbildung 4.10 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Bruchfläche nach 600 Abscheidezyklen. Unterabbildung b zeigt dabei eine Übersichtsaufnahme bei geringer Vergrößerung. In den Teilabbildungen a und c sind vergrößerte Ausschnitte am Rand beziehungsweise in der Mitte der Bruchfläche abgebildet. Es ist zu erkennen, dass sich der Ligamentdurchmesser gleichmäßig über den Probenquerschnitt verteilt. Ausmessen ergab $L = 250 \pm 40 \text{ nm}$. Im Gegensatz zum Ligamentdurchmesser verändert sich die Dicke des Polypyrrolfilms, d , über den Querschnitt. Sie beträgt $57 \pm 6 \text{ nm}$ am Rand und $10 \pm 1 \text{ nm}$ in der Mitte der Bruchfläche. Der Festkörpervolumenanteil des nanoporösen Goldsubstrats beträgt $\varphi_{\text{Au}} = 0.31 \pm 0.01$.

Eine mögliche Ursache für die ungleichmäßige Filmdickenverteilung über den Probenquerschnitt ist ein zu langes Depositionsintervall in Verbindung mit einer zu kurzen Haltezeit zwischen den einzelnen Abscheidepulsen. Die zu lange Depositionszeit führt zu einer Verarmung an Monomeren im Inneren des Porenraums und begünstigt das Filmwachstum nahe der Außenflächen des makroskopischen Probekörpers. Die zu kurze Haltezeit zwischen den Abscheideintervallen verhindert die Diffusion von Monomeren ins Probeninnere und begünstigt damit den Dickengradienten. An einigen Proben wurde eine Verstopfung der Oberflächenporen und eine daraus resultierende Übersichtung des nanoporösen Substrats festgestellt. Diese Beobachtung unterstützt die gerade beschriebene Hypothese. Darüber hinaus konnte eine Polypyrrolbeschichtung der Gegenelektrode beobachtet werden. Dies ist ein unerwünschter Nebeneffekt des Reduktionsschritts bei -500 mV. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es mit dieser Methode nicht gelungen ist eine homogene Polypyrrolbeschichtung über das gesamte Probenvolumen zu erreichen.

Methode II: Potentialpulse bei einer Ligamentgröße von 120 nm

Die Hauptanforderung zur Entwicklung eines verbesserten Abscheideverfahrens ist eine homogene Dickenverteilung im Porenraum. Dazu muss vor und während der Abscheidung eine gleichmäßige Monomerkonzentration im Porenraum vorliegen. Diese Gleichmäßigkeit ist sowohl räumlich als auch zeitlich von Bedeutung. Neben der gleichmäßigen Konzentration über die gesamte Probe darf der Konzentrationsabfall während eines Depositionsintervalls nicht zu groß werden. Ansonsten werden die aus dem Elektrolyt nachdiffundierenden

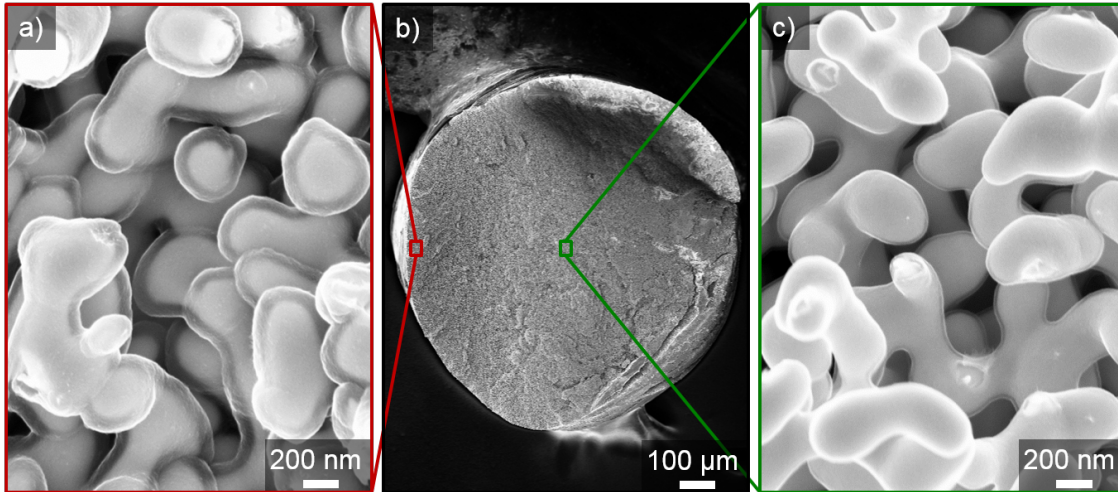


Abbildung 4.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nanoporösen Gold-Polypyrrolaktors hergestellt nach Methode I. 600 Abscheidezyklen bei Stufenpotentialen von -500 mV für 2 s und 800 mV für 8 s gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode. Der Ligamentdurchmesser beträgt $L = 250 \pm 40$ nm. a) Vergrößerter Bildausschnitt am Rand der Bruchfläche mit einer Polypyrrolfilmdicke von $d = 57 \pm 6$ nm. b) Übersicht der Bruchfläche der gespaltenen Probe. c) Vergrößerter Bildausschnitt in der Mitte der Bruchfläche mit einer Polypyrrolfilmdicke von $d = 10 \pm 1$ nm.

Monomere direkt nach dem Eintritt in den Porenraum abgeschieden, was wiederum zu einer inhomogenen Filmdicke führt. Um eine Pyrrolverarmung im Probeninneren zu vermeiden, kann die Depositionszeit verringert und die Pyrrolkonzentration im Elektrolyt erhöht werden. Eine verlängerte Haltezeit zwischen den Abscheideintervallen fördert die Wiederherstellung der ursprünglichen Monomerkonzentration in der gesamten Probe. Um eine merkliche Abnahme der Pyrrolkonzentration im Elektrolyt zu verhindern, sollte die Beschichtung der Gegenelektrode vermieden werden. Zu diesem Zweck muss die elektrochemische Reduktion während der Haltezeit zwischen den Depositionsintervallen entfallen. Diese Maßnahme gewinnt insbesondere bei längeren Haltezeiten an Bedeutung.

Das faradaysche Gesetz aus Gleichung 2.1 liefert einen Ansatz zur Abschätzung der Depositionszeit, t_d , während eines Abscheideintervalls. Unter Annahme einer konstanten Stromdichte, j , ist die übertragene Ladung, ΔQ , direkt proportional zur Zeit und zur inneren Oberfläche der nanoporösen Probe, A . Die übertragene Ladung ergibt sich zu

$$\Delta Q = A j t_d \quad (4.3)$$

In der Praxis ist zu erwarten, dass die Monomerverarmung im Porenraum so schnell erfolgt, dass die Zufuhr von Monomereinheiten aus dem die poröse Probe umgebenden Elektrolyt vernachlässigbar ist. Die Anzahl der während eines Depositionsintervalls verfügbaren Monomereinheiten kann dann als Produkt der Monomerkonzentration, ρ , mit dem Porenvolumen, $V_P^* = (1 - \varphi_{Au})V^*$, bestimmt werden, wobei V^* das gesamte (äußere) Volumen der porösen Probe ist. In Verbindung mit den Gleichungen 2.1 und 4.3 ergibt sich

$$t_d = (1 - \varphi_{Au}) \frac{zF V^*}{j A} \rho \quad (4.4)$$

Wird die Ligamentgeometrie durch zylindrische Stäbe angenähert, lassen sich die extensiven Größen V^* und A mittels Gleichung 2.23 durch die mikrostrukturellen Größen L und

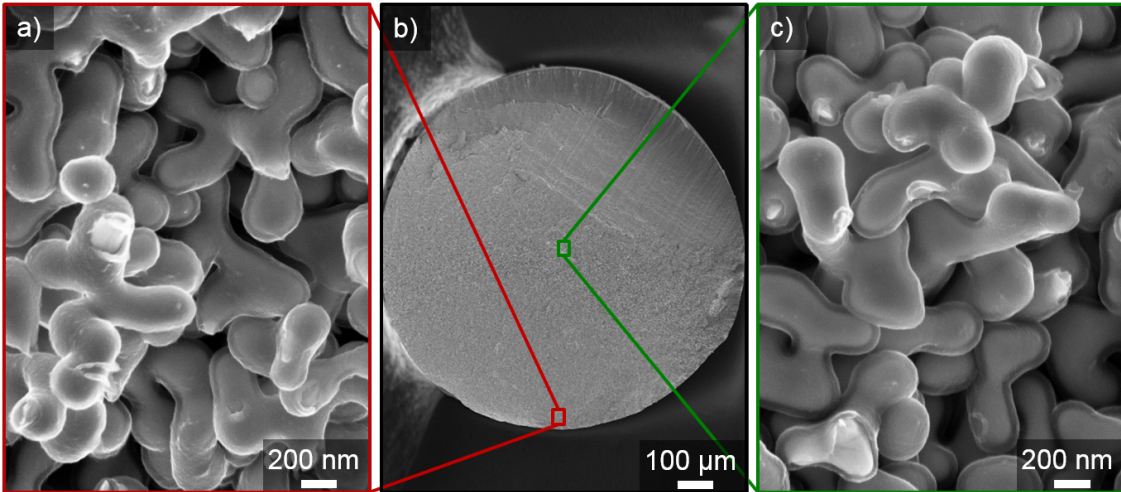


Abbildung 4.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nanoporösen Gold-Polypyrrolaktors hergestellt nach Methode II. 600 Abscheidezyklen von 50 ms Länge bei 800 mV gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode. Die Haltezeit zwischen den einzelnen Abscheidepulsen beträgt 50 s am Leerlaufpotential (OCP). Die Ligamentgröße beträgt $L = 120 \pm 10$ nm. a) Vergrößerter Bildausschnitt am Rand der Bruchfläche mit einer Filmdicke von $d = 39 \pm 3$ nm. b) Übersicht der Bruchfläche der gespaltenen Probe. c) Vergrößerter Bildausschnitt in der Mitte der Bruchfläche mit einer Filmdicke von $d = 32 \pm 3$ nm.

φ_{Au} ersetzen. Gleichung 4.4 lässt sich dann wie folgt schreiben

$$t_d = \frac{1 - \varphi_{\text{Au}}}{\varphi_{\text{Au}}} \frac{zF}{j} \frac{L}{4} \rho \quad (4.5)$$

Die Anzahl der während der Polymerisation übertragenen Elektronen pro Monomereinheit beträgt $z \approx 2.25$ [107]. Davon werden zwei Elektronen für die Polymerisation und 0.25 für die partielle Oxidation des bereits abgeschiedenen Polymerfilms verwendet. Die während des Abscheideintervalls zu erwartende Stromdichte ist in Abbildung 4.1 gegeben. Sie beträgt etwa $j \approx 1 \text{ mA cm}^{-2}$. Für Proben mit einer Ligamentgröße von $L = 250$ nm und einem Festkörpervolumenanteil von $\varphi_{\text{Au}} = 0.31$ beträgt die Zeit bis zur Monomerverarmung $t_d \approx 0.30$ s. Dieses Ergebnis liegt deutlich unter dem in Methode I verwendeten Wert von $t_d = 8$ s.

Die Haltezeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Abscheideintervallen, t_r , lässt sich durch die Diffusionslänge

$$x = (6Dt_r)^{1/2} \quad (4.6)$$

abschätzen [178]. Der Diffusionskoeffizient, D , in Flüssigkeiten liegt dabei in der Größenordnung von $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [8]. Mit dem Radius der Probekörper von 0.5 mm als Diffusionslänge ergibt sich eine Wartezeit von $t_r \approx 42$ s. Dieses Ergebnis ist wesentlich größer als die in Referenz [3] verwendete Wartezeit von 2 s.

Sowohl die Festigkeit als auch die Steifigkeit von nanoporösem Gold nimmt mit abnehmender Ligamentgröße zu [62]. Um einen guten Kompromiss zwischen den mechanischen Eigenschaften und einer reproduzierbaren Probenherstellung zu erzielen, wurden die Proben für 10 min bei 300 °C angelassen. Abbildung 4.11 zeigt die Bruchfläche einer Probe die nach diesem Verfahren hergestellt wurde. Die Ligamentgröße beträgt $L = 120 \pm 10$ nm.

Zusätzlich wurde der Festkörpervolumenanteil des nanoporösen Goldsubstrats bestimmt. Er ergibt sich zu $\varphi_{\text{Au}} = 0.27 \pm 0.01$. Die mikrostrukturellen Parameter L und φ_{Au} sind in guter Übereinstimmung zu früheren Ergebnissen aus Referenz [157]. Um das im Vergleich zu Methode I gestiegene Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis auszugleichen, wurde die Elektrolytkonzentration sowohl für das Pyrrol als auch für das LiClO_4 von 0.1 mol l^{-1} auf 0.3 mol l^{-1} erhöht. Gleichung 4.5 ergibt dann eine Abscheidepulslänge von $t_d \approx 530 \text{ ms}$.

Ausgehend von obigen Überlegungen wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt. Dabei wurde die Abscheidepulslänge ausgehend von $t_d = 500 \text{ ms}$ schrittweise verringert, bis sich eine gleichmäßige Dickenverteilung des Polypyrrolfilms im Porenraum eingestellt hat. Diese Versuchsreihe hat zu folgender Herstellungsmethode geführt: Es wurden nanoporöse Goldsubstrate mit einer Ligamentgröße von 120 nm verwendet. Die Polymerisation erfolgte in kurzen, 50 ms langen Pulsen von 800 mV , wobei die Haltezeit zwischen den einzelnen Abscheidepulsen 50 s betrug. Während der Haltezeit lag das Leerlaufpotential (OCP) an und es floss kein Strom. Die Elektrolytkonzentration betrug jeweils 0.3 mol l^{-1} Pyrrol und 0.3 mol l^{-1} LiClO_4 .

Abbildung 4.11 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche einer Probe nach 600 Abscheidezyklen. Die Polymerisation wurde nach der in diesem Abschnitt entwickelten Herstellungsmethode II durchgeführt. Unterabbildung b zeigt eine Übersichtsaufnahme bei geringer Vergrößerung. Die Teilabbildungen a und c zeigen vergrößerte Ausschnitte am Rand beziehungsweise in der Mitte der Bruchfläche. Es ist zu erkennen, dass die Dicke des Polypyrrolfilms recht gleichmäßig über den Probenquerschnitt verteilt ist. Sie beträgt $d = 39 \pm 3 \text{ nm}$ in der Mitte und $d = 32 \pm 3 \text{ nm}$ am Rand der Probe. Darüber hinaus konnte weder eine Übersichtung der Probe noch eine unbeabsichtigte Beschichtung der Gegenelektrode beobachtet werden.

Abbildung 4.12 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in der Mitte der Bruchfläche unterschiedlicher Proben nach 400, 600 und 800 Abscheidezyklen. Die entsprechenden kumulativen Abscheidezeiten, t_c , betragen $t_c = 20, 30$ und 40 s . Aus der Abbildung ist erkennbar, dass die Filmdicke, $d(t_c)$, mit zunehmender Abscheidezeit ansteigt. Sie steigt von $d(20 \text{ s}) = 18 \pm 1 \text{ nm}$ zu $d(30 \text{ s}) = 32 \pm 1 \text{ nm}$ und $d(40 \text{ s}) = 41 \pm 1 \text{ nm}$.

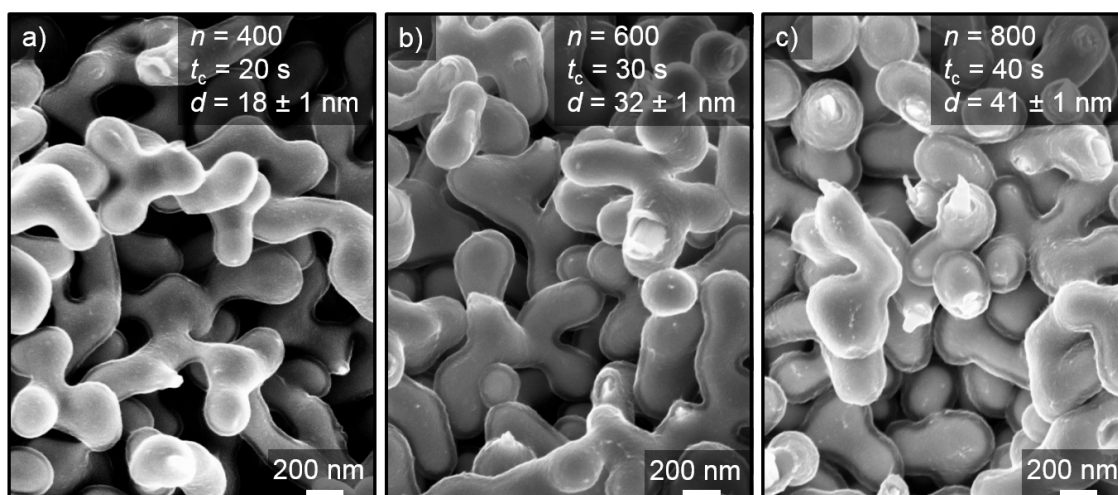


Abbildung 4.12: Entwicklung der Filmdicke in der Mitte von nach Methode II hergestellten Proben. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. n : Anzahl der Depositionszyklen; t_c : kumulative Depositionszeit; d : Filmdicke. a) $n = 400$ b) $n = 600$ c) $n = 800$.

In Abbildung 4.13 ist d in der Mitte und am äußeren Rand gegen t_c für verschiedene Proben aufgetragen. Es zeigt sich, dass d linear mit t_c ansteigt und dass die Filmdicke in der Probenmitte und am -rand übereinstimmen. Um zu überprüfen ob die Abscheidepulslänge von 50 ms kurz genug ist, enthält die Abbildung zusätzliche Datenpunkte. Diese Datenpunkte stammen von einer Probe, die mit einem Abscheideintervall von 30 ms und 400 Wiederholungen hergestellt wurde. Die zusätzlichen Datenpunkte folgen dem linearen Trend. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das gewählte Abscheideintervall von 50 ms kurz genug ist. Die lineare Regression der Daten aus Abbildung 4.13 ergibt eine Steigung von

$$\frac{d}{t_c} = (0.99 \pm 0.02) \frac{\text{nm}}{\text{s}} \quad (4.7)$$

mit dem Standardfehler als Unsicherheit.

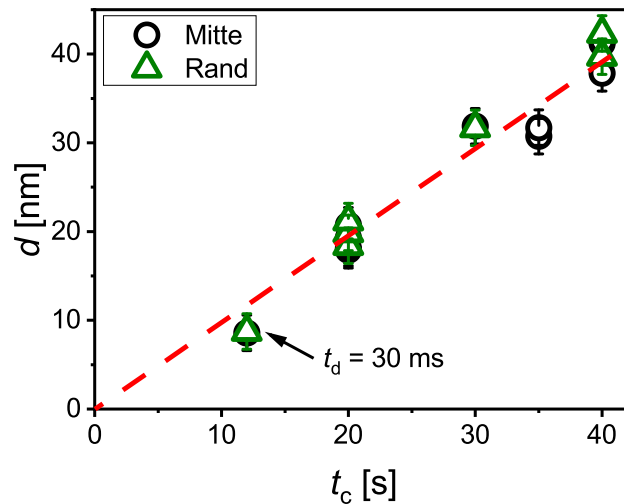


Abbildung 4.13: Auswertung der Polypyrrolfilmdicke in Hybridmaterialien aus nanoporösem Gold und Polypyrrol. Dicke der Polypyrrolschicht, d , gegen die kumulative Depositionszeit, t_c . Bis auf die extra gekennzeichneten Datenpunkte wurden alle Proben nach Methode II mit einer Abscheidepulslänge von $t_d = 50$ ms hergestellt. Gestrichelte Linie: Lineare Regression.

4.2.3 Elektrochemische Charakterisierung

Zur elektrochemischen Charakterisierung wurde Cyclovoltammetrie angewandt. Um den faradayschen Ladungstransfer durch Wasserelektrolyse im kathodischen und um die Zersetzung des Polypyrrols im anodischen Bereich zu vermeiden, betragen die Umkehrpotentiale 0.1 und 0.9 V gegen die SHE. In Abbildung 4.14a ist die auf das Probenvolumen bezogene Stromdichte, i_V^* , gegen das Potential für Proben mit einer kumulativen Depositionszeit von $t_c = 0, 10, 20, 30$ und 40 s aufgetragen. Die Scanrate beträgt jeweils 10 mV s^{-1} . Das rechteckige Erscheinungsbild der Cyclovoltammogramme deutet, wie bereits in Abschnitt 4.1 für planare Polypyrrolfilme erläutert, auf kapazitives oder pseudokapazitives Verhalten hin. Das Polypyrrol befindet sich also über den gesamten Potentialbereich im oxidierten Zustand. Die auf das Probenvolumen bezogene differentielle Kapazität, c_V^* , lässt sich analog zu Gleichung 4.1 wie folgt definieren

$$c_V^* = \frac{\delta q_V^*}{\delta E} = \frac{\hat{i}_V^*}{\dot{E}} \quad (4.8)$$

Dabei ist \bar{i}_V^* die gemittelte Stromdichte im Potentialintervall zwischen 0.3 und 0.7 V. Die differentiellen Kapazitäten für alle in dieser Arbeit untersuchten Proben sind in Abbildung 4.14b gegen die kumulative Abscheidezeit aufgetragen. Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt

$$c_V^* = (2.35 \pm 0.08) \frac{\text{mF}}{\text{mm}^3 \text{s}} t_c \quad (4.9)$$

mit dem Standardfehler als Unsicherheit.

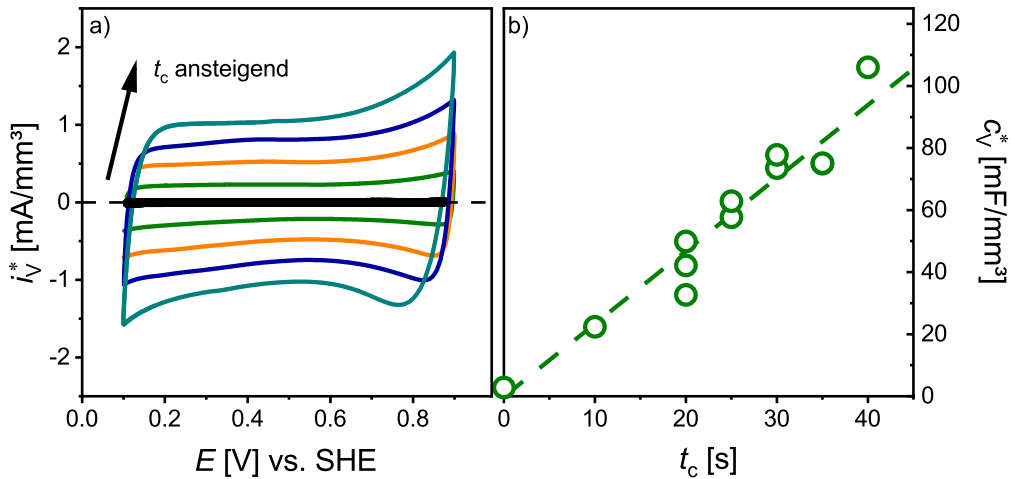


Abbildung 4.14: Bestimmung der Kapazität von Hybridmaterialien aus nanoporösen Gold und Polypyrrol. a) Beispielhafte Cyclovoltammogramme der auf das Probenvolumen bezogenen Stromdichte, i_V^* , gegen das Elektrodenpotential, E , bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE). Die Scanrate beträgt $\dot{E} = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Die Farben der Graphen stellen unterschiedliche Proben mit zunehmendem Polypyrrolvolumenanteil dar. Der Volumenanteil wurde durch unterschiedliche Depositionszeiten, t_c , zwischen 0 und 40 s eingestellt. b) Auf das Probenvolumen bezogene differentielle Kapazität, c_V^* , gegen t_c . Gestrichelte Linie: Lineare Regression. Die schwarze Kurve in a) und $t_c = 0$ in b) beziehen sich auf reines nanoporöses Gold.

Die differentielle Kapazität des verwendeten Polypyrrol-Gegenion-Systems wurde in Abschnitt 4.1.2 zu $c_V = 0.24 \pm 0.01 \text{ F mm}^{-3}$ bestimmt. Entsprechend der Flächenbestimmung einer Metallelektrode über das Kapazitätsverhältnis [179] lässt sich der Volumenanteil an Polypyrrol in einer Probe, φ_{PPy} , aus dem Verhältnis von c_V^* zu c_V bestimmen. Das Verhältnis zwischen φ_{PPy} und der kumulativen Abscheidezeit beträgt somit

$$\varphi_{\text{PPy}} = (9.79 \pm 0.38) \times 10^{-3} \frac{1}{\text{s}} t_c \quad (4.10)$$

Für den in Abbildung 4.14a gezeigten Datensatz betragen die Polypyrrolvolumenanteile also $\varphi_{\text{PPy}} = 0, 9, 18, 30$ und 45% .

4.2.4 In-situ Dehnungsmessung

Um das Aktorikverhalten der nanoporösen Hybridmaterialien zu charakterisieren, wurden dieselben Proben wie in Abschnitt 4.2.3 im Dilatometer untersucht. Das Potentialintervall und die Scanrate waren dabei identisch und betragen 0.1 bis 0.9 V bzw. 10 mV s^{-1} . Abbildung 4.15a zeigt die resultierende uniaxiale Dehnung gegen die Zeit für dieselben Proben

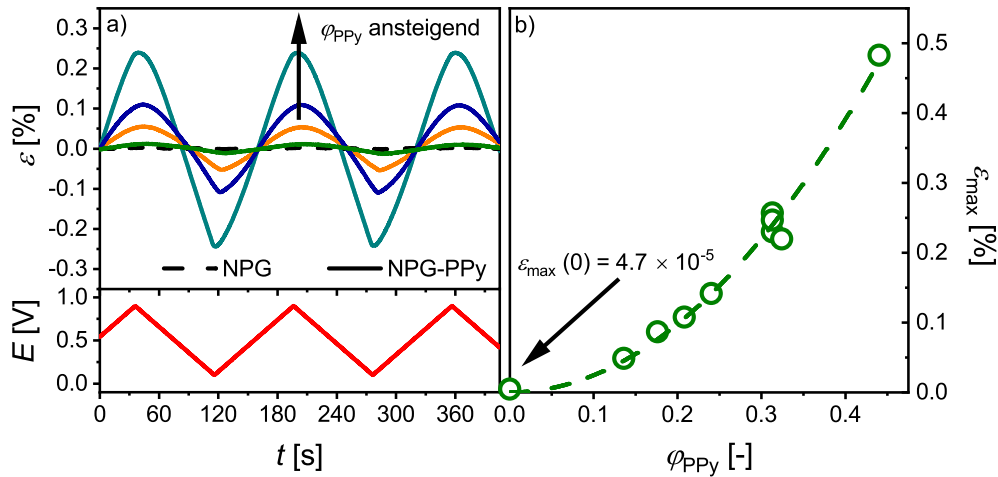


Abbildung 4.15: Aktorikversuche an Hybridmaterialien aus nanoporösem Gold (NPG) und Polypyrrol (PPy). a) Exemplarische Dehnungs-, ε , Zeit-, t , Diagramme mit unterschiedlichem Polypyrrolvolumenanteil, φ_{PPy} . Das Potential, E , wird dabei dreieckförmig verändert. b) Peak-zu-Peak Dehnungsamplitude, ε_{max} , gegen φ_{PPy} . Gestrichelte Linie: Quadratische Regression.

wie in Abbildung 4.14a mit steigendem Polypyrrolvolumenanteil von $\varphi_{PPy} = 0,9, 18, 30$ und 45 %³. Es ist zu erkennen, dass die Peak-zu-Peak Dehnungsamplitude, ε_{max} , mit ansteigendem Polypyrrolvolumenanteil zunimmt. Die Dehnungsamplitude erreicht Werte von bis zu $\varepsilon_{max} = 4,8 \times 10^{-3}$ und übertrifft damit die Dehnungsamplitude von reinem nanoporösem Gold mit der gleichen Ligamentgröße, $\varepsilon_{max} = 4,7 \times 10^{-5}$, um mehr als zwei Größenordnungen.

In Abbildung 4.15b ist die Dehnungsamplitude gegen den Polypyrrolvolumenanteil für alle in dieser Arbeit untersuchten Proben aufgetragen. Es ist auffällig, dass die Dehnungsamplitude im Gegensatz zur Kapazität quadratisch mit dem Polypyrrolvolumenanteil zunimmt.

In Abbildung 4.16 werden die Ergebnisse der Dehnungsmessung mit den elektrochemischen Eigenschaften verknüpft. Dabei werden dieselben Proben wie in den vorangegangenen beiden Abbildungen betrachtet. In Teilabbildung a ist die auf das Polypyrrolvolumen bezogene übertragene Ladungsdichte, $\Delta q_V = \Delta q_V^* / \varphi_{PPy}$, gegen das Potential aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die übertragene Ladungsdichte – abgesehen von einer kleinen Hysterese – linear und reversibel vom Potential abhängt. Die Ladungskurven sind geschlossen, was darauf hindeutet, dass die übertragene Ladung wiedergewinnbar ist und dementsprechend keine faradayschen Nebenreaktionen auftreten. Des Weiteren überlagern sich die einzelnen Kurven. Diese Beobachtung entspricht dem auf der linearen Beziehung zwischen c_V^* und φ_{PPy} beruhenden Skalierungsansatz.

Abbildung 4.16b zeigt die skalierte Dehnung gegen das Potential. Die Dehnung wurde dabei entsprechend der Beobachtung aus Abbildung 4.15b auf den quadrierten Polypyrrolvolumenanteil bezogen. Es ist zu erkennen, dass die Dehnungsänderung im Wesentlichen linear vom Potential abhängt und dass eine geringe Hysterese vorliegt. Als Resultat der Skalierung überlagern sich die einzelnen Kurven.

³Die zugehörigen Cyclovoltammogramme werden also in Abbildung 4.14a gezeigt. Die farbige Kennzeichnung der Proben ist aufeinander abgestimmt.

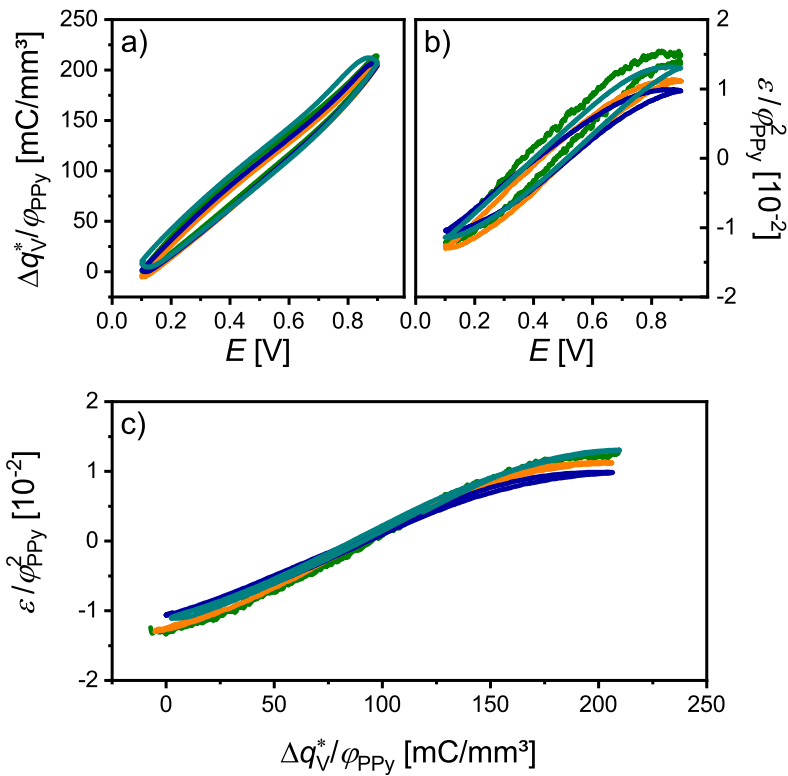


Abbildung 4.16: Bestimmung der chemo-elektromechanischen Kopplung von Hybridaktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol. Beispielhafte Ergebnisse von in-situ Aktorikversuchen für Proben mit Polypyrrolvolumenanteilen, φ_{PPY} , von 9 bis 45 %. Scanrate der Cyclovoltammetrie 10 mV s^{-1} . a) Auf das Polypyrrolvolumen bezogene übertragene Ladungsdichte, $\Delta q_V^*/\varphi_{\text{PPY}}$, gegen das Potential, E . b) Skalierte Dehnung, $\varepsilon/\varphi_{\text{PPY}}^2$, gegen E . c) $\varepsilon/\varphi_{\text{PPY}}^2$ gegen $\Delta q_V^*/\varphi_{\text{PPY}}$.

In Abbildung 4.16c ist die skalierte Dehnung gegen die skalierte Ladungsdichte aufgetragen. In der Region $\Delta q_V < 150 \text{ mC mm}^{-3}$, was dem Potentialbereich $E < 0.7 \text{ V}$ gegen die SHE entspricht, offenbart diese Darstellung einen linearen Kurvenverlauf. Das nichtlineare Verhalten im Potentialbereich $E > 0.7 \text{ V}$ stimmt dabei mit der in Abbildung 4.6 dargestellten Filmspannungsentwicklung dünner Polypyrrolfilme überein. Die in den Ladungs-Potential- und Dehnungs-Potentialdiagrammen beobachtete Hysterese verschwindet vollständig. Diese Beobachtung beruht auf der Tatsache, dass die Aktorik und der Ladungstransfer mit dem Austausch von Ionen zwischen dem Polymer und dem umgebenden Elektrolyt dem gleichen grundlegenden Prozess unterliegen. Aufgrund der Skalierung der Daten überlagern sich die einzelnen Kurven.

4.2.5 Dehnungs-Ladungskopplung in Abhängigkeit des Polypyrrolanteils

Der Aktorikoeffizient, A^* , lässt sich als Quotient der Dehnungs- und Ladungsänderung bestimmen

$$A^* = \frac{\delta\varepsilon}{\delta q_V^*} \quad (4.11)$$

Er kann also aus der Steigung des linearen Abschnitts von Kurven, wie in Abbildung 4.16c dargestellt, bestimmt werden.

Abbildung 4.17 zeigt die Aktorikoeffizienten gegen den Polypyrrolvolumenanteil aller in dieser Arbeit untersuchten Proben. In der Abbildung sind sowohl Daten aus Messungen im Dilatometer als auch aus Messungen in der elektrodynamischen Prüfmaschine aufgetragen. Diese sind durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet (○: Messung im Dilatometer; □: Messung in der elektrodynamischen Prüfmaschine). Die Ergebnisse sind dabei konsistent. In der Darstellung ist zu erkennen, dass der Aktorikoeffizient linear mit dem Polypyrrolvolumenanteil ansteigt. Eine lineare Regression der Daten ergibt die Steigung

$$A^* = (0.14 \pm 0.01) \frac{\text{mm}^3}{\text{C}} \varphi_{\text{PPy}} \quad (4.12)$$

mit dem Standardfehler als Unsicherheit.

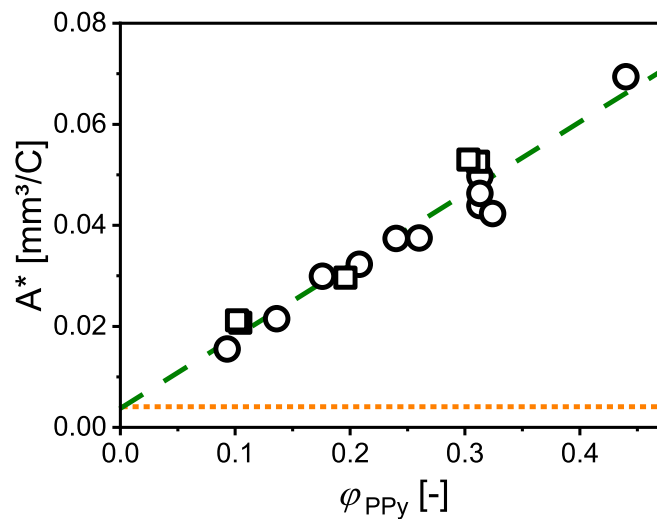


Abbildung 4.17: Dehnungs-Ladungskopplung von Hybridaktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol. Aktorikoeffizient, A^* , gegen den Polypyrrolvolumenanteil, φ_{PPy} . ○: Daten, die durch Dilatometrie erhalten wurden; □: Daten aus der elektrodynamischen Prüfmaschine. Gestrichelte Linie: Lineare Regression. Gepunktete Linie: Abschätzung nach Gleichung 5.9 unter alleiniger Berücksichtigung der axialen Verformung der Ligamente. Diese Kurve wird in Abschnitt 5.2.3 eingehend diskutiert.

4.2.6 Reaktionsgeschwindigkeit – Messung der Dehnungsantwort auf Potentialsprünge

Um die Reaktionsgeschwindigkeit der nanoporösen Hybridproben zu bestimmen, wurde das Potential sprunghaft von 0.9 auf 0.1 V gesenkt und anschließend konstant gehalten. Dabei wurde die Längenänderung über die Zeit gemessen. Abbildung 4.18 zeigt die Änderung der Dehnung, $\Delta\varepsilon$, gegen die Zeit für Proben mit volumenspezifischen Polypyrrolanteilen von $\varphi_{\text{PPy}} = 28, 37$ und 44 %. Die Reaktionsgeschwindigkeiten – definiert als die erforderliche Zeit zum Erreichen der halben Dehnungsamplitude, $t_{1/2}$ – betragen jeweils 1.5, 3.0 und 3.3 s. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung zur Reaktionsgeschwindigkeit $t_{1/2} = 1$ s für Hybridmaterialien aus nanoporösem Gold und Polypyrrol mit einer Ligamentgröße von 250 nm und einer Polypyrrolschichtdicke von 50 nm [3]. Der Übersichtlichkeit halber wird nur der Kontraktionsvorgang gezeigt. Die Vorgänge der Expansion und

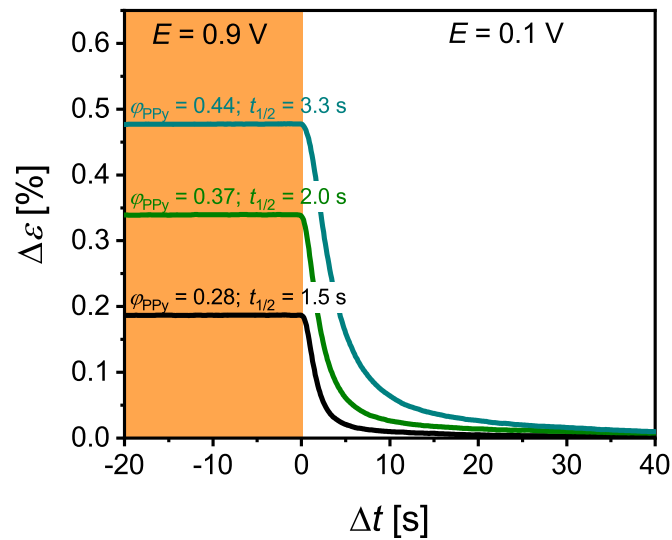


Abbildung 4.18: Dehnungsantwort von Hybridmaterialien aus nanoporösem Gold und Polypyrrol auf Potentialsprünge. Dehnungsänderung, $\Delta\varepsilon$, gegen Zeit, t , bei Potentialsprüngen von 0.9 auf 0.1 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode für Proben mit unterschiedlichen Polypyrrolvolumenanteilen, φ_{PPy} . $t_{1/2}$: Reaktionsgeschwindigkeit.

Kontraktion bei entgegengesetzten Potentialsprüngen stimmen überein und sind vollständig reversibel. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind dementsprechend vergleichbar.

Die in Abschnitt 4.1.5 bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit dünner Polypyrrolfilme ist mit weniger als 200 ms deutlich geringer als die der nanoporösen Hybridproben. Dieser Befund stimmt mit der Vorstellung überein, dass bei den nanoporösen Probekörpern der Ionentransport innerhalb des Porenraums und nicht der Transport im Polypyrrol ratenbestimmend ist.

4.2.7 Entwicklung der Dehnungs-Ladungskopplung mit steigender plastischer Verformung

Die Hybridproben aus nanoporösem Gold und Polypyrrol lassen sich durch plastische Verformung unter uniaxialer Last verdichten. Die Untersuchung der Aktorik von Proben in unterschiedlichen Verdichtungszuständen ermöglicht dabei weitere Einblicke in das Aktorikverhalten. Zu diesem Zweck wurde die Aktorik nanoporöser Hybridproben in der elektrodynamischen Prüfmaschine charakterisiert. Im Anschluss wurden die Proben durch einen Be- und Entlastungszyklus irreversibel verformt und die Aktorik erneut charakterisiert.

Die Verdichtung erfordert eine Belastung der Proben über ihre Streckgrenze hinaus. Die anschließende Charakterisierung der Aktorik wurde nach dem Entfernen dieser Last durchgeführt. Der Verlauf des resultierenden Spannungs-Dehnungsdiagramms gibt Aufschluss über die Streckgrenze und den Elastizitätsmodul im jeweiligen Verdichtungszustand. Die mehrmalige Wiederholung des beschriebenen Belastungs- und Testzyklus liefert dementsprechend Ergebnisse zur Aktorik und den mechanischen Eigenschaften für ein und dieselbe Probe bei verschiedenen Vorverformungen.

Abbildung 4.19a zeigt Spannungs-Dehnungsdiagramme mit eingeschobenen Entlastungs-

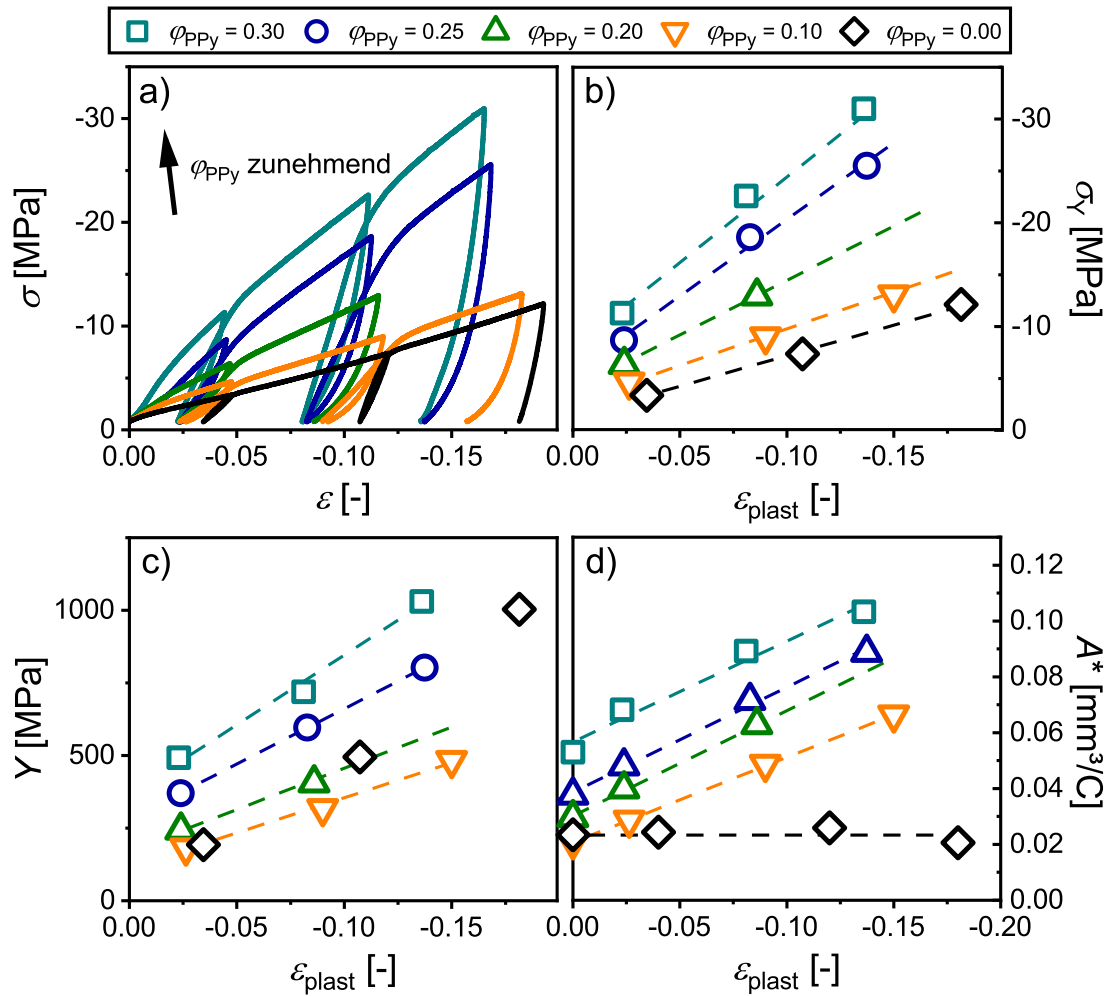


Abbildung 4.19: Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften und der Aktorik von Hybridmaterialien aus nanoporösem Gold und Polypyrrol bei plastischer Verformung. a) Spannungs-, σ , Dehnungs-, ε , diagramme für Proben mit unterschiedlichen Polypyrrolvolumenanteilen, φ_{PPy} . b) Streckgrenze, σ_Y , gegen die plastische Dehnung, $\varepsilon_{\text{plast}}$. c) Elastizitätsmodul, Y , gegen $\varepsilon_{\text{plast}}$. d) Aktorikkoeffizient, A^* , gegen $\varepsilon_{\text{plast}}$.

segmenten für Proben mit unterschiedlichen Polypyrrolvolumenanteilen. Diese betragen $\varphi_{\text{PPy}} = 0, 10, 20, 25$ und 30% . Beim Vergleich der unterschiedlichen Kurven ist zu erkennen, dass die Streckgrenze bei einer gegebenen Dehnung mit dem Polypyrrolvolumenanteil zunimmt. Aus dieser Beobachtung ist ersichtlich, dass die Beschichtung eines nanoporösen Goldsubstrats mit Polypyrrol zu einer erheblichen Festigkeitssteigerung des Materials führt. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 4.19b die Streckgrenze, σ_Y , gegen die plastische Dehnung, $\varepsilon_{\text{plast}}$, für die unterschiedlichen Proben aufgetragen. Die Streckgrenze nimmt sowohl mit dem Polypyrrolanteil als auch mit der plastischen Dehnung zu.

Quasistatische Druckversuche an nanoporösem Gold haben gezeigt, dass sich nanoporöse Goldproben bei Belastung unmittelbar plastisch verformen [62]. Der Elastizitätsmodul lässt sich daher nicht für den unverformten Ausgangszustand bestimmen. In Abbildung 4.19c ist der Elastizitätsmodul gegen die plastische Dehnung, $\varepsilon_{\text{plast}}$ aufgetragen. Es

ist zu erkennen, dass der Elastizitätsmodul sowohl von der plastischen Dehnung als auch von dem Polypyrrolgehalt abhängt. Die Referenzprobe aus unbeschichtetem nanoporösem Gold besitzt eine geringere Anfangssteifigkeit, die jedoch wesentlich stärker mit zunehmender plastischer Verformung ansteigt.

In Abbildung 4.19d ist der Aktorikkoeffizient gegen die plastische Dehnung aufgetragen. Wie bereits in Abschnitt 4.2.5 beobachtet, steigt der Kopplungskoeffizient ausgehend von dem für unbeschichtetes nanoporöses Gold mit zunehmendem Polypyrrolvolumenanteil. Während der Aktorikkoeffizient für unbeschichtetes nanoporöses Gold mit $A^* = 0.024 \pm 0.002 \text{ mm}^3 \text{ C}^{-1}$ bei zunehmender Verdichtung konstant bleibt, steigt er bei den Hybridmaterialien mit zunehmender Verdichtung deutlich an.

5 Diskussion

5.1 Spannungs-Ladungskopplung dünner Polypyrrolfilme

5.1.1 Elektrodenprozesse

Aufgrund des eingeschränkten Potentialbereichs zwischen 0.4 und 0.8 V werden die Polypyrrolfilme während den in-situ Messungen nicht reduziert und befinden sich im oxidierten Zustand. Das elektrochemische Verhalten der Polypyrrolelektroden entspricht also dem eines Kondensators. Während eines anodischen Potentialschans werden Elektronen von den Polymerketten abgezogen und Anionen zur Ladungskompensation eingelagert. Die Ladungsänderung setzt sich dabei aus kapazitiven (Ladungsspeicherung durch die Akkumulation frei beweglicher Ionen zwischen den Polymerketten) und pseudokapazitiven (Ladungsspeicherung durch die Akkumulation gebundener Ionen nahe den Polymerketten) Prozessen zusammen [74, 118, 123]. In Bezug auf den Ladungstransfer sind beide Prozesse reversibel und daher nichtfaradayisch [8]. Für eine phänomenologische Beschreibung des Prozesses ist es dabei bedeutungslos, ob sich während des Ionenaustauschs chemische Bindungen zu den Polymerketten ausbilden. Die entscheidenden Größen zur Beschreibung der Spannungs-Ladungskopplung verankerter Polypyrrolfilme sind die reversibel übertragene Ladung und die mechanische Spannungsantwort.

5.1.2 Gleichgewichtsverhalten der ermittelten Materialkennwerte

Die Ergebnisse für die elektrochemischen Eigenschaften und die Spannungs-Ladungskopplung der Polypyrrolfilme basieren auf in-situ Messungen der Filmspannung. Dazu wurden die Krümmungsänderungen von Filmen mit unterschiedlichen Schichtdicken zwischen 9 und 103 nm während einer zyklischen Potentialänderung untersucht. Als Kennwerte ergaben sich die volumenspezifische Kapazität, $c_V = 0.24 \pm 0.01 \text{ F mm}^{-3}$, und der Spannungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient, $\xi = -153 \pm 11 \text{ mV}$. Hinsichtlich der untersuchten Schichtdicken hat sich gezeigt, dass beide Kennwerte unabhängig von der Filmdicke und der Scanrate sind. Die Messungen weisen eine hohe Reproduzierbarkeit über die Zyklenzahl sowie zwischen den unterschiedlichen Proben auf. Diese Beobachtung bekräftigt die Stabilität und Verlässlichkeit der in dieser Arbeit bestimmten Kennwerte. Aus der Unabhängigkeit von der Scanrate lässt sich schließen, dass der Ladungsausgleich so schnell erfolgt, dass sich die elektrische Ladung und die mechanische Spannung während der Cyclovoltammetrie bei jedem Potential im Gleichgewicht befinden. Diese Schlussfolgerung wurde durch die zusätzlich durchgeführten Potentialsprungversuche bestätigt. Die mechanische Reaktionszeit in diesen Versuchen lag in der Größenordnung einiger hundert Millisekunden oder darunter. Diese Beobachtung deckt sich mit früheren Experimenten an mikrometerdicken Polypyrrolfilmen [180]. In diesen Versuchen betrug die Zeit zum Erreichen des Gleichgewichts bis zu zwei Sekunden. Die in dieser Arbeit bestimmten Kennwerte repräsentieren also die elektrochemische Aufladung und Aktorik von Polypyrrol im Gleichgewicht.

5.1.3 Einfluss des Substrats auf die chemo-elektromechanische Kopplung

Die Polarisierung unbeschichteter Metalloberflächen führt zu einer erheblichen Änderung der elastischen Flächenspannung. Mit $\zeta = -1.9 \text{ V}$ [53, 54, 82] übertrifft der Spannungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient von polykristallinem Gold den von Polypyrrol um mehr als eine Größenordnung. Um dieses Verhalten zu verdeutlichen, wurde Abbildung 4.7 bei $t_{f,\text{calc}} = 0 \text{ nm}$ um den Wert für polykristallines Gold ergänzt. Aus der Diskrepanz der Kopplungskoeffizienten ist zu erwarten, dass im Grenzfall extrem dünner Polypyrrolschichten die chemo-elektromechanische Kopplung der unter dem Polypyrrol befindlichen Goldschicht das Krümmungs-Ladungsverhalten der beschichteten Siliziumsubstrate bestimmt. Da sich der Spannungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient selbst beim dünnsten in dieser Arbeit untersuchten Film nicht geändert hat, kann gefolgert werden, dass der Potentialabfall an der Metallelektrode von dem darüber befindlichen Polypyrrol abgeschirmt wird. Eine Änderung des Elektrodenpotentials übt daher keinen Einfluss auf die Raumladungszone an der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Polypyrrol aus. Die Kopplungssignatur der Metalloberfläche ließe sich allenfalls bei noch dünneren Polypyrrolfilmen nachweisen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Filmdicken spielt das tragende Substrat eine untergeordnete Rolle in der chemo-elektromechanischen Kopplung. Die in dieser Arbeit bestimmten Materialkennwerte lassen sich also ohne Weiteres auf andere Substrate übertragen.

5.1.4 Analytische Betrachtung der chemo-elektromechanischen Kopplung

Die in dieser Arbeit untersuchten Polypyrrolfilme sind fest auf dem darunter liegenden Substrat verankert. Ihre Bewegung ist daher in der Filmebene parallel zur Substratoberfläche eingeschränkt. Aus dieser Randbedingung folgt, dass sich die mechanische Antwort der Polypyrrolfilme auf einen Ladungstransfer aus einer Spannungsentwicklung in der Filmebene und einer Dehnung in Normalrichtung zu dieser Ebene zusammensetzt. Da das Substrat im Verhältnis zum Film eine hohe Steifigkeit und Dicke besaß, lässt sich die Dehnung in der Filmebene vernachlässigen.

Wird der Film vom Substrat gelöst und ein elektrisches Potential angelegt, ändert sich sein Volumen in Abhängigkeit der ausgetauschten solvatisierten Ionen entsprechend

$$\delta\epsilon = -\frac{\Omega}{zF}\delta q_V \quad (5.1)$$

Dabei sind ϵ , z , Ω und F die Volumendehnung, die vorzeichenbehaftete Ionenwertigkeit, das molare Volumen der ausgetauschten Materie und die Faraday-Konstante. Um einen geschwollenen Polypyrrolfilm wieder auf die lateralen Abmessungen des Substrats zu bringen, muss dieser in Filmebene um $-\delta\epsilon/3$ gedehnt werden. Für den linear elastischen Fall ist die aus der Dehnung resultierende Filmspannung durch Gleichung 2.18 gegeben. Durch Einsetzen von Gleichung 5.1 ergibt sich die Filmspannung in Abhängigkeit der übertragenen Ladung und des molaren Volumens zu

$$\delta\sigma = \frac{Y}{3(1-\nu)}\frac{\Omega}{zF}\delta q_V \quad (5.2)$$

Die Dehnung in Normalrichtung zur Filmebene, $\delta\epsilon_z$, setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Der freien Ausdehnung während der Volumenänderung, $\delta\epsilon/3$, und der Dehnung aufgrund der transversal elastischen Kopplung durch die Randbedingungen in der Filmebene, $-2\nu\delta\sigma/Y$. Unter Berücksichtigung von Gleichung 5.2 ergibt sich

$$\delta\epsilon_z = -\frac{1+\nu}{3(1-\nu)}\frac{\Omega}{zF}\delta q_V \quad (5.3)$$

Die Gleichungen 5.1–5.3 ermöglichen die Herleitung des ladungsspezifischen Kopplungsparameters der uniaxialen Dehnung freistehender Polypyrrolfilme, ψ , sowie den der Normaldehnung, ψ_z , und den der Filmspannung, ξ , auf einem Substrat verankerter Filme. Umstellen der Gleichungen ergibt

$$\psi = \frac{1}{3} \frac{\delta\epsilon}{\delta q_V} = -\frac{1}{3} \frac{\Omega}{zF} \quad (5.4)$$

$$\psi_z = \frac{\delta\epsilon_z}{\delta q_V} = -\frac{1+\nu}{3(1-\nu)} \frac{\Omega}{zF} \quad (5.5)$$

$$\xi = \frac{\delta\sigma}{\delta q_V} = \frac{Y}{3(1-\nu)} \frac{\Omega}{zF} \quad (5.6)$$

Obige Gleichungen sind das direkte Resultat der in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten mechanischen Beziehungen dünner Filme im ebenen Spannungszustand. Eine besonders eindrucksvolle Demonstration der Kopplung zwischen der Spannungsentwicklung in der Filmebene und der daraus folgenden Normaldehnung findet sich in Referenz [181]. Es wurden die Hydrierung dünner Nafionfilme auf Siliziumsubstraten untersucht und die Gleichungen 5.4–5.6 in einer verallgemeinerten Form vorgestellt. Die Gleichungen sind dabei so angeordnet, dass die Bestimmung eines unbekanntes biaxialen Moduls für große Dehnungsamplituden ermöglicht wird. Mit Annahme kleiner Dehnungen entsprechen die Gleichungen 5.4–5.6 denen aus Referenz [181]. Zusätzlich wurden in der Studie [181] die Ergebnisse aus den Krümmungsmessungen mit mittels Röntgenreflektometrie gewonnener Daten zur Normaldehnung verknüpft. Aus der Kombination der Normaldehnungs- und Filmspannungsmessung für ein und dasselbe Materialsystem lässt sich die Gültigkeit des vorliegenden Modells bestätigen. Mit hinreichend genauer Kenntnis der Materialkennwerte Ω , ν und Y liefern die in diesem Abschnitt vorgestellten Gleichungen eine einfache Abschätzung der Kopplungsparameter dünner Polypyrrolfilme.

5.1.5 Vergleich der Kopplungsparameter aus dem Modell und dem Experiment

Um die Ergebnisse der experimentell bestimmten Kopplungsparameter mit der Abschätzung aus den im vorigen Abschnitt hergeleiteten Gleichungen vergleichen zu können, ist eine quantitative Abschätzung der Kennwerte z , Ω , Y und ν notwendig. Die Ionenwertigkeit eines Perchlorat-Anions beträgt $z = -1$. Die Bestimmung ionischer Volumina in wässrigen Lösungen ist komplex und die einfache Verwendung des Ionenradius als Ausgangsgröße führt zu erheblichen Abweichungen [182, 183]. Erfreulicherweise ist das molare Volumen solvatisierter Perchlorat-Anionen aus systematischen Untersuchungen der Lösungsdichte bekannt – es beträgt $\Omega = 49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [182–186]. Wird das partiell molare Volumen solvatisierter Perchlorat-Anionen mit diesen Werten abgeschätzt, ergibt sich der uniaxiale Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient freistehender Polypyrrolfilme nach Gleichung 5.4 zu $\psi = 0.17 \text{ mm}^3 \text{ C}^{-1}$. Auch wenn für das in dieser Arbeit untersuchte Polypyrrolsystem keine experimentellen Daten des Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizienten vorliegen, befindet sich dieses Ergebnis im Intervall zwischen 0.03 und $0.5 \text{ mm}^3 \text{ C}^{-1}$ und entspricht damit den Werten ähnlicher Polypyrrol(-Gegenion)systeme [9, 124, 139, 140].

Die Überlegungen in Abschnitt 5.1.4 verdeutlichen, dass die mechanischen Randbedingungen die Dehnungs-Ladungskopplung eines Polypyrrolfilms maßgeblich beeinflussen. Je nach Randbedingung und Richtung der Dehnungsmessung lassen sich unterschiedliche Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizienten bestimmen. Die aufgeführten Werte aus

den Referenzen [9, 124, 139, 140] stammen von mikrometerdicken Polypyrrolfilmen, die uniaxial mit einer konstanten Kraft belastet wurden. Unter dieser Bedingung entspricht die gemessene Dehnung der uniaxialen Ausdehnung freistehender Polypyrrolfilme gemäß Gleichung 5.4. Im Gegensatz dazu wurde zum Beispiel in Referenz [32] die Dehnung in Normalrichtung von auf Substraten verankerten Polypyrrolfilmen bestimmt. Der gemessene Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient wird entsprechend Gleichung 5.5 um den Faktor $(1 + \nu)(1 - \nu)^{-1}$ gesteigert. Ein Zusammenhang zwischen der gemessenen Dehnung und der übertragenen Ladung wurde in der Studie [32] allerdings nicht weiter untersucht. Für das in dieser Arbeit untersuchte verspannte Polypyrrolsystem ergibt sich mit einer Querkontraktionszahl von $\nu = 0.4$ [13, 129] ein Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient in Normalrichtung von $\psi_z = 0.39 \text{ mm}^3 \text{ C}^{-1}$.

Die Steifigkeit von Polypyrrol wird maßgeblich von den Herstellungsbedingungen, der Art der Gegenionen, dem Lösemittel und dem Oxidationszustand beeinflusst. Literaturwerte des Elastizitätsmoduls erstrecken sich dabei über etwa eine Größenordnung, von 200 bis 3600 MPa [13, 17, 18, 124–126]. Das in dieser Arbeit untersuchte Polypyrrolsystem besteht aus Perchlorat-Anionen in wässriger Lösung im oxidierten Potentialbereich zwischen 0.4 und 0.8 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode. Ein vergleichbares Materialsystem wurde in Referenz [37] charakterisiert. Der Elastizitätsmodul im gegebenen Potentialbereich beträgt $Y = 500 \pm 10 \text{ MPa}$. Mit diesem Materialparameter und den obigen Werten $-z = -1$, $\nu = 0.4$ und $\Omega = 49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ – ergibt sich der Spannungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient nach Gleichung 5.6 zu $\xi = -141 \text{ mV}$. Die Übereinstimmung dieser Abschätzung mit dem experimentell bestimmten Wert von $\xi = -151 \pm 11 \text{ mV}$ ist bemerkenswert. Die Abschätzung des Spannungs-Ladungs-Kopplungskoeffizienten basiert dabei lediglich auf Literaturwerten und einem einfachen mechanischen Modell. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse untermauert den experimentellen Befund und dessen quantitative Gültigkeit.

5.2 Dehnungs-Ladungskopplung von Aktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol

5.2.1 Vergleich zwischen Filmdicke und Polypyrrolvolumenanteil

Die Dehnungs-Ladungskopplung der Aktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol wurde wie die Änderung der Filmspannung der Polypyrrolfilme durch in-situ Messungen bestimmt. Dazu wurden die Längenänderung und die übertragene Ladung von Probekörpern mit unterschiedlichen Polypyrrolanteilen während einer zyklischen Potentialänderung untersucht. Der Polypyrrolanteil wurde dabei durch zwei voneinander unabhängige Methoden bestimmt. Eine Methode war die Messung der Polypyrrolfilmdicke mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen. Die andere Methode war die direkte Bestimmung des Polypyrrolvolumenanteils über das Kapazitätsverhältnis.

Um diese beiden Methoden miteinander zu vergleichen, wird zuerst die Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem Elektrolyt während des Filmwachstums betrachtet. Aufgrund der zylindrischen Form der Ligamente nimmt die Kontaktfläche zwischen der Polypyrroloberfläche und dem Elektrolyt mit fortschreitender Polypyrrolabscheidung zu. Diese scheinbare Vergrößerung der Substratoberfläche konkurriert jedoch mit einer Oberflächenverkleinerung durch die Bildung neuer Kontakte zwischen benachbarten Ligamenten und der Glättung von Sattelpunkten. Studien zur Topologie von nanoporösem Gold haben gezeigt, dass in der Struktur mehr sattelförmige als konvexe Regionen auftreten [187, 188].

Damit während der Abscheidung keine Verarmung von Pyrrolmonomeren im Porenraum auftritt, wurde die Polymerisation in kurzen Potentialintervallen durchgeführt. Eine drastische Änderung der Grundfläche des Substrats während der Polymerisation würde zu einer Veränderung der abgeschiedenen Menge an Polypyrrol innerhalb eines Abscheideintervalls führen. Als Folge dessen würde sich die Kapazität der Hybridmaterialien nichtlinear mit der kumulierten Abscheidezeit ändern. Diese Überlegung widerspricht jedoch der in Abbildung 4.14b gezeigten Proportionalität zwischen der kumulierten Abscheidezeit und der Kapazität. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass der Flächeninhalt der Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem Elektrolyt während der Polypyrrolabscheidung keine bedeutende Änderung erfährt.

Mithilfe der Annahme einer während der Abscheidung gleichbleibenden Grundfläche lässt sich das Polypyrrolvolumen aus dem Produkt der Filmdicke und der Substratoberfläche berechnen. Der Polypyrrolvolumenanteil beträgt

$$\varphi_{\text{PPy}} = \frac{A d}{V^*} \quad (5.7)$$

Durch den aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelten proportionalen Zusammenhang zwischen der Abscheidezeit und der Polypyrrolfilmdicke (Gleichung 4.7) und dem Verhältnis der inneren Oberfläche zum Probenvolumen (Gleichung 2.23) lässt sich der Polypyrrolvolumenanteil als Funktion der kumulierten Abscheidezeit ausdrücken

$$\varphi_{\text{PPy}} = 4 \times (0.99 \pm 0.01) \frac{\text{nm}}{\text{s}} \frac{\varphi_{\text{Au}}}{L} t_c = K_{\text{th}} t_c \quad (5.8)$$

Mit den experimentell bestimmten Werten der Ligamentgröße $L = 120 \pm 10$ nm und des Goldvolumenanteils $\varphi_{\text{Au}} = 0.27 \pm 0.01$, ergibt Gleichung 5.8 die Steigung $K_{\text{th}} = (8.91 \pm 0.82) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, wobei die Abweichung mittels Fehlerfortpflanzung ermittelt wurde. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem elektrochemisch bestimmten Wert von $K_{\text{exp}} = (9.79 \pm 0.38) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ aus Gleichung 4.10. Die Übereinstimmung der Ergebnisse aus den beiden voneinander unabhängigen Methoden zur Bestimmung des Polypyrrolanteils bekräftigt die Gültigkeit der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse.

5.2.2 Einfluss der axialen Ligamentverformung auf die Dehnung der porösen Netzwerkstruktur

Wie in den Abschnitten 2.2.2 und 2.5.4 erläutert, beruht die Aktorik von unbeschichtetem nanoporösen Gold auf der Elektrokapillarkopplung an der Metalloberfläche [47, 61]. Durch die Polarisierung der nanoporösen Elektrode ändert sich die elastische Flächenspannung, welche wiederum durch eine Spannungsentwicklung im darunter liegenden Volumen ausgeglichen wird. Diese Ausgleichsspannung verformt das Metallnetzwerk und wirkt zusätzlich gegen aufgebrachte äußere Lasten [189]. Der axiale Dehnungsanteil der einzelnen Ligamente breitet sich entlang des Netzwerks aus und führt zur makroskopischen Dilatation.

Bei einer Beschichtung der Ligamente mit Polypyrrol spielt die Elektrokapillarkopplung an der Metalloberfläche – wie in Abschnitt 5.1.3 erläutert – keine nennenswerte Rolle. Die Aktorik resultiert ausschließlich aus der chemo-elektromechanischen Kopplung der Polypyrrolschicht. Eine naheliegende Möglichkeit um den Verformungsmechanismus des Netzwerks zu beschreiben, ist die axiale Dehnung der Ligamente als Reaktion auf die Eigenspannungsentwicklung in der Polypyrrolschicht beim Ionenaustausch mit dem umgebenden Elektrolyt. Um den Einfluss der axialen Spannungsentwicklung abzuschätzen, wird angenommen, dass das Produkt aus Filmspannung und -dicke in gleicher Weise wie

die elastische Flächenspannung einer Metallelektrode auf das darunterliegende Volumen wirkt. Mit dieser Annahme ergibt sich der Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient der Hybridaktoren entsprechend dem für nanoporöses Gold aus Gleichung 2.25 zu

$$A^* = -\frac{1 - \nu_{\text{Au}} \xi_{\text{PPy}}}{Y_{\text{Au}} \varphi_{\text{Au}}} \quad (5.9)$$

Mit $Y_{\text{Au}} = 79 \text{ GPa}$ und $\nu_{\text{Au}} = 0.42$ [162] sowie $\xi_{\text{PPy}} = -153 \pm 11 \text{ mV}$ und $\varphi_{\text{Au}} = 0.27 \pm 0.01$ ergibt sich $A^* = (4.16 \pm 0.30) \times 10^{-3} \text{ mm}^3 \text{ C}^{-1}$. Diese Abschätzung des Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizienten liefert eine Konstante, deren Betrag die in Abschnitt 4.2.5 vorgestellten experimentellen Ergebnisse zwischen 0.02 und $0.07 \text{ mm}^3 \text{ C}^{-1}$ um etwa eine Größenordnung unterschreitet. Diese Beobachtung führt zu der Schlussfolgerung, dass die axiale Verformung der Ligamente aufgrund einer Eigenspannungsentwicklung in der Polypyrrolschicht nur zu einem geringen Anteil zur Aktorik des nanoporösen Netzwerks beiträgt. Das Ergebnis dieser Abschätzung wurde als zusätzliche gepunktete Linie in Abbildung 4.17 eingetragen. Aus der Abbildung lässt sich erkennen, dass diese Linie dem Ordinatenabschnitt der linearen Regression entspricht. Die makroskopische Verformung der Aktoren setzt sich demnach additiv zusammen, wobei der dominierende Verformungsmechanismus deutlich komplexer ist.

Eine Modifikation der Raumladungszone nahe der Gold/Polypyrrol-Grenzfläche, welche die Oberflächenladungsdichte und damit die Änderung der elastischen Flächenspannung an der Goldelektrode erhöht, lässt sich ebenfalls ausschließen. Ein solcher Effekt würde nämlich zu einem konstanten Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizienten führen und damit der experimentellen Beobachtung der proportionalen Zunahme mit dem Polypyrrolvolumenanteil widersprechen. Darüber hinaus wurde in Abschnitt 5.1.3 verdeutlicht, dass der Potentialabfall an der Metallelektrode von dem darüber befindlichen Polypyrrolfilm abgeschirmt wird. Eine Veränderung des Elektrodenpotentials hat daher keinen Einfluss auf die Raumladungszone an der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Polypyrrol.

5.2.3 Einfluss der Normaldehnung der Polypyrrolschicht auf die Dilatation der porösen Netzwerkstruktur

Im vorangegangenen Abschnitt wurde verdeutlicht, dass sich die Proportionalität zwischen dem Polypyrrolvolumenanteil und dem Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizienten nicht durch die Betrachtung der axialen Verformung der Ligamente erklären lässt. Der zusätzlich auftretende Beitrag zur makroskopischen Deformation stammt also möglicherweise aus der Dehnung der Polypyrrolschicht in Normalrichtung zur Substratoberfläche. Solange sich keine Kontakte zwischen den Polymerschichten benachbarter Ligamente ausgebildet haben, beeinflusst diese Normalverformung die makroskopische Volumenänderung jedoch nicht. Insbesondere bei dicken Polypyrrolschichten mit einem hohen Polypyrrolanteil wirkt die Annahme der reinen Axialverformung unpassend. Bei genauer Betrachtung der Bruchflächen der Aktoren lassen sich Spuren von Kontaktstellen zwischen benachbarten Ligamenten nachweisen. Abbildung 5.1 zeigt eine weitere Aufnahme der Bruchfläche der in Abbildung 4.12b dargestellten Probe. Wie in dem Einsatzbild skizziert, können benachbarte Ligamente durch Polypyrrolkontakte verbunden sein. Darüber hinaus kann die Beschichtung einzelne, freistehende Ligamente wieder mit dem Rest der Netzwerkstruktur verbinden. Solche freistehenden Ligamente treten auf, wenn nanoporöses Gold mit einem Festkörpervolumenanteil unter 30 % thermisch vergrößert wird [190]. Da der Festkörperanteil der in dieser Arbeit verwendeten Goldsubstrate kleiner als 30 % war, ist auch bei ihnen mit dem Auftreten freistehender Ligamente zu rechnen. Die Kreise in Abbildung 5.1

markieren die Überreste solcher Verbindungsstellen, die beim Spalten der Probe aufgebrochen worden sind. Da sich also während der Abscheidung Verbindungen aus Polypyrrol zwischen benachbarten Ligamenten ausgebildet haben, wird im folgenden Abschnitt die Auswirkung der Dehnung der Polypyrrolschicht in Normalrichtung zur Substratoberfläche auf die makroskopische Verformung der Netzwerkstruktur analytisch betrachtet.

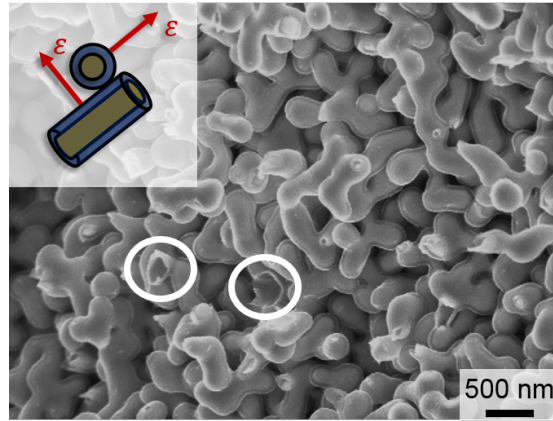


Abbildung 5.1: Bruchfläche einer Hybridprobe aus nanoporösem Gold und Polypyrrol. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. Die eingekreisten Regionen kennzeichnen Bereiche, in denen der Bruch in der Grenzfläche zwischen der Goldoberfläche und der Polypyrrolschicht aufgetreten ist. Das Einsetzbild veranschaulicht den aus der Normalverformung der Polypyrrolverbindungen zwischen benachbarten Ligamenten resultierenden Aktorikmechanismus.

5.2.4 Analytische Betrachtung der Aktorik als Reaktion auf die Dilatation der Polypyrrolschicht in Normalrichtung zur Substratoberfläche

Wie in Abbildung 5.2 skizziert, ist zu erwarten, dass mit zunehmendem Polypyrrolanteil die Anzahl der Verbindungspunkte zwischen benachbarten Ligamenten zunimmt. Da die Goldphase des Netzwerks eine wesentlich höhere Steifigkeit als die Polypyrrolphase besitzt, kann der Beitrag ihrer Volumendehnung an der Gesamtdehnung des Aktors vernachlässigt werden. Mit der Volumendehnung

$$\epsilon = \frac{\delta V}{V} \quad (5.10)$$

lässt sich die Gesamtvolumendehnung des Hybridmaterials, ϵ^* , als Summe der Dehnung im Polypyrrol, ϵ_{PPy} , und der Dilatation des Porenraumes, ϵ_P , entsprechend

$$\epsilon^* = \epsilon_{PPy} + \epsilon_P \quad (5.11)$$

zusammenfassen.

Im Grenzfall verschwindend geringer Schichtdicken bilden sich keine Querverbindungen zwischen den Ligamenten aus. Jegliche Dehnung des Polypyrrols wird von der Dilatation des Porenraums kompensiert. Es gilt also

$$\epsilon_P = -\epsilon_{PPy} \quad \text{für} \quad \varphi_{PPy} \rightarrow 0 \quad (5.12)$$

Im Gegensatz dazu steht der Grenzfall eines vollständig mit Polypyrrol gefüllten Porenraums. Hierbei wird die gesamte Dehnung durch das Polypyrrol hervorgerufen und es

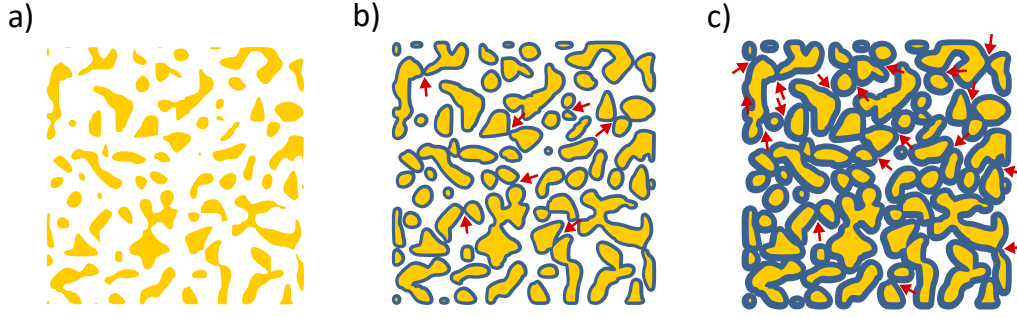


Abbildung 5.2: Ausbildung neuer Querverbindungen zwischen benachbarten Ligamenten mit zunehmender Polypyrrolschichtdicke. a) Querschnitt von unbeschichtetem nanoporösem Gold. b) Querschnitt einer Probe mit mittlerem Polypyrrolanteil. Nur wenige Ligamente sind durch Querverbindungen miteinander verbunden. c) Querschnitt einer Probe mit hohem Polypyrrolanteil. Viele benachbarte Ligamente sind durch neugebildete Querverbindungen miteinander verbunden.

findet keine Dilatation des Porenraums statt. Es gilt

$$\epsilon_P = 0 \quad \text{für} \quad \varphi_{PPy} \rightarrow (1 - \varphi_{Au}) \quad (5.13)$$

Aus der Betrachtung der Schnittfläche zweier nicht paralleler Zylinder und den kuppelförmigen Überresten der Verbindung freistehender Ligamente in Abbildung 5.1 liegt es nahe, dass der Querschnitt der neugeformten Verbindungen annähernd kreisförmig ist und dass der Radius proportional zur Polypyrrolfilmstärke zunimmt. Die über das Probenvolumen gemittelte Querschnittsfläche in diesen Verbindungen steigt demnach quadratisch mit dem Polypyrrolvolumenanteil. Aus obigen Überlegungen liegt ein quadratischer Übergang zwischen den in den Gleichungen 5.12 und 5.13 beschriebenen Grenzfällen gemäß

$$\epsilon_P = \left[\left(\frac{\varphi_{PPy}}{1 - \varphi_{Au}} \right)^2 - 1 \right] \epsilon_{PPy} \quad (5.14)$$

nahe. Zusammenfassen der Gleichungen 5.11 und 5.14 ergibt die makroskopische Volumendehnung des Hybridmaterials als Funktion der Dilatation der Polypyrrolphase

$$\epsilon^* = \left(\frac{\varphi_{PPy}}{1 - \varphi_{Au}} \right)^2 \epsilon_{PPy} \quad (5.15)$$

Die Spannung innerhalb der Querverbindungen, σ_{PPy} , wird in die Netzwerkstruktur eingeleitet und ruft eine normal zur Ligamentoberfläche wirkende, über die innere Oberfläche gemittelte Spannung, σ_{net} , hervor. Da die Gesamtkraft senkrecht zur Ligamentoberfläche wiederum von der Querschnittsfläche der Querverbindungen abhängt, ergibt sich

$$\sigma_{net} = \left(\frac{\varphi_{PPy}}{1 - \varphi_{Au}} \right)^2 \sigma_{PPy} \quad (5.16)$$

Eine verallgemeinerte Form des hookschen Gesetzes liefert

$$\sigma_{net} = C^* \epsilon^* \quad (5.17)$$

und

$$\sigma_{PPy} = C_{PPy} (\epsilon_{Act} - \epsilon_{PPy}) \quad (5.18)$$

wobei C^* , C_{PPy} und ϵ_{Act} der gemittelte Widerstand des Netzwerks gegen die Verformung zwischen den Ligamenten, die Steifigkeit des Polypyrrols in einem beliebigen Spannungszustand und die unbeschränkte Dilatation des Polypyrrols sind. Die Kombination der Gleichungen 5.15–5.18 ergibt die makroskopische Volumendehnung als Funktion der freien Dilatation des Polypyrrols

$$\epsilon^* = \frac{C_{\text{PPy}}}{C^* + C_{\text{PPy}}} \left(\frac{\varphi_{\text{PPy}}}{1 - \varphi_{\text{Au}}} \right)^2 \epsilon_{\text{Act}} \quad (5.19)$$

Der Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient aus Gleichung 2.22 verknüpft die uniaxiale Dehnung eines Polypyrrolkörpers mit der übertragenen Ladung pro Volumen. Für den Fall eines porösen Körpers lässt sich die gleiche makroskopische Dehnung mit weniger übertragener Ladung erzielen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient die makroskopische Dehnung bezogen auf das äußere Volumen eines porösen Probekörpers beschreibt, ergibt sich

$$A^* = \frac{\delta \epsilon}{\delta q_V^*} = \frac{\psi}{\varphi_{\text{PPy}}} \quad (5.20)$$

Bei kleinen Auslenkungen isotroper Materialien ergibt sich die uniaxiale Dehnung entsprechend

$$\epsilon = \frac{\epsilon}{3} \quad (5.21)$$

aus der der Volumendehnung. Einsetzen von Gleichung 5.21 in Gleichung 5.19 ergibt auf beiden Seiten den gleichen Faktor, weshalb Gleichung 5.19 auch für den uniaxialen Fall ihre Gültigkeit behält. Zusammenfassen der Gleichungen 5.19–5.21 liefert

$$A^* = \frac{C_{\text{PPy}}}{C^* + C_{\text{PPy}}} \frac{\psi}{(1 - \varphi_{\text{Au}})^2} \varphi_{\text{PPy}} \quad (5.22)$$

Die Proportionalitätskonstante zwischen dem Aktorkoeffizienten und dem Polypyrrolvolumenanteil hängt von der Steifigkeit des Polypyrrols und von dem Widerstand des nanoporösen Goldnetzwerkes gegen Normal-, Biege- und Torsionsverformungen [191, 192] zwischen den Ligamenten ab. Der Widerstand des Netzwerks gegen diese innere Verformung ergibt sich aus Gleichung 5.22 zu

$$C^* = \frac{\frac{\psi}{(1 - \varphi_{\text{Au}})^2} - \frac{\delta A^*}{\delta \varphi_{\text{PPy}}}}{\frac{\delta A^*}{\delta \varphi_{\text{PPy}}}} C_{\text{PPy}} \quad (5.23)$$

Um eine grobe Abschätzung des Widerstandes gegen innere Verformungen zu erhalten, wird der Kompressionsmodul des Polypyrrols verwendet. Der Kompressionsmodul berechnet sich aus den elastischen Konstanten des verwendeten Polypyrrolsystems ($Y = 500 \text{ MPa}$ [17], $\nu = 0.4$ [13, 129]) zu $C_{\text{PPy}} = Y(3 - 6\nu_{\text{E}})^{-1} \approx 830 \text{ MPa}$. Mit dem Goldphasenanteil $\varphi_{\text{Au}} = 0.27$, der Änderung des Aktorkoeffizienten $\delta A^*/\delta \varphi_{\text{PPy}} = 0.14 \text{ mm}^3 \text{ C}^{-1}$ und dem Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizienten des Polypyrrols $\psi \approx 0.17 \text{ mm}^3 \text{ C}^{-1}$ ergibt sich $C^* \approx 1060 \text{ MPa}$.

Das ungeordnete nanoporöse Goldnetzwerk besitzt gebrochene, freistehende Ligamente [62, 64, 65, 158] und eine erhebliche innere Tortuosität [192, 193]. Daraus ergeben sich lange, nachgiebige lasttragende Pfade zwischen den Verbindungspunkten des Netzwerkes [187, 194], was zu einer erheblichen Verringerung der Steifigkeit und Festigkeit

gegenüber einer idealisierten Netzwerkstruktur führt. Die in dieser Arbeit getroffene Abschätzung des Widerstandes der Netzwerkstruktur gegen innere Verformungen wird von dem Längen-zu-Dicken-Verhältnis, der Form der Ligamente, der Unordnung und der Konnektivität im nanoporösen Netzwerk bestimmt. Mit etwa einem Prozent des Elastizitätsmoduls von Gold erscheint der Wert von $C^* \approx 1060$ MPa recht plausibel.

Die Abschätzung des Widerstandes der Netzwerkstruktur gegen innere Verformungen beruht auf den elastischen Konstanten und dem in dieser Arbeit bestimmten Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizienten des verwendeten Polypyrrolsystems. Zusätzlich beruht sie auf dem ebenfalls bestimmten Aktorikkoeffizienten der Hybridaktoren. Aus dem linearen Zusammenhang zwischen dem Aktorikkoeffizienten und dem Polypyrrolvolumenanteil lässt sich schließen, dass die Verformung der Polypyrrolschicht in Normalrichtung zur Ligamentoberfläche eine tragende Rolle in der makroskopischen Verformung der Hybridaktoren spielt. Dieser Verformungsmechanismus dominiert das Aktorikverhalten und überlagert die axiale Verformung der Ligamente.

5.2.5 Aktorikverhalten in Abhängigkeit der plastischen Verformung

In Abbildung 5.3 sind die Querschnitte einer Hybridprobe vor und nach der Verdichtung durch plastische Verformung skizziert. Durch die plastische Verformung in Druckrichtung ist zu erwarten, dass die Menge der Querverbindungen zwischen den einzelnen Ligamenten zunimmt. Wenn die Verformung der Polypyrrolschicht in Normalrichtung zur Substratoberfläche – wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert – den entscheidenden Beitrag zum makroskopischen Aktorikkoeffizienten liefert, muss sich die Zunahme der effektiven Verbindungsdichte unmittelbar auf den Aktorikkoeffizienten auswirken. Die Ergebnisse aus Abbildung 4.19d bestätigen diesen Befund. Als Kontrollversuch wurde der Aktorikkoeffizient einer Referenzprobe aus unbeschichtetem nanoporösen Gold bei zunehmender Verdichtung bestimmt. Wie in der Abbildung zu erkennen, bleibt der Aktorikkoeffizient trotz der Ausbildung neuer Kontakte bei steigender plastischer Verformung konstant. Diese Beobachtung entspricht dem Bild, dass die Aktorik des nanoporösen Goldes ausschließlich aus der Änderung der tangential wirkenden elastischen Flächenspannung resultiert. Die Ausdehnung der Polypyrrolschicht in Normalrichtung zur Substratoberfläche, welche in den Verbindungspunkten benachbarter Ligamente wirkt, hat kein Äquivalent in unbeschichtetem nanoporösen Gold.

5.2.6 Mechanische Eigenschaften und Arbeitsdichte

Wie in den Abbildungen 4.19a–c zu erkennen, steigt sowohl die Festigkeit als auch die initiale Steifigkeit mit zunehmendem Polypyrrolanteil. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da das Auffüllen des Porenraums mit einem Polymer zu einer Verschiebung des Verformungsmodus der Ligamente von Biege- [191] und Torsionsverformungen [192] zu Axialdeformationen führt [66]. Dass die Steifigkeit von unbeschichtetem nanoporösen Gold bei steigender plastischer Verformung stärker zunimmt als die von beschichteten Proben, lässt sich möglicherweise auf viskoelastische Effekte [195] oder elastische Nachwirkung [196] in der Polymerschicht zurückführen und bietet einen interessanten Ausgangspunkt für weiterführende Untersuchungen.

Ein wichtiger Kennwert von Aktoren ist die mechanische Arbeit, die gegen eine externe Last verrichtet werden kann. Auf das Volumen oder die Masse bezogen, wird sie als mechanische Arbeitsdichte bezeichnet. Für die in dieser Arbeit vorgestellten linear elastischen Aktoren ergibt sich die volumenspezifische mechanische Arbeitsdichte, w_V , aus dem

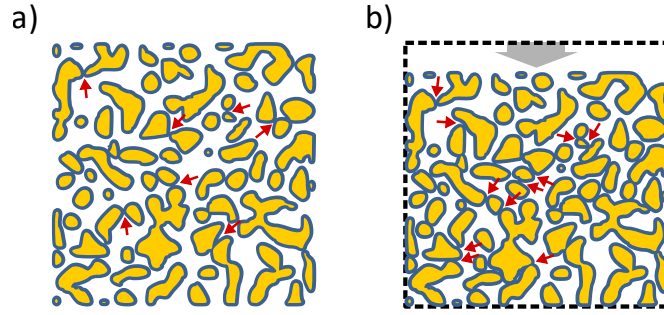


Abbildung 5.3: Ausbildung neuer Querverbindungen zwischen benachbarten Ligamenten durch plastische Verdichtung. a) Querschnitt einer Hybridprobe aus nanoporösem Gold und Polypyrrol. Durch die geringe Dicke der Polypyrrolschicht sind nur wenige Querverbindungen zwischen benachbarten Ligamenten vorhanden. b) Querschnitt der Probe nach Verdichtung durch plastische Verformung. Es haben sich zahlreiche neue Querverbindungen zwischen benachbarten Ligamenten ausgebildet.

Elastizitätsmodul und der maximalen Dehnungsamplitude, ε_{\max} , nach [13, 48] zu

$$w_V = \frac{1}{4} Y \varepsilon_{\max}^2 \quad (5.24)$$

Gleichung 5.24 gilt, solange die auftretende Maximallast, $\sigma_M = 1/2 Y \varepsilon_{\max}^2$, geringer als die Streckgrenze ist [48]. Diese Bedingung ist für alle in dieser Arbeit untersuchten Proben erfüllt. Da die Arbeitsdichte quadratisch von der Dehnungsamplitude abhängt, führt die im Experiment beobachtete hundertfache Vergrößerung der Dehnungsamplitude mit Polypyrrol beschichteter Proben zu einer 10000-fachen Steigerung der Arbeitsdichte.

Innerhalb des Potentialbereichs zwischen 0.1 und 0.9 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode und nach einer plastischen Verformung von 13.6 % weist der Probekörper mit einem Polypyrrolvolumenanteil von 30 % eine Peak-zu-Peak Dehnungsamplitude von 0.51 % und eine Steifigkeit von 1030 MPa auf. Die volumenspezifische Arbeitsdichte beträgt demnach $w_V = 6.7 \text{ kJ m}^{-3}$. Da die Aktorik der nanoporösen Probekörper isotrop ist, verdreifacht sich die Arbeitsdichte bei Betrachtung der Volumendehnung auf $w_{V,\epsilon} = 20.1 \text{ kJ m}^{-3}$. Zum Vergleich: Blei-Zirkonat-Titanat-Aktoren (PZT) besitzen maximale Steifigkeitswerte von 70 GPa [197, 198] und maximale Dehnungsamplituden von 0.1 % [199–201]. Eine Abschätzung aus diesen Werten, liefert eine maximale Arbeitsdichte von $w_V = 17.5 \text{ kJ m}^{-3}$. Dieser Wert liegt also in derselben Größenordnung wie der der untersuchten Hybridaktoren. In Tabelle 5.1 werden die Kennwerte vordeformierter Hybridaktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol mit denen für kommerziell erhältliche Piezoaktoren verglichen. Im Gegensatz zu den nanoporösen Proben ist die Dehnung bei Piezokeramiken anisotrop und findet lediglich in eine Richtung statt. Bei Betrachtung der Volumendehnung ändert sich die Arbeitsdichte daher nicht. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Hybridaktoren im Vergleich zu Piezokeramiken eine deutlich geringere Steifigkeit, höhere Dehnungsamplituden und vergleichbare Arbeitsdichten aufweisen, wobei die Leistungsfähigkeit mit steigendem Polypyrrolgehalt zunimmt.

Tabelle 5.1: Vergleich der Kennwerte der Hybridaktoren zu Piezokeramiken. NPG: Nanoporöses Gold; PPy: Polypyrrol; PZT: Blei-Zirkonat-Titanat; φ_{PPy} : Polypyrrolvolumenanteil; $\varepsilon_{\text{plast}}$: Plastische Vordehnung; ε_{max} : Uniaxiale Dehnungsamplitude; ϵ_{max} : Volumenspezifische Dehnungsamplitude; Y : Elastizitätsmodul; ρ : Dichte; w_V : Volumenspezifische Energiedichte; w_m : Massespezifische Energiedichte. Der zusätzliche Index ϵ kennzeichnet die Arbeitsdichte unter Berücksichtigung der Volumendehnung. ε_{max} der PZT-Aktoren wurde für ein elektrisches Feld von $E_f = 2 \text{ kV mm}^{-1}$ [197, 201] durch $\varepsilon_{\text{max}} = E_f d_{33}$ berechnet. Die piezoelektrischen Konstanten d_{33} stammen dabei aus Ref. [198].

Material	φ_{PPy}	$\varepsilon_{\text{plast}}$	ε_{max}	ϵ_{max}	Y	ρ	w_V	$w_{V,\epsilon}$	w_m	$w_{m,\epsilon}$	Ref.
-	-	%	%	%	GPa	g cm^{-3}	kJ m^{-3}	kJ m^{-3}	J kg^{-3}	J kg^{-3}	-
NPG	0.00	-0.18	4.7×10^{-3}	1.4×10^{-2}	1.0	5.2	5.5×10^{-4}	1.7×10^{-3}	1.1×10^{-4}	3.2×10^{-4}	-
NPG-PPy	0.10	-0.15	0.10	0.30	0.5	5.4	0.1	0.4	2.2×10^{-2}	6.6×10^{-2}	-
NPG-PPy	0.15	-0.15	0.24	0.72	0.5	5.4	0.7	2.2	0.1	0.4	-
NPG-PPy	0.25	-0.14	0.37	1.11	0.8	5.6	2.7	8.2	0.5	1.5	-
NPG-PPy	0.30	-0.14	0.51	1.53	1.0	5.7	6.7	20.1	1.2	3.5	-
PZT (PIC 155)	-	-	-	0.08	50	7.8	-	8.0	-	1.0	[198]
PZT (PIC 255)	-	-	-	0.06	56	7.8	-	5.0	-	0.6	[198]

5.3 Fazit

Durch die Abscheidung nanometerdicker Polypyrrolschichten im Porenraum nanoporöser Goldsubstrate lassen sich millimetergroßer Hybridaktoren mit im Vergleich zu freistehenden Polypyrrolfilmen verbesserten mechanischen Eigenschaften herstellen. Verglichen mit Piezokeramiken besitzen die Hybridaktoren ähnliche Arbeitsdichten bei höheren Dehnungsamplituden und geringeren Steifigkeiten. Aufgrund der hohen Materialkosten der Goldsubstrate ist das Hybridmaterial allerdings für kommerzielle Anwendungen ungeeignet. Die Hybridaktoren aus nanoporösem Gold und Polypyrrol dienen als Modellmaterial zur Untersuchung der chemo-elektromechanischen Kopplung und der zugrundeliegenden Aktorikmechanismen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse und Strategien zur Funktionalisierung lassen sich auf andere Substrate mit vergleichbarer Struktur übertragen. In experimentellen Studien wurde unter anderem die Herstellung von nanoporösem Kupfer [153, 154], einer nanoporösen Kupfer-Nickel-Legierung [156] oder mikroporösem Titan [202–204] demonstriert. All diese Materialien bieten sich als technologisch relevante Substrate zur Beschichtung mit Polypyrrol und daher zur Herstellung nanoporöser Hybridaktoren an. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse gewähren einen Einblick in die chemo-elektromechanischen Kopplungsmechanismen von Aktoren aus nanoporösen Metallen und Polypyrrol und liefern einen Beitrag zu deren Charakterisierung und Weiterentwicklung in Hinblick auf potentielle Anwendungsszenarien.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung, die Untersuchung und die Beschreibung der Aktorik von Hybridmaterialien aus nanoporösem Gold und Polypyrrol. Dazu wurde eine nanometerdicke Polypyrrolschicht im Inneren des Porenraums nanoporöser Goldsubstrate abgeschieden. Die nanoporösen Substrate wiesen dabei eine Ligamentgröße von 120 ± 10 nm und einen Festkörpervolumenanteil von 0.27 ± 0.01 auf.

Ausgehend von bereits bestehenden Herstellungsmethoden wurde ein Depositionsverfahren entwickelt, welches die Herstellung millimetergroßer Probekörper mit einer homogenen Schichtdickenverteilung über den gesamten Porenraum ermöglicht. Im Gegensatz zu den geläufigen elektrochemischen Polymerisationsverfahren, die auf zyklischen, potentiostatischen oder galvanostatischen Methoden beruhen, wird die Abscheidung in kurzen sich wiederholenden Potentialpulsen mit einer Dauer von einigen Millisekunden durchgeführt. Während der Abscheidung sinkt die Pyrrolkonzentration im Porenraum und führt zu einem Konzentrationsgradienten zwischen dem Probeninneren und dem umgebenden Elektrolyt. Um eine gleichmäßige Schichtdicke über den gesamten Porenraum zu erhalten, muss die Abscheidepulslänge kurz genug sein, sodass die Pyrrolkonzentration im Probeninneren nicht zu stark abfällt. Des Weiteren muss die Haltezeit zwischen den Abscheidepulsen so gewählt werden, dass sich die Monomerkonzentration über den gesamten Porenraum ausgleichen kann. Zur Bestimmung der Abscheide- und Haltezeit wurden diese Parameter zuerst anhand von Modellen auf Basis der Anzahl der im Porenraum vorhandenen Monomereinheiten, der Abscheiderate und der Diffusionsgeschwindigkeit der Monomere im Elektrolyt abgeschätzt. Ausgehend von dieser Abschätzung wurden Proben hergestellt und die Filmdicke am Rand und in der Mitte der Probekörper mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Basierend auf den Ergebnissen der Dickenmessung wurde das Herstellungsverfahren optimiert. Das Abscheideintervall wurde iterativ verkürzt, bis kein Schichtdickengradient mehr über den Probenquerschnitt beobachtet werden konnte. Für nanoporöses Gold mit einer Ligamentgröße von 120 nm ergaben Abscheidepulse von 50 ms bei 800 mV gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode mit einer Haltezeit von 50 s und einer Elektrolytkonzentration von 0.3 mol l^{-1} Pyrrol und 0.3 mol l^{-1} LiClO₄ verlässliche und reproduzierbare Ergebnisse. Der volumenspezifische Polypyrrolgehalt konnte dabei über die Anzahl der Depositionszyklen eingestellt werden.

Durch das entwickelte Herstellungsverfahren lassen sich Proben von gleichbleibender Qualität mit unterschiedlichen Polypyrrolanteilen herstellen. Damit die Aktorik in einer systematischen Studie mit variierendem Polypyrrolgehalt untersucht werden kann, muss das Aktorikverhalten des zugrundeliegenden Polypyrrolsystems bekannt sein. Dieses wird von der Art der eingelagerten Gegenionen, dem Elektrolyt und der Herstellungsmethode beeinflusst. Das in dieser Arbeit verwendete Polypyrrolsystem mit eingelagerten Perchlorat-Anionen gilt als Modellsystem und wurde bereits in verschiedenen experimentellen Studien untersucht. Für die chemo-elektromechanische Kopplung wurden jedoch bis heute keine verlässlichen Daten veröffentlicht.

Um die Aktorik dünner Polypyrrolfilme zu quantifizieren, wurden nanometerdicke Polypyrrolschichten auf mikrometerdicken Siliziumsubstraten abgeschieden. Die Dicke der Polypyrrolschicht wurde dabei aus der übertragenen Ladung mittels einer semi-empirischen Gleichung bestimmt und die so ermittelte Filmdicke durch eine direkte Messung mittels Rasterkraftmikroskopie validiert. Wird ein mit Polypyrrol beschichtetes Substrat als Arbeitselektrode in einer elektrochemischen Zelle verwendet, so führt dessen Polarisierung zu einer Eigenspannungsentwicklung in der parallel zur Substratoberfläche liegenden Ebene. Diese Eigenspannung wird auch als Filmspannung bezeichnet. Die elektrochemisch stimulierte Änderung der Filmspannung führt zu einer geringen Krümmungsänderung der beschichteten Siliziumsubstrate in Abhängigkeit der Anzahl der ausgetauschten Anionen beziehungsweise der transferierten Ladung. Der Aktorik liegt also eine Eigenspannungsentwicklung im Polypyrrolfilm zugrunde. In in-situ Experimenten wurde neben der Krümmungsänderung auch die übertragene Ladung während einer zyklischen Potentialänderung gemessen. Im untersuchten Potentialbereich befand sich das Polypyrrol im oxidierten Zustand und wurde nicht reduziert. Die Aktorik basierte daher ausschließlich auf pseudokapazitiven Prozessen und war vollständig reversibel. Es wurde gezeigt, dass die Krümmungsänderung und damit die Änderung der Filmspannung linear von der übertragenen Ladung abhängt. Der chemo-elektromechanische Kopplungsparameter ist also der Spannungs-Ladungs-Kopplungskoeffizient, welcher zu $\xi = 153 \pm 11$ mV bestimmt wurde. Aus den cyclovoltammetrischen Messungen ergab sich zudem eine volumenspezifische Kapazität von $c_V = 0.24 \pm 0.01$ F mm⁻³. Diese Ergebnisse sind sowohl innerhalb der gemessenen Filmdicken von 10 bis 100 nm als auch über wiederholte Potentialzyklen für Scanraten zwischen 10 und 100 mV s⁻¹ reproduzierbar. Ein Einfluss der Gold/Polypyrrol-Grenzfläche auf die chemo-elektromechanische Kopplung lässt sich demnach ausschließen.

Um die experimentell bestimmten Ergebnisse zu validieren, wurde ein einfaches mechanisches Modell entwickelt, mit dem sich die Spannungs-Ladungskopplung anhand von Literaturwerten des solvatisierten Volumens der ausgetauschten Ionen und der elastischen Konstanten des Polypyrrols abschätzen lässt. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und dieser Abschätzung ist beachtlich. Darüber hinaus ergeben sich aus dem Modell die Werte der Dehnungs-Ladungs-Kopplungskoeffizienten freistehender und verspannter Polypyrrolfilme zu $\psi = 0.17$ mm³ C⁻¹ beziehungsweise $\psi_Z = 0.39$ mm³ C⁻¹.

Die Quantifizierung der chemo-elektromechanischen Eigenschaften des zur Beschichtung verwendeten Polypyrrolsystems hat eine systematische Untersuchung der Aktorik von Hybridproben aus nanoporösem Gold und Polypyrrol mit variierendem Polypyrrolgehalt ermöglicht. Es wurden Probekörper mit einer unterschiedlichen Anzahl an Depositionszyklen hergestellt und charakterisiert. In in-situ Messungen wurden diese Probekörper in einer elektrochemischen Zelle als Arbeitselektrode verwendet und einer zyklischen Potentialänderung ausgesetzt. Dabei wurde sowohl die Ausdehnung der Probekörper als auch der Strom beziehungsweise die übertragene Ladung gemessen. Über das Verhältnis zwischen der auf das Probenvolumen bezogenen Kapazität und der Referenzkapazität, welche in den Messungen der Polypyrrolfilme bestimmt worden ist, ergab sich der volumenspezifische Polypyrrolanteil. Zur Validierung der Ergebnisse wurde die Schichtdicke und die Ligamentgröße mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt und der Polypyrrolvolumenanteil anhand dieser Parameter abgeschätzt. Die Ergebnisse dieser beiden voneinander unabhängigen Methoden zur Bestimmung des volumenspezifischen Polypyrrolgehalts stimmen dabei überein. Die Messung der Längenänderung hat gezeigt, dass die Dehnungsamplitude mit zunehmendem Polypyrrolanteil ansteigt. Bei einem Polypyrrolvolumenanteil von $\varphi_{PPy} = 0.45$ übertrifft die Dehnungsamplitude von 0.48 % die von

unbeschichtetem nanoporösen Gold mit gleicher Ligamentgröße um zwei Größenordnungen.

Aufgrund der axialen Spannungsentwicklung in der Polypyrrolschicht sollte die Dehnung der Hybridaktoren proportional zur übertragenen Ladung steigen. Die Bestimmung des Aktorikkoeffizienten – definiert als Quotient der Dehnung und der transferierten Ladung pro Probenvolumen – offenbart jedoch einen zusätzlichen Anteil, der linear mit dem Polypyrrolgehalt ansteigt. Mit der Annahme, dass die Dehnung der Hybridaktoren ausschließlich aus der Filmspannung resultiert, wäre der Aktorikkoeffizient unabhängig vom Polypyrrolgehalt. Bei genauer Betrachtung der Bruchflächen der Hybridproben konnten Querverbindungen aus Polypyrrol zwischen benachbarten Ligamenten beobachtet werden. In diesen Querverbindungen wirkt zusätzlich zur axialen Deformation der Ligamente die Verformung der Polypyrrolschicht in Normalrichtung zur Ligamentoberfläche. Da die Anzahl der Querverbindungen und damit der Einfluss der Normaldehnung der Polypyrrolschicht auf die makroskopische Ausdehnung mit steigendem Polypyrrolanteil zunimmt, wurde die Ausbildung dieser Querverbindung als Ursache für den linearen Anstieg des Aktorikkoeffizienten mit dem Polypyrrolgehalt ausgemacht. Um den Einfluss des Polypyrrolanteils auf die Querverbindungen – und damit auf den Aktorikkoeffizienten – zu beschreiben, wurde ein mechanisches Modell entwickelt. Dieses Modell beruht auf der effektiven mechanischen Steifigkeit der Netzwerkstruktur gegen Verformungen im Porenraum sowie den elastischen Konstanten und der chemo-elektromechanischen Kopplung der Polypyrrolschicht und liefert einen linearen Zusammenhang zwischen dem Aktorikkoeffizienten und dem Polypyrrolvolumenanteil.

Der mögliche Zusammenhang zwischen der Anzahl der Querverbindungen und dem Aktorikkoeffizienten führte zu der Hypothese, dass die Verdichtung einer Probe durch die Ausbildung neuer Querverbindungen in einer Steigerung des Aktorikkoeffizienten resultiert. Diese Hypothese konnte durch in-situ Versuche, in denen verschiedene Hybridaktoren mit zunehmender plastischer Verformung untersucht worden sind, bestätigt werden.

Aus den Druckversuchen konnten darüber hinaus der Elastizitätsmodul und die Streckgrenze in Abhängigkeit der plastischen Verformung bestimmt werden. Beide Parameter nahmen mit steigendem Polypyrrolgehalt und mit fortschreitender plastischer Verformung zu. Die Arbeitsdichte, welche sich aus dem Elastizitätsmodul und der erzielbaren Dehnungsamplitude zusammensetzt, steigt demnach mit zunehmendem Polypyrrolgehalt an. Ihr Betrag ist mit dem von handelsüblichen Piezoaktoren vergleichbar.

6.2 Ausblick

Die Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methodik zur Anpassung des Herstellungsverfahrens von Aktoren aus nanoporösen Metallen und Polypyrrol ermöglicht die Synthese und Charakterisierung nanoporöser Hybridaktoren mit unterschiedlichen Strukturgrößen. Da bei einer Verringerung der Strukturgröße das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zunimmt, verringert sich bei gleichbleibendem Polypyrrolgehalt die Dicke der Polypyrrolschicht. Ausgehend von der Annahme, dass bei einem geringen Polypyrrolanteil der Ionentransport im Polypyrrolfilm die Reaktionsrate bestimmt, ist bei einer Verringerung der Strukturgröße mit einer Abnahme der Schaltzeit zu rechnen. Für nanoporöse Körper mit einem Festkörpervolumenanteil unter 30 % wurde gezeigt, dass bei thermischer Vergrößerung die Konnektivität und damit die Steifigkeit und Festigkeit der Netzwerkstruktur abnehmen [190]. Die Charakterisierung der Aktorik in Abhängigkeit der Strukturgröße und des Festkörpervolumenanteils wären daher von Interesse. Auf Basis der

Ergebnisse dieser Arbeit ist zu erwarten, dass sich der Aktorikoeffizient mit zunehmender Konnektivität des Substrats verringert, wogegen die Steifigkeit des Aktors zunimmt.

Mit dem Polypyrrolvolumenanteil, dem Volumenanteil des Metallsubstrats, der Strukturgröße und der plastischen Vorverformung ergibt sich ein Satz an Parametern mit denen sich die mechanische Arbeitsdichte der Aktoren einstellen und optimieren lässt. Neben der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit des elektrischen Potentials wäre insbesondere die Untersuchung der Steifigkeit mittels dynamischer Messmethoden von großem Interesse.

Zusätzlich zur mechanischen Charakterisierung per Nanoindentation können gravimetrische Messungen der ausgetauschten Spezies mit einer Quarzmikrowaage in Verbindung mit der Bestimmung der Dehnungs-Ladungskopplung in Normalrichtung zur Substratoberfläche zur Beschreibung des verwendeten Polypyrrolsystems beitragen. Die Messung der Filmdicke kann dabei in-situ durch Ellipsometrie [181] oder Rasterkraftmikroskopie [32] erfolgen. Durch Variation der ausgetauschten Ionen und des verwendeten Elektrolyts lassen sich zudem die chemo-elektromechanischen Eigenschaften der Polypyrrolschicht verändern und für den jeweiligen Anwendungsfall anpassen.

Wie in dieser Arbeit gezeigt, resultiert die Verformung der Hybridaktoren ausschließlich aus der chemo-elektromechanischen Kopplung der Polypyrrolbeschichtung. Als übergeordnete Zielsetzung auf dieser Arbeit aufbauender Studien ist daher die Übertragung der vorgestellten Funktionalisierungsstrategie auf andere technologisch anwendungsrelevante Substratmaterialien und die Optimierung der chemo-elektromechanischen Eigenschaften zu nennen.

Literatur

- [1] H. Janocha. *Actuators: Basics and applications*. Berlin: Springer, 2004.
- [2] K. Uchino. Electrostrictive actuators: Materials and applications. *Bulletin of the American Ceramic Society* 65 (1986), 647–652.
- [3] K. Wang, C. Stenner und J. Weissmüller. A nanoporous gold-polypyrrole hybrid nanomaterial for actuation. *Sensors and Actuators B: Chemical* 248 (2017), 622–629.
- [4] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang und A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 16 (1977), 578–580.
- [5] C. K. Chiang, C. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau und A. G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters* 39 (1977), 1098–1101.
- [6] A. J. Heeger. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001), 2591–2611.
- [7] T. A. Skotheim und J. Reynolds. *Handbook of conducting polymers*. 3rd edition. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [8] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical methods : Fundamentals and applications*. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [9] J. D. Madden, P. G. Madden und I. W. Hunter. Conducting polymer actuators as engineering materials. *Proc. SPIE* 4695 (2002), 176–190.
- [10] E. Smela. Conjugated polymer actuators for biomedical applications. *Advanced Materials* 15 (2003), 481–494.
- [11] Q. Pei und O. Inganäs. Electrochemical applications of the bending beam method. 1. Mass transport and volume changes in polypyrrole during redox. *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992), 10507–10514.
- [12] Q. Pei und O. Inganäs. Electrochemical applications of the bending beam method; a novel way to study ion transport in electroactive polymers. *Solid State Ionics* 60 (1993), 161–166.
- [13] A. Mazzoldi, A. Della Santa und D. De Rossi. Conducting polymer actuators: Properties and modeling. *Polymer sensors and actuators*. Berlin: Springer, 2000, 207–244.
- [14] L. Bay, T. Jacobsen, S. Skaarup und K. West. Mechanism of actuation in conducting polymers: Osmotic expansion. *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), 8492–8497.
- [15] T. Otero, J. Martínez und B. Zaifoglu. Using reactive artificial muscles to determine water exchange during reactions. *Smart Materials and Structures* 22 (2013), 104019.

- [16] L. Valero, T. F. Otero und J. G. Martínez. Exchanged cations and water during reactions in polypyrrole macroions from artificial muscles. *ChemPhysChem* 15 (2014), 293–301.
- [17] T. F. Otero, J. J. L. Cascales und G. V. Arenas. Mechanical characterization of free-standing polypyrrole film. *Materials Science and Engineering: C* 27 (2007), 18–22.
- [18] T. Shoa, T. Mirfakhrai und J. D. Madden. Electro-stiffening in polypyrrole films: Dependence of Young’s modulus on oxidation state, load and frequency. *Synthetic Metals* 160 (2010), 1280–1286.
- [19] J. L. Bredas und G. B. Street. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research* 18 (1985), 309–315.
- [20] P. Burgmayer und R. W. Murray. An ion gate membrane: Electrochemical control of ion permeability through a membrane with an embedded electrode. *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982), 6139–6140.
- [21] P. Burgmayer und R. W. Murray. Ion gate electrodes. Polypyrrole as a switchable ion conductor membrane. *The Journal of Physical Chemistry* 88 (1984), 2515–2521.
- [22] F. Selampinar, L. Toppare, U. Akbulut, T. Yalçın und Ş. Süzer. A conducting composite of polypyrrole II. As a gas sensor. *Synthetic Metals* 68 (1995), 109–116.
- [23] W. Takashima, K. Hayasi und K. Kaneto. Force detection with Donnan equilibrium in polypyrrole film. *Electrochemistry Communications* 9 (2007), 2056–2061.
- [24] M. S. Lee, H. S. Kang, H. S. Kang, J. Joo, A. J. Epstein und J. Y. Lee. Flexible all-polymer field effect transistors with optical transparency using electrically conducting polymers. *Thin Solid Films* 477 (2005), 169–173.
- [25] T. Otero, J. Martínez und J. Arias-Pardilla. Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review: Artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces. *Electrochimica Acta* 84 (2012), 112–128.
- [26] K. Jurewicz, S. Delpoux, V. Bertagna, F. Beguin und E. Frackowiak. Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites. *Chemical Physics Letters* 347 (2001), 36–40.
- [27] J.-H. Sung, S.-J. Kim und K.-H. Lee. Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes. *Journal of Power Sources* 124 (2003), 343–350.
- [28] T. Osaka, T. Momma, H. Ito und B. Scrosati. Performances of lithium/gel electrolyte/polypyrrole secondary batteries. *Journal of Power Sources* 68 (1997), 392–396.
- [29] E. D. Daneshvar und E. Smela. Characterization of conjugated polymer actuation under cerebral physiological conditions. *Advanced Healthcare Materials* 3 (2014), 1026–1035.
- [30] T. Shoa, J. D. Madden, T. Mirfakhrai, G. Alici, G. M. Spinks und G. G. Wallace. Electromechanical coupling in polypyrrole sensors and actuators. *Sensors and Actuators A: Physical* 161 (2010), 127–133.
- [31] J. D. Madden, R. A. Cush, T. S. Kanigan und I. W. Hunter. Fast contracting polypyrrole actuators. *Synthetic Metals* 113 (2000), 185–192.
- [32] E. Smela und N. Gadegaard. Volume change in polypyrrole studied by atomic force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), 9395–9405.

- [33] S. Hara, T. Zama, W. Takashima und K. Kaneto. Free-standing polypyrrole actuators with response rate of $10.8\% \text{ s}^{-1}$. *Synthetic Metals* 149 (2005), 199–201.
- [34] S. Hara, T. Zama, W. Takashima und K. Kaneto. Tris (trifluoromethylsulfonyl) methide-doped polypyrrole as a conducting polymer actuator with large electrochemical strain. *Synthetic Metals* 156 (2006), 351–355.
- [35] R. Baughman. Conducting polymer artificial muscles. *Synthetic Metals* 78 (1996), 339–353.
- [36] A. Hutchison, T. Lewis, S. Moulton, G. Spinks und G. Wallace. Development of polypyrrole-based electromechanical actuators. *Synthetic Metals* 113 (2000), 121–127.
- [37] T. Otero und M. Cortes. Artificial muscle: Movement and position control. *Chemical Communications* (2004), 284–285.
- [38] E. Smela, O. Inganäs und I. Lundström. Controlled folding of micrometer-size structures. *Science* 268 (1995), 1735–1738.
- [39] A. Kivilo, Z. Zondaka, A. Kesküla, P. Rasti, T. Tamm und R. Kiefer. Electrochemo-mechanical deformation properties of polypyrrole/dodecylbenzenesulfate linear actuators in aqueous and organic electrolyte. *RSC Advances* 6 (2016), 96484–96489.
- [40] I. Pöldsalu, M. Harjo, T. Tamm, M. Uibu, A.-L. Peikolainen und R. Kiefer. Inkjet-printed hybrid conducting polymer-activated carbon aerogel linear actuators driven in an organic electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical* 250 (2017), 44–51.
- [41] G. Alici und N. N. Huynh. Predicting force output of trilayer polymer actuators. *Sensors and Actuators A: Physical* 132 (2006), 616–625.
- [42] K. K. Lee, Y. Dobashi, P. R. Herman, J. D. Madden und V. X. Yang. Improved charging and strain rates by laser perforating polypyrrole actuator electrodes. *Smart Materials and Structures* 28 (2018), 015028.
- [43] J. Zhang, L.-B. Kong, B. Wang, Y.-C. Luo und L. Kang. In-situ electrochemical polymerization of multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films for electrochemical supercapacitors. *Synthetic Metals* 159 (2009), 260–266.
- [44] T. I. Schnoor, U. Vainio, L.-H. Shao, E. T. Lilleodden, M. Müller, A. Schreyer, K. Schulte und B. Fiedler. Nanostructured MWCNT/polypyrrole actuators with anisotropic strain response. *Advanced Engineering Materials* 18 (2016), 597–607.
- [45] M. Beregoi, A. Evangelidis, V. C. Diculescu, H. Iovu und I. Enculescu. Polypyrrole actuator based on electrospun microribbons. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9 (2017), 38068–38075.
- [46] J. Weissmüller, R. Viswanath, D. Kramer, P. Zimmer, R. Würschum und H. Gleiter. Charge-induced reversible strain in a metal. *Science* 300 (2003), 312–315.
- [47] D. Kramer, R. N. Viswanath und J. Weissmüller. Surface-stress induced macroscopic bending of nanoporous gold cantilevers. *Nano Letters* 4 (2004), 793–796.
- [48] H.-J. Jin, X.-L. Wang, S. Parida, K. Wang, M. Seo und J. Weissmüller. Nanoporous Au-Pt alloys as large strain electrochemical actuators. *Nano Letters* 10 (2009), 187–194.

- [49] J. Biener, A. Wittstock, L. Zepeda-Ruiz, M. Biener, V. Zielasek, D. Kramer, R. Viswanath, J. Weissmüller, M. Bäumer und A. Hamza. Surface-chemistry-driven actuation in nanoporous gold. *Nature Materials* 8 (2009), 47–51.
- [50] E. Detsi, M. S. Sellès, P. R. Onck und J. T. M. De Hosson. Nanoporous silver as electrochemical actuator. *Scripta Materialia* 69 (2013), 195–198.
- [51] C. Cheng und A. H. Ngan. Reversible electrochemical actuation of metallic nanohoneycombs induced by pseudocapacitive redox processes. *ACS Nano* 9 (2015), 3984–3995.
- [52] W. Haiss. Surface stress of clean and adsorbate-covered solids. *Reports on Progress in Physics* 64 (2001), 591–648.
- [53] M. Smetanin, R. Viswanath, D. Kramer, D. Beckmann, T. Koch, L. Kibler, D. Kolb und J. Weissmüller. Surface stress-charge response of a (111)-textured gold electrode under conditions of weak ion adsorption. *Langmuir* 24 (2008), 8561–8567.
- [54] J. M. Albina, C. Elsässer, J. Weissmüller, P. Gumbsch und Y. Umeno. Ab initio investigation of surface stress response to charging of transition and noble metals. *Physical Review B* 85 (2012), 125118.
- [55] A. Michl, J. Weissmüller und S. Müller. Electrocapillary coupling at metal surfaces from first principles: On the impact of excess charge on surface stress and relaxation. *Langmuir* 34 (2018), 4920–4928.
- [56] R. Li und K. Sieradzki. Ductile-brittle transition in random porous Au. *Physical Review Letters* 68 (1992), 1168–1172.
- [57] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov und K. Sieradzki. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature* 410 (2001), 450–453.
- [58] J. Weissmüller und K. Sieradzki. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior. *MRS Bulletin* 43 (2018), 14–19.
- [59] M. Hakamada und M. Mabuchi. Mechanical strength of nanoporous gold fabricated by dealloying. *Scripta Materialia* 56 (2007), 1003–1006.
- [60] E. Detsi, M. Van De Schootbrugge, S. Punzhin, P. Onck und J. De Hosson. On tuning the morphology of nanoporous gold. *Scripta Materialia* 64 (2011), 319–322.
- [61] L. H. Shao, H. J. Jin und J. Weissmüller. Actuation with high-surface-area materials. *Nanoporous gold: From an ancient technology to a high-tech material*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012, 137–166.
- [62] N. Mameka, K. Wang, J. Markmann, E. T. Lilleodden und J. Weissmüller. Nanoporous gold – Testing macro-scale samples to probe small-scale mechanical behavior. *Materials Research Letters* 4 (2016), 27–36.
- [63] C. Volkert, E. Lilleodden, D. Kramer und J. Weissmüller. Approaching the theoretical strength in nanoporous Au. *Applied Physics Letters* 89 (2006), 061920.
- [64] L.-Z. Liu, X.-L. Ye und H.-J. Jin. Interpreting anomalous low-strength and low-stiffness of nanoporous gold: Quantification of network connectivity. *Acta Materialia* 118 (2016), 77–87.
- [65] L.-Z. Liu und H.-J. Jin. Scaling equation for the elastic modulus of nanoporous gold with “fixed” network connectivity. *Applied Physics Letters* 110 (2017), 211902.

-
- [66] K. Wang und J. Weissmüller. Composites of nanoporous gold and polymer. *Advanced Materials* 25 (2013), 1280–1284.
- [67] K. Wang, A. Kobler, C. Kübel, H. Jelitto, G. Schneider und J. Weissmüller. Nanoporous-gold-based composites: Toward tensile ductility. *NPG Asia Materials* 7 (2015), e187.
- [68] F. Meng und Y. Ding. Sub-micrometer-thick all-solid-state supercapacitors with high power and energy densities. *Advanced Materials* 23 (2011), 4098–4102.
- [69] X. Lang, L. Zhang, T. Fujita, Y. Ding und M. Chen. Three-dimensional bicontinuous nanoporous Au/polyaniline hybrid films for high-performance electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources* 197 (2012), 325–329.
- [70] E. Detsi, P. Onck und J. T. M. De Hosson. Metallic muscles at work: High rate actuation in nanoporous gold/polyaniline composites. *ACS Nano* 7 (2013), 4299–4306.
- [71] X.-L. Ye und H.-J. Jin. Sealing-free fast-response paraffin/nanoporous gold hybrid actuator. *Nanotechnology* 28 (2017), 385501.
- [72] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. 4. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [73] E. Riedel und C. Janiak. *Anorganische Chemie*. 9. Auflage. Berlin: De Gruyter, 2015.
- [74] J. Weissmüller. Electrocapillarity of solids and its impact on heterogeneous catalysis. *Electrocatalysis: Theoretical foundations and model experiments*. Hrsg. von R. C. Alkire, D. M. Kolb und J. Lipkowski. 1st edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, 163–220.
- [75] J. Koryta, J. Dvorák und V. Bohackova. *Lehrbuch der Elektrochemie*. 1. Auflage. Wien: Springer, 1975.
- [76] H. Angerstein-Kozłowska, B. Conway, A. Hamelin und L. Stoicoviciu. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au – I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces. *Electrochimica Acta* 31 (1986), 1051–1061.
- [77] P. S. Germain, W. G. Pell und B. E. Conway. Evaluation and origins of the difference between double-layer capacitance behaviour at Au-metal and oxidized Au surfaces. *Electrochimica Acta* 49 (2004), 1775–1788.
- [78] *Nova – Getting Started*. Version 1.10. Metrohm Autolab B.V. 2013.
- [79] R. Shuttleworth. The surface tension of solids. *Proceedings of the Physical Society. Section A* 63 (1950), 444–457.
- [80] J. W. Cahn. Thermodynamics of solid and fluid surfaces. *The Selected Works of John W. Cahn* (1998), 379–399.
- [81] N. Vasiljevic, T. Trimble, N. Dimitrov und K. Sieradzki. Electrocapillarity behavior of Au(111) in SO_4^{2-} and F^- . *Langmuir* 20 (2004), 6639–6643.
- [82] M. Lafouresse, U. Bertocci, C. Beauchamp und G. Stafford. Simultaneous electrochemical and mechanical impedance spectroscopy using cantilever curvature. *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012), H816–H822.

- [83] Q. Deng, V. Gopal und J. Weissmüller. Less noble or more noble: How strain affects the binding of oxygen on gold. *Angewandte Chemie International Edition* 54 (2015), 12981–12985.
- [84] W. D. Nix. Mechanical properties of thin films. *Metallurgical Transactions A* 20 (1989), 2217–2245.
- [85] G. G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society A* 82 (1909), 172–175.
- [86] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. 5. Auflage. Berlin: Springer, 2016.
- [87] D. Walton. Electrically conducting polymers. *Materials & Design* 11 (1990), 142–152.
- [88] J. M. G. Cowie und V. Arrighi. *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*. 3rd edition. Boca Raton: CRC press, 2007.
- [89] A. M. Bryan, L. M. Santino, Y. Lu, S. Acharya und J. M. D’Arcy. Conducting polymers for pseudocapacitive energy storage. *Chemistry of Materials* 28 (2016), 5989–5998.
- [90] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 15. Auflage. München: Oldenbourg, 2013.
- [91] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. Schrieffer und W.-P. Su. Solitons in conducting polymers. *Reviews of Modern Physics* 60 (1988), 781–852.
- [92] S. Roth und D. Carroll. *One-dimensional metals: Conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotubes and graphene*. 3rd edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.
- [93] A. J. Epstein, H. Rommelmann, M. Abkowitz und H. Gibson. Anomalous frequency-dependent conductivity of polyacetylene. *Physical Review Letters* 47 (1981), 1549–1553.
- [94] H. Shirakawa, Y.-X. Zhang, T. Okuda, K. Sakamaki und K. Akagi. Various factors affecting the synthesis of highly conducting polyacetylene. *Synthetic Metals* 65 (1994), 93–101.
- [95] A. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. Gardini und J. Torrance. Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 121 (1981), 355–361.
- [96] J. Bredas, J. Scott, K. Yakushi und G. Street. Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. *Physical Review B* 30 (1984), 1023–1025.
- [97] J. Bredas, B. Themans, J. Andre, R. Chance und R. Silbey. The role of mobile organic radicals and ions (solitons, polarons and bipolarons) in the transport properties of doped conjugated polymers. *Synthetic Metals* 9 (1984), 265–274.
- [98] A. B. Kaiser. Systematic conductivity behavior in conducting polymers: Effects of heterogeneous disorder. *Advanced Materials* 13 (2001), 927–941.
- [99] K. Cheung, D. Bloor und G. Stevens. The influence of unusual counterions on the electrochemistry and physical properties of polypyrrole. *Journal of Materials Science* 25 (1990), 3814–3837.

- [100] G. G. Wallace, P. R. Teasdale, G. M. Spinks und L. A. Kane-Maguire. *Conductive electroactive polymers: Intelligent polymer systems*. 3rd edition. Boca Raton: CRC press, 2008.
- [101] E. Genies, G. Bidan und A. Diaz. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 149 (1983), 101–113.
- [102] C. P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot und J. M. Saveant. Identification of the first steps of the electrochemical polymerization of pyrroles by means of fast potential step techniques. *The Journal of Physical Chemistry* 95 (1991), 10158–10164.
- [103] J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe und S. Ludwigs. Electrochemistry of conducting polymers – Persistent models and new concepts. *Chemical Reviews* 110 (2010), 4724–4771.
- [104] B. J. Hwang, R. Santhanam und Y.-L. Lin. Nucleation and growth mechanism of electropolymerization of polypyrrole on gold/highly oriented pyrolytic graphite electrode. *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), 2252–2257.
- [105] B. J. Hwang, R. Santhanam und Y. L. Lin. Nucleation and growth mechanism of electroformation of polypyrrole on a heat-treated gold/highly oriented pyrolytic graphite. *Electrochimica Acta* 46 (2001), 2843–2853.
- [106] S. Asavapiriyant, G. Chandler, G. Gunawardena und D. Pletcher. The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 177 (1984), 229–244.
- [107] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan und W.-Y. Lee. Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 129 (1981), 115–132.
- [108] P. Christensen und A. Hamnett. In situ spectroscopic investigations of the growth, electrochemical cycling and overoxidation of polypyrrole in aqueous solution. *Electrochimica Acta* 36 (1991), 1263–1286.
- [109] C. C. Bof Bufon, J. Vollmer, T. Heinzl, P. Espindola, H. John und J. Heinze. Relationship between chain length, disorder, and resistivity in polypyrrole films. *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), 19191–19199.
- [110] P. Pflüger und G. Street. Chemical, electronic, and structural properties of conducting heterocyclic polymers: A view by XPS. *The Journal of Chemical Physics* 80 (1984), 544–553.
- [111] J. Joo, J. Lee, J. Baek, K. Kim, E. Oh und J. Epstein. Electrical, magnetic, and structural properties of chemically and electrochemically synthesized polypyrroles. *Synthetic Metals* 117 (2001), 45–51.
- [112] G. Mitchell und A. Geri. Molecular organisation of electrochemically prepared conducting polypyrrole films. *Journal of Physics D: Applied Physics* 20 (1987), 1346–1353.
- [113] G. Mitchell, F. Davis und M. Kiani. Influence of synthesis on the structure of electrochemically prepared electrically conducting polymers. *British Polymer Journal* 23 (1990), 157–164.
- [114] S. Pruneanu, W. Graupner, L. Oniciu, M. Brie und R. Turcu. Electrochemical and X-ray diffraction studies on polypyrrole films. *Materials Chemistry and Physics* 46 (1996), 55–60.

- [115] Y. Nogami, J.-P. Pouget und T. Ishiguro. Structure of highly conducting PF₆⁻-doped polypyrrole. *Synthetic Metals* 62 (1994), 257–263.
- [116] J. Pouget, Z. Oblakowski, Y. Nogami, P. Albouy, M. Laridjani, E. Oh, Y. Min, A. MacDiarmid, J. Tsukamoto, T. Ishiguro und A. Epstein. Recent structural investigations of metallic polymers. *Synthetic Metals* 65 (1994), 131–140.
- [117] S. W. Feldberg. Reinterpretation of polypyrrole electrochemistry. Consideration of capacitive currents in redox switching of conducting polymers. *Journal of the American Chemical Society* 106 (1984), 4671–4674.
- [118] J. Tanguy, N. Mermilliod und M. Hoclet. Capacitive charge and noncapacitive charge in conducting polymer electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987), 795–802.
- [119] T. V. Vernitskaya und O. N. Efimov. Polypyrrole: A conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russian Chemical Reviews* 66 (1997), 443–457.
- [120] R. A. Bull, F.-R. F. Fan und A. J. Bard. Polymer films on electrodes VII. Electrochemical behavior at polypyrrole-coated platinum and tantalum electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 129 (1982), 1009–1015.
- [121] T. Lewis, G. Wallace, C. Kim und D. Kim. Studies of the overoxidation of polypyrrole. *Synthetic Metals* 84 (1997), 403–404.
- [122] N. Mermilliod, J. Tanguy und F. Petiot. A study of chemically synthesized polypyrrole as electrode material for battery applications. *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986), 1073–1079.
- [123] B. Conway und W. Pell. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *Journal of Solid State Electrochemistry* 7 (2003), 637–644.
- [124] P. Chiarelli, A. D. Santa, D. De Rossi und A. Mazzoldi. Actuation properties of electrochemically driven polypyrrole free-standing films. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 6 (1995), 32–37.
- [125] P. Murray, G. Spinks, G. Wallace und R. Burford. Electrochemical induced ductile—brittle transition in tosylate-doped (pTS) polypyrrole. *Synthetic Metals* 97 (1998), 117–121.
- [126] J. D. Madden, R. A. Cush, T. S. Kanigan, C. J. Brennan und I. W. Hunter. Encapsulated polypyrrole actuators. *Synthetic Metals* 105 (1999), 61–64.
- [127] T. Zama, S. Hara, W. Takashima und K. Kaneto. The correlation between electrically induced stress and mechanical tensile strength of polypyrrole actuators. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 77 (2004), 1425–1426.
- [128] J. D. Madden, D. Rinderknecht, P. A. Anquetil und I. W. Hunter. Creep and cycle life in polypyrrole actuators. *Sensors and Actuators A: Physical* 133 (2007), 210–217.
- [129] Y. Wu, G. Alici, J. D. Madden, G. M. Spinks und G. G. Wallace. Soft mechanical sensors through reverse actuation in polypyrrole. *Advanced Functional Materials* 17 (2007), 3216–3222.
- [130] K. Naoi, M. Lien und W. H. Smyrl. Quartz crystal microbalance study: Ionic motion across conducting polymers. *Journal of The Electrochemical Society* 138 (1991), 440–445.

- [131] Y.-J. Qiu und J. R. Reynolds. Dopant anion controlled ion transport behavior of polypyrrole. *Polymer Engineering & Science* 31 (1991), 417–421.
- [132] J. Reynolds, M. Pyo und Y.-J. Qiu. Cation and anion dominated ion transport during electrochemical switching of polypyrrole controlled by polymer-ion interactions. *Synthetic Metals* 55 (1993), 1388–1395.
- [133] C. Lopez, M. M. Viegas, G. Bidan und E. Vieil. Comparison of ion exchange properties of polypyrrole with and without immobilized dopants by optical beam deflection. *Synthetic Metals* 63 (1994), 73–78.
- [134] R. Torresi, S. C. de Torresi, T. Matencio und M.-A. De Paoli. Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate-doped polypyrrole Part II: Electrochemical quartz crystal microbalance study. *Synthetic Metals* 72 (1995), 283–287.
- [135] M. Slama und J. Tanguy. Electrogravimetric study of polypyrrole. *Synthetic Metals* 28 (1989), 171–176.
- [136] C. K. Baker, Y. J. Qiu und J. R. Reynolds. Electrochemically-induced charge and mass transport in polypyrrole/poly(styrene sulfonate) molecular composites. *The Journal of Physical Chemistry* 95 (1991), 4446–4452.
- [137] T. Matencio, M.-A. De Paoli, R. Peres, R. Torresi und S. C. De Torresi. Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate doped polypyrrole Part 1. Optical beam deflection studies. *Synthetic Metals* 72 (1995), 59–64.
- [138] V. M. Schmidt, C. Barbero und R. Kötz. The ion exchange in polypyrrole in aqueous electrolytes. A probe beam deflection study of the effect of fixed negative charges. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 352 (1993), 301–307.
- [139] J. D. Madden, P. G. Madden und I. W. Hunter. Polypyrrole actuators: Modeling and performance. *Proc. SPIE* 4329 (2001), 72–84.
- [140] P. A. Anquetil, D. Rinderknecht, N. A. Vandesteeg, J. D. Madden und I. W. Hunter. Large strain actuation in polypyrrole actuators. *Smart structures and materials 2004: Electroactive polymer actuators and devices (EAPAD)*. Bd. 5385. International Society for Optics und Photonics. 2004, 380–388.
- [141] S. Parida, D. Kramer, C. Volkert, H. Rösner, J. Erlebacher und J. Weissmüller. Volume change during the formation of nanoporous gold by dealloying. *Physical Review Letters* 97 (2006), 035504.
- [142] H.-J. Jin, S. Parida, D. Kramer und J. Weissmüller. Sign-inverted surface stress-charge response in nanoporous gold. *Surface Science* 602 (2008), 3588–3594.
- [143] H.-J. Jin, L. Kurmanaeva, J. Schmauch, H. Rösner, Y. Ivanisenko und J. Weissmüller. Deforming nanoporous metal: Role of lattice coherency. *Acta Materialia* 57 (2009), 2665–2672.
- [144] J. Weissmüller, R. C. Newman, H.-J. Jin, A. M. Hodge und J. W. Kysar. Nanoporous metals by alloy corrosion: Formation and mechanical properties. *MRS Bulletin* 34 (2009), 577–586.
- [145] F. Kertis, J. Snyder, L. Govada, S. Khurshid, N. Chayen und J. Erlebacher. Structure/processing relationships in the fabrication of nanoporous gold. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society* 62 (2010), 50–56.

- [146] J. Erlebacher. An atomistic description of dealloying porosity evolution, the critical potential, and rate-limiting behavior. *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), C614–C626.
- [147] G. Blumenthal, D. Linke und S. Vieth. *Chemie: Grundwissen für Ingenieure*. 1. Auflage. Wiesbaden: B.G.Teubner, 2006.
- [148] H. Okamoto. *Phase diagrams for binary alloys*. 2nd edition. Materials Park: ASM International, 2010.
- [149] F. Degussa-Aktiengesellschaft. *Edelmetall-Taschenbuch*. Hüthig, 1995.
- [150] R. Viswanath, D. Kramer und J. Weissmüller. Adsorbate effects on the surface stress – Charge response of platinum electrodes. *Electrochimica Acta* 53 (2008), 2757–2767.
- [151] M. Hakamada, H. Nakano, T. Furukawa, M. Takahashi und M. Mabuchi. Hydrogen storage properties of nanoporous palladium fabricated by dealloying. *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2009), 868–873.
- [152] S. Shi, J. Markmann und J. Weissmüller. Actuation by hydrogen electrosorption in hierarchical nanoporous palladium. *Philosophical Magazine* 97 (2017), 1571–1587.
- [153] Z. Qi, C. Zhao, X. Wang, J. Lin, W. Shao, Z. Zhang und X. Bian. Formation and characterization of monolithic nanoporous copper by chemical dealloying of Al-Cu alloys. *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), 6694–6698.
- [154] X. Li, B. Huang, C. Qiu, Z. Li, L.-H. Shao und H. Liu. Hierarchical nested-network porous copper fabricated by one-step dealloying for glucose sensing. *Journal of Alloys and Compounds* 681 (2016), 109–114.
- [155] L. Sun, C.-L. Chien und P. C. Searson. Fabrication of nanoporous nickel by electrochemical dealloying. *Chemistry of Materials* 16 (2004), 3125–3129.
- [156] L. Lühns und J. Weissmüller. Nanoporous copper-nickel – Macroscopic bodies of a strong and deformable nanoporous base metal by dealloying. *Scripta Materialia* 155 (2018), 119–123.
- [157] L. Lühns, C. Soyarslan, J. Markmann, S. Bargmann und J. Weissmüller. Elastic and plastic Poisson’s ratios of nanoporous gold. *Scripta Materialia* 110 (2016), 65–69.
- [158] C. Soyarslan, S. Bargmann, M. Pradas und J. Weissmüller. 3D stochastic bicontinuous microstructures: Generation, topology and elasticity. *Acta Materialia* 149 (2018), 326–340.
- [159] Y. Zhong, J. Markmann, H.-J. Jin, Y. Ivanisenko, L. Kurmanaeva und J. Weissmüller. Crack Mitigation during Dealloying of Au₂₅Cu₇₅. *Advanced Engineering Materials* 16 (2014), 389–398.
- [160] J. Weissmüller, H.-L. Duan und D. Farkas. Deformation of solids with nanoscale pores by the action of capillary forces. *Acta Materialia* 58 (2010), 1–13.
- [161] C. Stenner, L.-H. Shao, N. Mameka und J. Weissmüller. Piezoelectric gold: Strong charge-load response in a metal-based hybrid nanomaterial. *Advanced functional materials* 26 (2016), 5174–5181.
- [162] W. Martienssen und H. Warlimont. *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Berlin: Springer, 2005.

- [163] T. Kitzler. The electro-chemo-mechanical coupling in lithium alloy electrodes. PhD Thesis. Technische Universität Hamburg-Harburg, 2016.
- [164] Q. Deng, D.-H. Gossler, M. Smetanin und J. Weissmüller. Electrocapillary coupling at rough surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015), 11725–11731.
- [165] T. F. Otero und J. G. Martinez. Activation energy for polypyrrole oxidation: Film thickness influence. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15 (2011), 1169–1178.
- [166] S. J. Hahn, W. E. Stanchina, W. J. Gajda und P. Vogelhut. The effect of growth rate variation on the conductivity and morphology of polypyrrole thin films. *Journal of Electronic Materials* 15 (1986), 145–149.
- [167] E. Chason. Resolution and sensitivity of stress measurements with the k-Space Multi-beam Optical Sensor (MOS) System. *Sandia National Laboratories: San Antonio, TX, USA* (2005).
- [168] Q. Van Overmeere, J.-F. Vanhumbecq und J. Proost. On the use of a multiple beam optical sensor for in situ curvature monitoring in liquids. *Review of Scientific Instruments* 81 (2010), 045106.
- [169] G. Abadias, E. Chason, J. Keckes, M. Sebastiani, G. B. Thompson, E. Barthel, G. L. Doll, C. E. Murray, C. H. Stoessel und L. Martinu. Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 36 (2018), 020801.
- [170] B. Roschning und J. Weissmüller. Stress-charge coupling coefficient for thin-film polypyrrole actuators – Investigation of capacitive ion exchange in the oxidized state. *Electrochimica Acta* 318 (2019), 504–512.
- [171] M. A. Hopcroft, W. D. Nix und T. W. Kenny. What is the Young’s modulus of silicon? *Journal of Microelectromechanical Systems* 19 (2010), 229–238.
- [172] N. Mameka, J. Markmann, H.-J. Jin und J. Weissmüller. Electrical stiffness modulation – Confirming the impact of surface excess elasticity on the mechanics of nanomaterials. *Acta Materialia* 76 (2014), 272–280.
- [173] X.-L. Ye, N. Lu, X.-J. Li, K. Du, J. Tan und H.-J. Jin. Primary and secondary dealloying of Au(Pt)-Ag: Structural and compositional evolutions, and volume shrinkage. *Journal of the Electrochemical Society* 161 (2014), C517–C526.
- [174] T. Krekeler, A. V. Straßer, M. Graf, K. Wang, C. Hartig, M. Ritter und J. Weissmüller. Silver-rich clusters in nanoporous gold. *Materials Research Letters* 5 (2017), 314–321.
- [175] L. Lühns, B. Zandersons, N. Huber und J. Weissmüller. Plastic Poisson’s ratio of nanoporous metals: A macroscopic signature of tension–compression asymmetry at the nanoscale. *Nano Letters* 17 (2017), 6258–6266.
- [176] Y. Li. On the large overpotential of the first reduction of polypyrrole perchlorate films in organic solutions. *Electrochimica Acta* 42 (1997), 203–210.
- [177] C. Song und J. Zhang. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers*. Springer, 2008, 89–134.
- [178] G. Gottstein. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*. 4. Auflage. Berlin: Springer, 2014.
- [179] S. Trasatti und O. Petrii. Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 327 (1992), 353–376.

- [180] D. Melling, S. Wilson und E. W. Jager. The effect of film thickness on polypyrrole actuation assessed using novel non-contact strain measurements. *Smart Materials and Structures* 22 (2013), 104021.
- [181] K. A. Page, J. W. Shin, S. A. Eastman, B. W. Rowe, S. Kim, A. Kusoglu, K. G. Yager und G. R. Stafford. In situ method for measuring the mechanical properties of Nafion thin films during hydration cycles. *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (2015), 17874–17883.
- [182] J. Akitt. Limiting single-ion molar volumes. Intrinsic volume as a function of the solvent parameters. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 76 (1980), 2259–2284.
- [183] Y. Marcus. Electrostriction in electrolyte solutions. *Chemical Reviews* 111 (2011), 2761–2783.
- [184] F. J. Millero. Molal volumes of electrolytes. *Chemical Reviews* 71 (1971), 147–176.
- [185] B. Conway und E. Ayranci. Effective ionic radii and hydration volumes for evaluation of solution properties and ionic adsorption. *Journal of Solution Chemistry* 28 (1999), 163–192.
- [186] Y. Marcus und G. Hefter. Standard partial molar volumes of electrolytes and ions in nonaqueous solvents. *Chemical Reviews* 104 (2004), 3405–3452.
- [187] M. Ziehmer, K. Hu, K. Wang und E. T. Lilleodden. A principle curvatures analysis of the isothermal evolution of nanoporous gold: Quantifying the characteristic length-scales. *Acta Materialia* 120 (2016), 24–31.
- [188] Y.-C. K. Chen-Wiegart, S. Wang, Y. S. Chu, W. Liu, I. McNulty, P. W. Voorhees und D. C. Dunand. Structural evolution of nanoporous gold during thermal coarsening. *Acta Materialia* 60 (2012), 4972–4981.
- [189] L.-Z. Liu, N. Mameka, J. Markmann, H.-J. Jin und J. Weissmüller. Surface-driven actuation: Sign reversal under load and surface load-memory effect. *Physical Review Materials* 3 (2019), 066001.
- [190] Y. Li, B.-N. Dinh Ngô, J. Markmann und J. Weissmüller. Topology evolution during coarsening of nanoscale metal network structures. *Physical Review Materials* 3 (2019), 076001.
- [191] B. Roschning und N. Huber. Scaling laws of nanoporous gold under uniaxial compression: Effects of structural disorder on the solid fraction, elastic Poisson’s ratio, Young’s modulus and yield strength. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 92 (2016), 55–71.
- [192] J. Jiao und N. Huber. Deformation mechanisms in nanoporous metals: Effect of ligament shape and disorder. *Computational Materials Science* 127 (2017), 194–203.
- [193] Y. Xue, J. Markmann, H. Duan, J. Weissmüller und P. Huber. Switchable imbibition in nanoporous gold. *Nature Communications* 5 (2014), 4237.
- [194] K. Hu, M. Ziehmer, K. Wang und E. T. Lilleodden. Nanoporous gold: 3D structural analyses of representative volumes and their implications on scaling relations of mechanical behaviour. *Philosophical Magazine* 96 (2016), 3322–3335.

-
- [195] A. D. Santa, A. Mazzoldi, C. Tonci und D. de Rossi. Passive mechanical properties of polypyrrole films: A continuum, poroelastic model. *Materials Science and Engineering: C* 5 (1997), 101–109.
- [196] W. Gorsky. Theorie der elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (elastische Nachwirkung zweiter Art). *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* 8 (1935), 457–471.
- [197] A. J. Moulson und J. M. Herbert. *Electroceramics: Materials, properties, applications*. 2nd edition. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
- [198] S. J. Rupitsch. *Piezoelectric sensors and actuators: Fundamentals and applications*. Berlin: Springer, 2019.
- [199] I. W. Hunter und S. Lafontaine. A comparison of muscle with artificial actuators. *Technical Digest IEEE Solid-State Sensor and Actuator Workshop* (1992), 178–185.
- [200] Q. Zhang, V. Bharti und X. Zhao. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer. *Science* 280 (1998), 2101–2104.
- [201] J. Rödel, W. Jo, K. T. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow und D. Damjanovic. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009), 1153–1177.
- [202] T. Wada, K. Yubuta, A. Inoue und H. Kato. Dealloying by metallic melt. *Materials Letters* 65 (2011), 1076–1078.
- [203] M. Tsuda, T. Wada und H. Kato. Kinetics of formation and coarsening of nanoporous α -titanium dealloyed with Mg melt. *Journal of Applied Physics* 114 (2013), 113503.
- [204] I. Okulov, J. Weißmüller und J. Markmann. Dealloying-based interpenetrating-phase nanocomposites matching the elastic behavior of human bone. *Scientific Reports* 7 (2017), 20.