

Lukas Weissitsch BSc

In-situ Dilatometrie des elektrochemisch induzierten Aktuatorverhaltens von nanoporösem Platin nach Herstellung durch Dealloying

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Roland Würschum

Mitbetreuerin

Dipl.-Ing. Dr.techn. Eva-Maria Steyskal

Institut für Materialphysik

Affidavit

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Diplomarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Abstract

In this thesis nanoporous platinum (npPt) samples were prepared and investigated regarding their actuation behaviour upon electrochemical charging. Nanoporosity implies a high specific surface area, which is crucial for the charge-induced variation of physical properties. All in-situ experiments were carried out in a dilatometer, which is combined with an electrochemical cell.

Porosity is obtained by a dealloying process. This is a selective etching process where the less noble element is dissolved out of a binary alloy, while a spongy structure on nanometer scale is formed. Due to the high melting point of platinum and an associated lower surface diffusion, a weaker coarsening of the ligaments occurs. Therefore very fine pores compared to other nanophase metals do form in npPt.

Analysing the properties of npPt, while reaching the maximally reversible length change by electrochemical charging, has been the aim. KOH turned out to be a suitable electrolyte. Similar to documented values in the literature, reversible length changes of about 0,019 % by capacitive charging, as well as maximal reachable changes of 0,45 % in the oxygen regime were measured.

Special attention was paid to the so called „primary oxide“. This is a strongly bound oxide state at the sample surface which emerges during the dealloying process, allowing to charge the surface in a pseudocapacitive way. During this charging, npPt shows a flipped sign of the length change, compared to double-layer charging of metallic (reduced) npPt electrodes. In contrast to nanoporous gold the npPt samples could be re-oxidized after reduction. This is a special property of npPt and is attributed to the small pore size. In the hydrogen regime two different slopes of the charge induced actuation behaviour were detected, which could be an indication for the possibility of hydrogen absorption inside the nanoscaled platinum ligaments.

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden nanoporöse Platinproben (npPt) durch Dealloying hergestellt und bezüglich ihres Aktuatorverhaltens bei elektrochemischer Beladung untersucht. Nanoporosität und die damit verbundene hohe spezifische Oberfläche bildet die Grundlage für die ladungsinduzierte Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften. Die in-situ Untersuchungen wurden an einem Dilatometer durchgeführt, welches mit einer elektrochemischen Zelle kombiniert ist.

Die Porosität konnte durch einen Dealloying-Prozess realisiert werden. Bei diesem selektiven Ätzprozess wird aus einer binären Legierung das unedlere Element gelöst und es bildet sich eine schwammartige Struktur im Nanometerbereich. Durch den hohen Schmelzpunkt von Platin und einer damit verbundenen schwachen Oberflächendiffusion ist die Vergrößerung der Ligamente schwach ausgeprägt und es bilden sich besonders feine Poren verglichen mit anderen nanophasigen Metallen.

Im Vordergrund stand die Untersuchung und Analyse der reversiblen Längenänderung von npPt bei unterschiedlicher elektrochemischer Beladung, wofür KOH als geeigneter Elektrolyt gewählt wurde. In guter Übereinstimmung mit der Literatur konnten bei kapazitiver Beladung der Doppelschicht reversible Längenänderungen bis zu $\Delta L/L_0 = 0,019 \%$ sowie im Sauerstoffbereich eine maximale Änderung von $\Delta L/L_0 = 0,45 \%$ erreicht werden.

Besonderes Augenmerk wurde auf das so genannte „Primäroxid“ gelegt. Diese äußerst stark gebundene Oxidschicht an der Oberfläche entsteht durch den Dealloying-Prozess und lässt sich doppelschichtartig (pseudokapazitiv) beladen. Dabei zeigt die Beladung von npPt mit Primäroxid ein umgekehrtes Vorzeichen der Längenänderung, verglichen mit einer Doppelschichtbeladung der metallischen (reduzierten) nanoporösen Elektrode. Im Unterschied zu nanoporösem Gold ist dieses Verhalten bei npPt auch nach erfolgter Reduktion durch erneute Oxidation reversibel wieder herstellbar. Diese spezielle Eigenschaft von npPt lässt sich auf die geringe Porengröße zurückführen. Im Wasserstoffbereich wurden zwei verschiedene Steigungen des ladungsinduzierten Aktuationsverhaltens beobachtet, was ein möglicher Hinweis auf eine Absorption von Wasserstoff in die nanoskaligen Platinligamente sein könnte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Wissenschaft	3
2.1	Elektrochemie	3
2.2	Dealloying	8
2.3	Elektrochemisch durchstimmbare Materialeigenschaften	11
3	Experimentelle Durchführung	17
3.1	Versuchsaufbau	17
3.2	Probenpräparation	19
3.3	Zyklovoltammetrie	20
3.4	Chronoamperometrie	23
3.5	Dealloying	24
3.6	Drift-Korrektur	26
3.7	Oberflächenbestimmung	28
4	Messergebnisse und Auswertung	31
4.1	Probenliste	31
4.2	Reduzierte Proben	32
4.3	Unreduzierte Proben	41
4.4	Einfluss verschiedener Elektrolyte	45
5	Diskussion	51
5.1	Reduktionsprozess	53
5.2	Reduzierte Proben	55
5.3	Das Primäroxid	62
5.4	Andere Elektrolyte	64
6	Zusammenfassung und Ausblick	67
A	Anhang	69
A.1	Probenhalter	69
A.2	Weitere Untersuchungen	70
	Abbildungsverzeichnis	71
	Tabellenverzeichnis	73
	Literaturverzeichnis	75

Abkürzungen

CA	Chronoamperometrie	scr	Scanrate
CV	Zyklovoltammetrie	np	nanoporös
DL	Doppelschicht	cnp	compacted nanopowder
EMK	Elektromotorische Kraft	H₂SO₄	Schwefelsäure
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode	KOH	Kaliumhydroxid
SHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode	KCl	Kaliumchlorid
REF	Referenzelektrode	KNO₃	Kaliumnitrat
CE	Gegenelektrode	HClO₄	Perchlorsäure
WE	Arbeitslektrode	NaF	Natriumfluorid
OCP	open circuit potential	SEM	scanning electron microscope
OER	oxygen evolution reaction	FIB	focussed ion beam

1 Einleitung

Nanoporöse Metalle sind erst seit den vergangenen zwei bis drei Jahrzehnten Thema intensiver Forschung. Dabei wird die Nanoskaligkeit ausgenützt um ein atypisches physikalisches Verhalten eines makroskopischen Werkstoffes zu beobachten. Beispielsweise wurden am Institut für Materialphysik der Technischen Universität Graz sowohl magnetische¹ und elektrische Eigenschaften nanoporöser Metalle²⁻⁴ als auch die Wasserstoffeinlagerung in Palladium^{4,5} untersucht.

Motiviert durch dilatometrische Untersuchungen nanophasier Metalle, wie sie von Weissmüller et al.⁶ durchgeführt wurden, liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf dem Aktuationsverhalten von nanoporösem Platin.

Dieses Aktuationsverhalten wird durch elektrochemische Prozesse induziert. Gerade aus kommerzieller Sicht verzeichnete die Elektrochemie speziell im vergangenen Jahrhundert einen wissenschaftlichen Aufschwung. Die im Jahr 1792 veröffentlichte Abhandlung „De viribus electricitatis in motu musculari commentarius“⁷ von Luigi Galvani (1737-1798), welche in der österreichischen Nationalbibliothek im Original aufliegt, kann man als Geburtsstunde der Elektrochemie bezeichnen. In dieser frühen Arbeit wurde erstmalig eine elektrochemisch induzierte Aktuation (Froschschenkel-Experiment) beschrieben. Diese Bewegungsvorgänge, sowie Oxidation- und Reduktionsreaktionen lassen sich mit der Elektrochemie als Hilfsmittel erklären. Mit diesem Wissen lassen sich beispielsweise Korrosionsvorgänge kontrollieren und Energiespeicher wie Batterien und Superkondensatoren bauen⁸.

Waren anfänglich noch das Verständnis über Legierungen und deren Mischungsvorgänge das Forschungsthema, wurde sehr bald ein Zusammenhang der Chemie mit Korrosionsvorgängen und der Beständigkeit bzw. Resistenz von Werkstoffen erkannt⁹. Zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde eine bewusst herbeiführte Korrosion ausgenützt. So kann man aus einer Legierung eine schwammartige Struktur entstehen lassen, welche sich durch ein sehr hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auszeichnet. Eigenschaften wie diese verliehen der Nanowissenschaft in

den vergangenen drei Jahrzehnten einen Aufschwung im Bereich der Forschung an nanoporösen Metallen.

Diese Materialien könnten in Zukunft neue interessante Aspekte für die Anwendung von Aktuatoren oder Sensoren liefern. Im kommerziellen Anwendungsbereich ist eine Vielzahl an Aktuatormaterialien bekannt, welche beispielsweise nach den mechanischen Anforderungen eingeteilt und verwendet werden¹⁰.

Materialien wie keramische piezoelektrische Aktoren sind fest und stark und besitzen relativ kleine Dehnungsamplituden von circa 0,1-0,2 %. Polymere können reversible Amplituden von über 100 % erzeugen, allerdings sind ihre mechanischen Eigenschaften weniger gut. Nanophasige Metalle, besitzen eine viel größere Dehnungs-Amplitude verglichen mit Keramiken. Außerdem zeichnet sie eine hohe Streckfestigkeit aus¹¹.

Häufig wird mit Gold und Silber als Ausgangsmaterial experimentiert. Am Institut für Materialphysik wurde in jüngerer Vergangenheit aber auch nanoporöses Platin für Untersuchungen verwendet^{2,3}. Dabei konnte vor allem der ladungsinduzierte einstellbare elektrische Widerstand analysiert werden.

In dieser vorliegenden Arbeit wird versucht, die durch elektrochemischen Prozesse verursachten mechanischen Längenänderungen von nanoporösem Platin besser zu verstehen. Einerseits wurde bisher noch kein durch Dealloying hergestelltes Bulk-Platin in diesem Zusammenhang charakterisiert, andererseits sollten neue Aufschlüsse über die makroskopischen Änderungen der Probe bei elektrochemischer Beladung erzielt werden.

Besonderes Augenmerk wurde in der Arbeit auf die Wahl des Elektrolyten und des Materials, dessen Herstellung und die Versuchsbedingungen an sich gelegt. Dies sind entscheidende Merkmale, die bei der Maximierung der Längenänderung und deren physikalischen Erklärung zu berücksichtigen sind.

2 Grundlagen und Stand der Wissenschaft

Dieses Kapitel gibt eine Einführung in die für diese Arbeit themenrelevanten Grundlagen. Die fundamentalen Prozesse und Abläufe sind hier überblicksartig erklärt und an den jeweiligen Stellen mit Referenzen zu weiterführender Literatur versehen. Die einstellbaren mechanischen Eigenschaften der nanoporösen Proben werden im dritten Abschnitt 2.3 dargestellt. Diesem liegt das Kapitel 2.2 über die Herstellung der Proben zu Grunde, wie auch die an den Oberflächen stattfindenden elektrochemischen Abläufe, welche in Kapitel 2.1 beschrieben werden.

2.1 Elektrochemie

Die Elektrochemie, ein Teilgebiet der physikalischen Chemie, beschäftigt sich mit den Beziehungen zwischen Elektrizität und chemischen Reaktionen. Dabei beschreibt man häufig Grenzflächen wie die Korrosion an Oberflächen oder Elektrolysereaktionen. Mit Hilfe der Elektrochemie kann in dieser Arbeit die Grenzfläche zwischen dem flüssigen Elektrolyten und der festen Metalle-Elektrode untersucht werden. Während der Ladungstransport im Metall durch freie Elektronen stattfindet, werden im Elektrolyten die Ladungen durch Ionen getragen. Durch Anlegen einer Spannung an die Elektrode bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus. Zur Erklärung des Potentialverlaufs zwischen Elektrode und Elektrolyt existieren unterschiedliche Modelle, welche sich im Laufe der Zeit entwickelt haben^{12,13}.

Die ersten Überlegungen wurden von Hermann von Helmholtz angestellt und resultierten in der nach ihm benannten Beschreibung der Helmholtz-Schicht. Dabei nimmt das Potential von der Elektrodenoberfläche Richtung Elektrolyt linear ab. Das Gouy-Chapman-Modell beschreibt den Potentialverlauf über eine Funktion des Abstands zur Elektrodenoberfläche, was in einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung resultiert und einen exponentiellen Abfall des Potentials zur Folge hat. Otto Stern konnte diese beiden

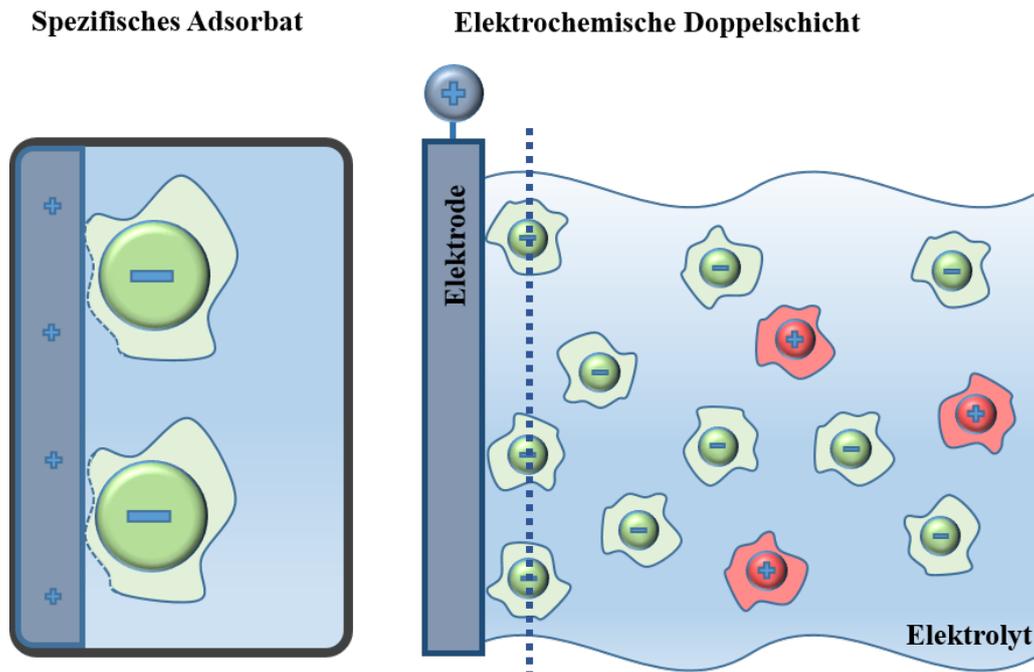


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer ausgebildeten Doppelschicht. Die strichlierte Linie in der rechten Grafik beschreibt die Grenze zwischen diffuser (Elektroden abgewandten Seite) und starrer (Elektroden zugewandten Seite) Doppelschicht. Die linke Abbildung zeigt adsorbierte Ionen mit partiell abgestreifter Solvationshülle, durch dessen Ladungsschwerpunkt die innere Helmholtz-Fläche geht.

Modelle miteinander verbinden und berücksichtigte weiter das Eigenvolumen und die endliche Ausdehnung der Ionen. Aufbauend kam Grahame von der Beschreibung der Ladungsträger durch Punktladungen ab und benutzte Begriffe wie „solvatisierte Ionen“ oder „spezifisch adsorbiert“, welche heute kaum in den Grundlagen zur elektrochemischen Doppelschicht wegzudenken sind.

Um diese Modelle einfacher verstehen zu können, hilft der Blick auf die rechte Skizze in Abbildung 2.1. Exemplarisch ist hier eine Grenzfläche zwischen einem wässrigen KCl-Elektrolyten und einer metallischen Elektrode dargestellt. Die Ladungsträger sind Ionen, welche positiv (K^+ , für die exemplarische KCl-Lösung in Abbildung 2.1) oder negativ (Cl^- , für selbige Abbildung) geladen sein können. Durch assoziative Kräfte bilden Ionen in einem wässrigen Elektrolyten eine Solvathülle* aus. Die negativ geladenen Ionen werden zu der positiven Elektrode gezogen. Auf Grund der räumlichen Ausdehnung der Solvathülle können die Ladungsschwerpunkte eines jeden adsorbierten Ions nicht komplett zur Elektrodenoberfläche gezogen werden. Es bleibt ein Abstand, welcher

* Werden Wassermoleküle an die Ionen gebunden, so bezeichnet man diesen Vorgang als Hydratation und die Hülle als Hydrathülle.

in etwa der Hälfte des Durchmessers des Ions inklusive der Solvathülle[†] entspricht. Der Bereich zwischen der Elektrodenoberfläche und der strichlierten Linie wird starre Doppelschicht genannt. Hier fällt das Potential linear Richtung Elektrolyt ab. Der Bereich von der strichlierten Linie in den Elektrolyten wird als diffuse Doppelschicht bezeichnet, in welcher das Potential exponentiell abfällt¹².

Wird an der Elektrode ein ausreichend hohes Potential angelegt, können Ionen an der Oberfläche partiell spezifisch adsorbieren. Unter spezifischer Adsorption wird die starke Bindung eines speziellen Stoffes mit der Oberfläche verstanden. Dies wird bei katalytischen Anwendungen ausgenutzt und kann Einfluss auf die Oberflächendiffusion haben. Wie in der linken Grafik der Abbildung 2.1 schematisch dargestellt, löst sich dabei teilweise die zur Elektrode hingewandte Solvathülle (vergleiche Abbildung 2.1) und das Ion wird durch van der Waalsche oder Coulombsche Wechselwirkung gebunden. Die Adsorptionskräfte sind dabei umso stärker, je schwächer die Solvathülle ausgebildet ist¹².

Die spezifische Adsorption von Wasserstoff auf Platin wird unter anderem bei der Oberflächenbestimmung ausgenutzt. Da die Wasserstoffadsorbate, im Gegensatz zum Sauerstoff, nicht in das Platingitter diffundieren, ist die Herstellung einer Monolage von Wasserstoff Adsorbaten sehr gut reproduzierbar. Aus der Literatur kennt man den Platzbedarf eines Wasserstoffatoms auf der Platinoberfläche. Über die Adsorbatmenge kann daraus die Oberfläche der Probe bestimmt werden¹⁵.

Platin besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur. Unter der Annahme, dass bei einem Beladungsprozess pro Platin-Oberflächenatom ein Wasserstoffatom adsorbiert, ergibt sich je nach Oberfläche eine unterschiedliche Besetzungsdichte. Die Oberflächenatome der (111) Kristallrichtung in einem kfz-Gitter sind dichtest gepackt, weshalb diese Oberflächenbeschaffenheit die meisten Wasserstoffatome adsorbieren kann. In weiterer Folge wird dabei auch die meiste Ladungsmenge adsorbiert. Man kann dies auch in der Abbildung 2.2 erkennen, weil diese Kristallrichtung dem Maximum entspricht. Die Richtungen (100) und (110) besitzen entsprechend der geringeren Belegungsdichte der Platinatome eine unterschiedliche spezifische Ladung. Wird von einer polykristallinen Probe mit statistischer Verteilung der drei Hauptflächen ausgegangen und lässt man höher indizierte Flächen außer Betracht, so erhält man im arithmetischen Mittel eine spezifische Ladung von $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (vgl. Ref. 15).

[†] Auch wenn der Abstand in Plattenkondensatoren viel größer ist, so kann dieses System (Metaloberfläche und gemittelter Ladungsschwerpunkt aller adsorbierten Ionen) näherungsweise als Kondensator mit sehr kleinem Plattenabstand beschrieben werden.

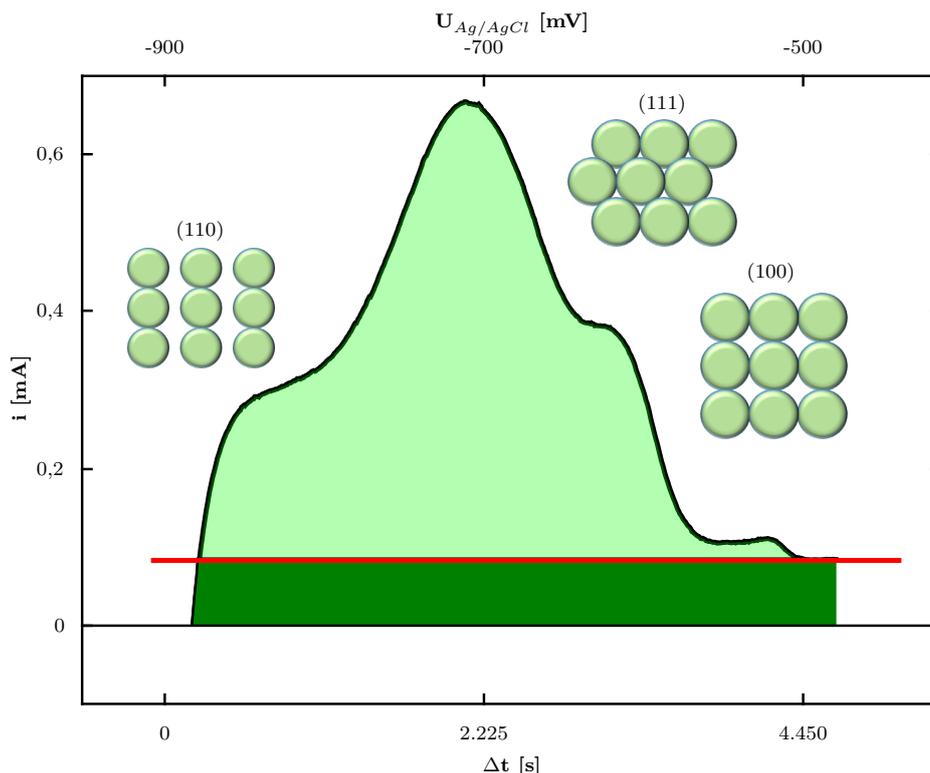


Abbildung 2.2: Wasserstoff-Desorption während dem anodischen Scan der npPt5 - Probe. Die rote Linie befindet trennt den Doppelschicht- und Wasserstoff-Beitrag. Wird die Ladungsmenge (hellgrün) berechnet, muss bei der Integration über die Wasserstoff-Peaks die Ladung der elektrochemischen Doppelschicht (dunkelgrün) abgezogen werden. Die einzelnen Peaks entstehen durch unterschiedliche Kristallrichtungen des kfz-Gitters. Probe: npPt5, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 115$ μ m

Zentrale Methode der Elektrochemie ist die Bestimmung beziehungsweise aktive Kontrolle von Potentialen. Da man ein Potential grundsätzlich nur relativ messen kann, benötigt man ein Bezugssystem. Wird das Potential auf eine weitere Elektrode bezogen, so bildet sich an dieser ebenso eine Phasengrenze aus. Die abgreifbare Spannung zwischen den Elektroden ist die Differenz der beiden Galvanispannungen und wird als Elektromotorische Kraft (EMK) eines galvanischen Elements bezeichnet. Finden an den Phasengrenzen chemische Reaktionen statt, kann den Elektroden kein stabiles Potential zugeordnet werden. Um eine konstante Referenz zu bekommen, müssen einerseits die chemischen Reaktionen entkoppelt und andererseits der Stromfluss zur zweiten Elektrode unterbunden werden.

Hierzu verwendet man so genannte Referenzelektroden, in denen eine Halbzellenreaktion abläuft, bei der sich ein elektrochemisches Gleichgewicht mit einem konstanten

Potential einstellt. Dieser Wert kann als Bezugspunkt verwendet werden^{12,16}.

Den Nullpunkt der elektrochemischen Spannungsreihe bildet per Definition die Halbzellenreaktion (Gleichung 2.1) von Wasserstoff:



Basiert die Funktionsweise einer Referenzelektrode auf dieser Halbzellenreaktion, so spricht man von einer Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE). Auf Grund des aufwändigen Aufbaus einer solchen Elektrode werden jedoch üblicherweise so genannte Elektroden zweiter Art verwendet. Diese Elektroden sind in der Handhabung vergleichsweise einfach. Die Silber-Silberchlorid Elektrode ist weit verbreitet und zeichnet sich durch die Halbzellenreaktionen $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}$ aus, welche bei $E^0 = +0,197\text{V}$ gegenüber der SHE stattfindet.

Im Fall von elektrochemischen Experimenten fließt der Strom über zwei Elektroden, die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode. Die Referenzelektrode stellt dabei einen Vergleichswert zur Arbeitselektrode her^{12,16}. Dieser Aufbau wird als Drei-Elektrodenanordnung bezeichnet und ist in Kapitel 3.1 als detaillierter Versuchsaufbau abgebildet. Wird diese Anordnung aufgebaut, ist auch ohne das Anlegen einer Spannung das Potential zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode messbar. Das sogenannte open circuit potential (OCP) ist von Temperatur, Elektrodenmaterialien und Elektrolyten abhängig und wird auch als freies Korrosionspotential bezeichnet.

Beschrieben wird das elektrochemische Potential einer Reaktion durch die Nernstsche Gleichung, welche durch das Einsetzen der Konzentrationen im Logarithmus mit

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2.2)$$

angenähert wird, wobei hier E das effektive Elektrodenpotential, E^0 das Standardpotential, R die Gaskonstante, T die Temperatur, n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen bei der ablaufenden chemischen Reaktion, F die Faraday Konstante ist. $[Ox]$ beziehungsweise $[Red]$ bezeichnen die Konzentration der jeweiligen Reaktionsteilnehmer der jeweiligen Halbzellenreaktion.

Über die Nernst Gleichung lässt sich schnell eine Abhängigkeit von der Temperatur des Systems als auch der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffkonzentrationen feststellen. Diese Konzentrationen fließen über die Aktivitäten in die Gleichung 2.2 ein und können bei der Verwendung von wässrigen Elektrolyten näherungsweise durch den pH-Wert beschrieben werden. Für feste Materialien (wie beispielsweise das Metall der Elektrode)

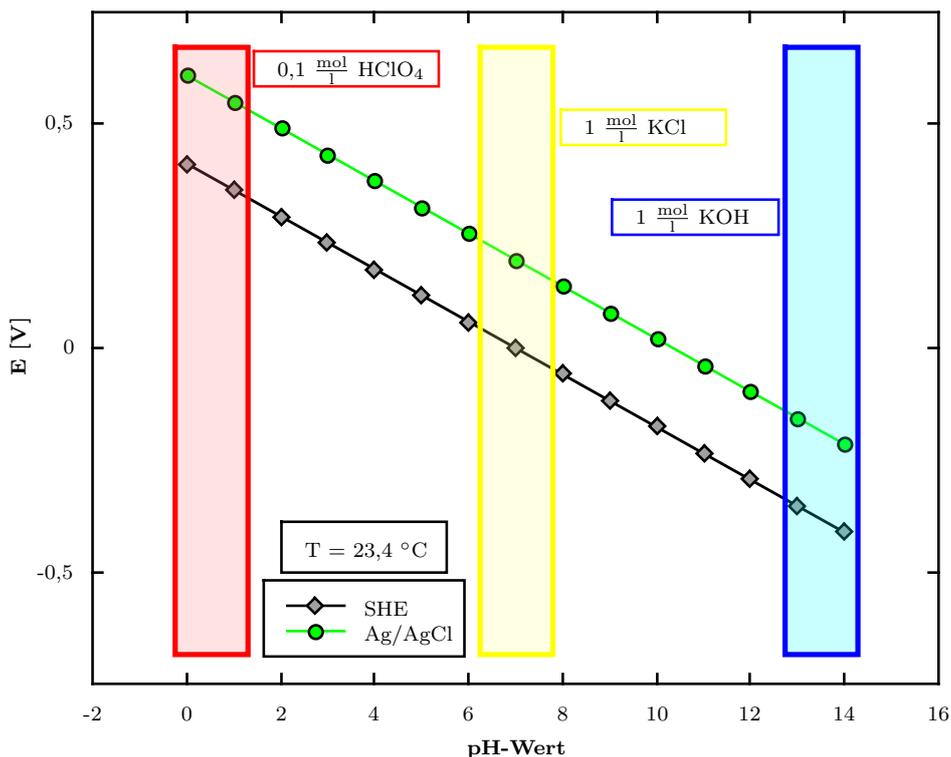


Abbildung 2.3: Berechnete theoretische Potentiale unterschiedlicher Referenzelektroden in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte sind hier farbig ihrem pH-Wert zugeordnet. Die Temperatur ist konstant bei $T = 23,4^\circ\text{C}$.

wird die Konzentration gleich 1 gesetzt. In Abbildung 2.3 wurden die aus der Nerstschen Gleichung errechneten Potentiale einer SHE und einer Silber-Silberchlorid Elektrode gegenüber dem pH-Wert aufgetragen. Die Bereiche für drei gängige (und in dieser Arbeit verwendeten) wässrige Elektrolyte sind als farbige Kästchen markiert.

2.2 Dealloying

Materialien, die eine Porosität im Nanometer-Bereich aufweisen, können auf unterschiedliche Arten hergestellt werden. Das am meisten untersuchte Material ist nanoporöses Gold. Die in dieser Arbeit verwendete Methode ist der Dealloying-Prozess. Als „Dealloying“ wird eine selektiver Korrosionsprozess bezeichnet.

Nach aktuellem Wissensstand wird Dealloying als ein zweistufiger Prozess, bestehend aus dem primären und sekundären Dealloying, beschrieben¹⁷. Diese selektive Korrosion ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Geht man von der ursprünglichen

Legierung mit der Querschnittsfläche A_0 (Abbildung 2.4 A) aus, so bewegt sich die Korrosionsfront dabei von außen nach innen in das verbleibende Metall A_m und lässt eine poröse Struktur A_p zurück. Dies wird als primäres Dealloying bezeichnet. Bei diesem Vorgang wird Schicht für Schicht der unedleren Atome aus der Legierung gelöst, wobei sich freie Stellen bilden und Atome des edleren Typs an der Oberfläche verbleiben. Da diese Atome ungünstig koordiniert sind, können sie sich durch Oberflächendiffusion zu Inseln und in weiterer Folge zu Clustern formen. Diese Umordnung wird als Sekundäres Dealloying bezeichnet. Gleichzeitig wird die nächste Schicht geätzt und durch erneute Diffusion der Oberflächenatome bilden sich aus den oberflächlichen Clustern Ligamente¹⁸. Die Abbildung 2.4 B1-5 veranschaulicht schematisch diesen Ablauf und die damit verbundene Ligamentbildung. Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Phase die edlere Komponente durch die Clusterbildung auch teilweise unedle Elemente einschließt. Durch Umordnen der Atome können auch diese Elemente an die Oberfläche gelangen und dann gelöst werden, was wiederum als sekundäres Dealloying verstanden wird.

Das sekundäre Dealloying findet also hinter der Korrosionsfront statt und ist für eine makroskopisch irreversible Längenänderung des Materials verantwortlich. In diesem Prozessabschnitt nimmt die Konzentration des unedleren Materials in den Ligamenten stark ab, was Auswirkungen auf die resultierende Porösität hat. Für eine genauere Diskussion sei auf die Arbeit von Ye et al.¹⁷ verwiesen.

Abbildung 2.4 B6 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von nanoporösem Platin nach einer thermischen Behandlung². Die Aufnahme ist nicht charakteristisch für den Ausgangszustand nach dem Ätzprozess, sie soll aber den hohen Porenanteil der porösen Platinproben demonstrieren. Bei höheren Temperaturen wird die Oberflächendiffusion erleichtert und die Oberflächenatome können sich umordnen. Da eine hohe Oberfläche bezogen auf ein geringes Volumen thermodynamisch extrem ungünstig ist, beginnt die Probe zu vergrößern was in der Literatur allgemein als „coarsening“ bezeichnet wird. Da das makroskopische Volumen annähernd gleich bleibt, kann trotz Vergrößerung auf ein konstantes Verhältnis des Ligament- und Porenvolumens geschlossen werden. Die Ligamentdurchmesser von nanoporösem Platin sind vor der thermischen Behandlung zu klein, um im SEM aufgelöst zu werden. Erst die Vergrößerung macht das Porenvolumen sichtbar. Die Aufnahme in Abb. 2.4 B6 kann daher gut für die Beschreibung der Begriffe Ligament und Poren verwendet werden. Als Ligamente wird das helle, schwammartige Netzwerk bezeichnet, während die Poren den Raum dazwischen ausfüllen.

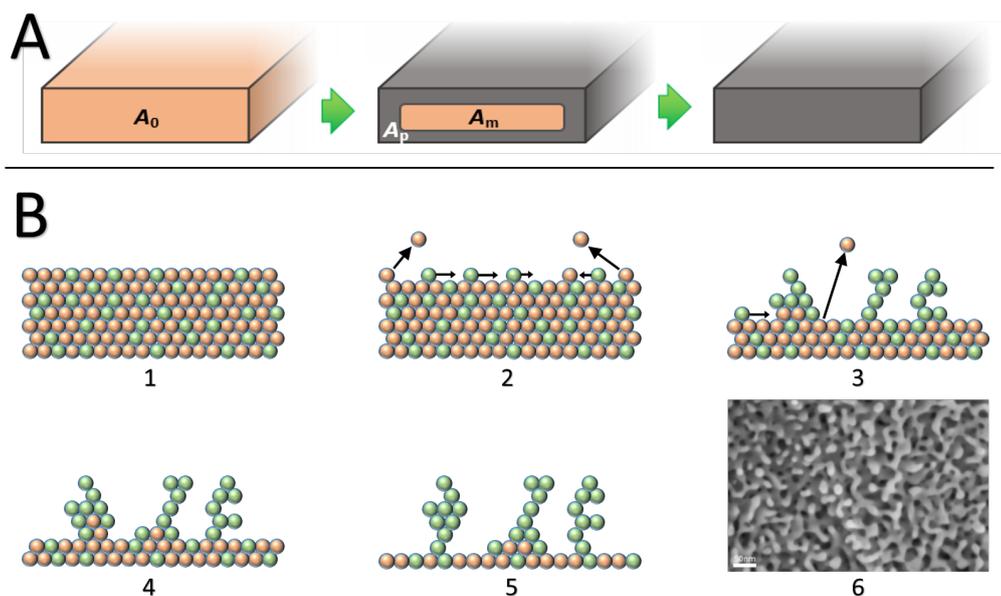


Abbildung 2.4: A: Fortschreiten der Ätzfront in die Ausgangslegierung. Abbildung wurde entnommen aus dem Vortrag *Electrochemically Induced Resistance Variations of Nanoporous Metals* von Steyskal et al.¹⁹ Second International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion (2016).

B1-B5: Schematischer Ablauf des Dealloyingprozesses und der Ligamentbildung. Dargestellt ist der selektive Ätzprozess und die durch Oberflächendiffusion bedingte Clusterbildung.

B6: Demonstration des freien Porenvolumens nach thermisch verursachter Vergrößerung. Entnommen aus Ref. 2.

Dealloying findet je nach Material und Elektrolyt als freie Korrosion oder spannungskontrolliert unterstützt statt. Das Ausgangsmaterial ist hierbei eine Legierung aus zwei oder mehreren Elementen wobei das unedlere Metall aus der Ausgangslegierung gelöst wird. Dabei sind zwei Faktoren, das „Parting Limit“ und das „kritische Potential“, für ein erfolgreiches Dealloying entscheidend. Das Parting Limit bezieht sich dabei auf das ursprüngliche Mischungsverhältnis der Legierung A_pB_{1-p} , wobei der Wert p üblicherweise (für CuPt) im Bereich von 60-80 at.% liegt und B den edleren Bestandteil charakterisiert²⁰. Überschreitet in der Ausgangslegierung die Menge der edleren Elemente diese Grenze, das sogenannte Parting Limit, kann durch die Neuordnung der Oberflächenatome eine Schicht aus edleren Elementen gebildet werden. Sind jedoch alle Plätze an der Oberfläche mit edlen Atomen besetzt, wird ein fortschreitendes Dealloying verhindert²¹. Ist in der Ausgangslegierung jedoch zu wenig des edleren Elementes vorhanden, so kann beim Ätzen keine stabile freistehende Struktur überbleiben.

Bei ausreichendem elektrochemischem Ungleichgewicht kann die unedlere Legierungskomponente in Lösung gehen. Dies kann durch eine geeignete Elektrolyt-Wahl oder das Anlegen eines Potentials geschehen. Dieses Potential muss über dem Korrosionspotential der Komponente A (unedler Bestandteil) und unterhalb derjenigen der Komponente B (edler Bestandteil) liegen²⁰. Unter dem kritische Potential versteht man die für ein erfolgreiches Dealloying minimal anzulegende Überspannung²².

2.3 Elektrochemisch durchstimmbare Materialeigenschaften

Allgemein versteht man unter dem Begriff „Aktuator“ eine kontrollierbare Maschine, welche mechanische Arbeit verrichten kann¹⁰. Im Zuge dieser Arbeit wird dieser Begriff auf durch elektrische Einflüsse hervorgerufene reversible Volumenänderungen beschränkt. Piezoelektrische Keramiken und Kristalle sind als Aktuatoren gut erforscht und finden einen großen Einsatzbereich. Beispielsweise sind in manchen Tintenstrahldruckern piezoelektrische Keramiken verbaut, welche beim Anlegen eines elektrischen Feldes das Material mechanisch so deformieren, dass sich ein Ventil öffnet und bei Feldumkehr auch wieder schließen kann²³. Neben piezoelektrischen Keramiken finden sich im Bereich der Forschung auch metallische und hier nicht weiter betrachtete organische Aktuatoren²⁴.

Die 2003 erschienene Arbeit von Weissmüller et. al⁶ ist die erste, welche elektrochemisches Aktuatorverhalten von nanoporösen Metallen beschreibt. Für nanoporöses Platin, das durch Kompression von Nanoteilchen erzeugt wurde, konnte durch elektrochemische Beladung in 1 mol/l wässrigem Kaliumhydroxid Elektrolyten eine reversible Längenänderung von 0,15% erreicht werden. In weiterführenden Arbeiten wurden sowohl verschiedene Elektrolyte als auch unterschiedliche Metalle verwendet.

Die bisher größte Längenänderung eines metallischen Materials von 1,3% konnten Jin et al.¹¹ mit einer Legierung aus $(\text{Au}_{0,8}\text{Pt}_{0,2})_{25}\text{Ag}_{75}$ erreichen. Dabei wurde das Silber durch Dealloying gelöst. Durch das Vorhandensein von Platinatomen in der Legierung, konnte im Vergleich zu reinem Gold, die Oberflächendiffusion während und nach dem Dealloying-Prozess verringert werden. Das hochschmelzende Platin hemmt die Diffusion, weshalb die Vergrößerung vor allem während des Dealloying- und Stripping-Prozesses (Entfernen der durch die Herstellung entstandenen Oxidschicht, siehe Kapitel 3.5 auf Seite 26) deutlich verringert wird. Dadurch konnte eine deutlich feinere Porosität erreicht werden. Dieser Aspekt ist wichtig, da dadurch einerseits ein

sehr großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erreicht wird und andererseits der Surface Stress indirekt proportional mit dem Ligamentradius skaliert, wie Jin und Weissmüller in einer weiteren Arbeit²⁵ ausführlich beschreiben.

Metalle kann man mit einem elektrischen Feld nur oberflächlich beeinflussen. An der Oberfläche können zwar hohe Ladungsträgerdichten auftreten, deren Feld dringt aber kaum in den Festkörper ein. Aktuatoren aus anderen Materialien werden zwar „üblicherweise“ durch ein eindringendes Feld gesteuert, bei Metallen ist dies jedoch nicht möglich. Man kann darauf schließen, dass die auftretenden Kräfte und Prozesse mit der Oberfläche des Metalls interagieren müssen. Ein hohes Oberflächen-Volumen Verhältnis kann also zu makroskopisch beeinflussbaren Eigenschaften führen und ist eine Voraussetzung für die Aktuation bei nanoporösen Metallen.

Im vorangegangenen Abschnitt 2.1 wurde beschrieben, dass ein Potential die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt beeinflusst. Die elektrolytseitige Ausbildung einer Doppelschicht wurde ebendort beschrieben. Eine qualitativ ähnliche Beeinflussung geschieht auch in Richtung des Elektrodeninneren. Dieser Bereich wird als Raumladungszone bezeichnet und erstreckt sich nur über die obersten Atomlagen der Oberfläche. Bei Beladung wird dort die Ladungsträgerdichte beeinflusst. So können dieser Zone pro Oberflächenatom einige Zehntel der Elektronenladung gespeichert werden. Die dadurch erreichten Ladungsdichten übersteigen jene von Halbleiterbauelementen um einige Größenordnungen, sind jedoch örtlich sehr begrenzt.

Man kann die Ligamente der porösen Struktur näherungsweise als Drähte mit einem Durchmesser im Nanometerbereich ansehen. Bezogen auf einen solchen „Nanodraht“, welcher schematisch in Abbildung 2.5 (mitte) abgebildet ist, entsteht durch eine radial angenommene isotrope Oberflächenspannung (surface stress) eine anisotrope Dehnung (strain) in Richtung der Ligamentausdehnung. In dieser Abbildung sind solche Nanodrähte bei negativer Beladung (links), keiner Beladung (mitte) und positiver Beladung (rechts) schematisch abgebildet. Dabei werden die obersten Atomlagen vergrößert dargestellt. Da die Oberflächenatomen nicht in alle Raumrichtungen Bindungspartner haben, ist der Gitterabstand zwischen den ersten beiden Atomlagen etwas geringer als im Festkörper. Die unterschiedlichen Gitterabstände werden durch blaue Pfeile für die Abstände im Festkörper und rote Pfeile für die oberste Atomlage dargestellt. Bei der negativen Beladung des Nanodrahtes werden zusätzliche Elektronen in die Struktur eingebracht. Diese negativen Ladungen gleichen die fehlenden Bindungspartner der äußeren Atomlage aus und führen zu einer Relaxation (positiver Stress-Charge Koeffizient). Wenn der Nanodraht radial expandiert, folgt diesem eine axiale Kontraktion (siehe linke Abbildung 2.5). In Bezug auf das Netz aus Nanodrähten in einer

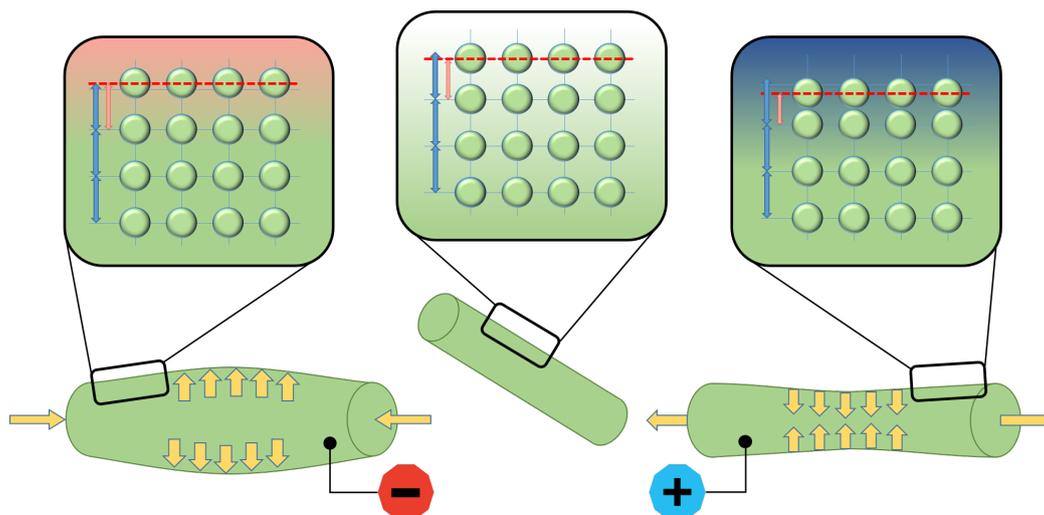


Abbildung 2.5: Ein Nanodraht ist vereinfacht als Zylinder dargestellt (mitte), welcher negativ (links) und positiv (rechts) beladen wird. Die blauen Pfeile verdeutlichen den Gitterabstand im Festkörper, die roten Pfeile den Gitterabstand der äußersten Atomlage. Durch das elektrische Feld erfahren diese Atomlagen eine Kraft (Surface Stress) welche das Kristallgitter der oberflächennahen Atomlagen (vergleiche rote Pfeile) deformiert. Die radiale Kontraktion der Oberflächenatome bewirkt eine axiale Expansion des Drahtes(rechts) und umgekehrt (links).

nanoporösen Probe summieren sich diese Änderungen zu einer messbaren Längenbeziehungsweise Volumenänderung auf. Analog hierzu werden bei positiver Beladung den Oberflächenatomen weitere Elektronen entzogen. Die Oberflächenatome rücken noch näher zur darunterliegenden Atomlage. Dieser negative Stress-Charge Koeffizient führt zu einer radialen Kompression und infolgedessen zu einer axialen Expansion des Ligaments (Abbildung 2.5 rechts)^{26–30}.

Zum allgemeinen Verständnis ist noch angemerkt, dass der Begriff „Surface Stress“ aus dem Englischen mit Oberflächenspannung übersetzt wird. Allerdings wird dieser Terminus der Oberflächenspannung im Deutschen zweideutig verwendet. Es muss klar zwischen der allgemein gebräuchlicheren Oberflächenspannung von Flüssigkeiten (surface tension) und jener von Festkörpern (surface stress) unterschieden werden. Zur Unterscheidung erschwerend kommt hinzu, dass beide Oberflächenspannungen die gleichen Einheiten besitzen. Jedoch ist der Grund für die auftretenden Kräfte der Oberflächenspannung in Flüssigkeiten auf den isotropen hydrostatischen Druck zurückzuführen, wohingegen oberflächliche Kräfte in Festkörpern anisotrop verhalten können. Im Folgenden wird daher auf den deutschen Ausdruck der Oberflächenspannung verzichtet und zur besseren Verständlichkeit der englische Begriff „Surface Stress“ benutzt. Eine grundlegende Abhandlung zu diesem Thema und den auftretenden

Kräften an Oberflächen von Festkörpern wurde bereits 1950 von Shuttleworth³¹ verfasst.

Mit Einführung des Stress-Charge Koeffizienten ζ wird der Surface Stress f mit der Ladungsdichte q in Verbindung gebracht:

$$\zeta = \frac{\partial f}{\partial q}. \quad (2.3)$$

Der Stress-Charge Koeffizient lässt sich über die Längenänderung $\Delta l/l_0$ und die transportierte Ladungsmenge ΔQ in messbaren Größen ausdrücken¹¹

$$\zeta = a \frac{9K}{2\rho} \left(\frac{m}{\Delta Q} \right) \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right). \quad (2.4)$$

Hier beschreibt K den Kompressionsmodul (bulk modulus), m die Probenmasse, ρ ist die Dichte des Probenmaterials bzw. der Nanodrähte und a einen Korrekturfaktor. Dieser Korrekturfaktor hängt von der Poissonzahl und der Ligamentgeometrie ab, jedoch sind keine allgemein gültigen Werte bekannt und wird zur Diskussion des ζ -Wertes meist auf $a = 1$ gesetzt¹¹.

Der Stress-Charge Koeffizient drückt das Verhältnis von transportierter Ladung und Längenänderung aus. Befindet man sich im elektrochemischen Doppelschichtbereich, wird für reine Metalloberflächen ein negativer Wert des Stress-Charge Koeffizienten erwartet²⁵. Dabei sinkt der Surface Stress bei negativer Beladung der Oberfläche, was eine Volumenkontraktion der nanoporösen Struktur induziert³⁰ (siehe Abbildung 2.5, rechts). Über das Vorzeichen der Beladung kann auch auf chemische Vorgänge an der Probenoberfläche geschlossen werden. Wird an die Probe bzw. Arbeitselektrode ein höheres oder niedrigeres Potential als im Gleichgewichtszustand angelegt, so kann in einem wässrigen Elektrolyten beispielsweise H^+ oder OH^- adsorbiert werden. Das Vorzeichen von ζ ist von der Ladung der adsorbierten Ionen abhängig: Für Hydridionen ist $\zeta > 0$ und für Hydroxidionen gilt $\zeta < 0$.

Wird die Probe für längere Zeit auf stark anodischem Potential gehalten, wie beispielsweise beim Dealloying, bildet sich eine Oxidschicht an der Oberfläche der Nanodrähte. Bei Messungen des Stress-Charge Koeffizienten ζ mit dieser stabilen Oxidschicht stellt sich ein unerwartetes Verhalten ein. ζ besitzt ein anders Vorzeichen und ist bei pseudokapazitiver Beladung der Oxidschicht[‡] positiv^{11,25,32}. Dadurch expandiert die Probe wenn sie negativ beladen wird^{11,25,32}.

‡ Die Beladung ist ähnlich zu der in der elektrochemischen Doppelschicht. Allerdings wird nicht die metallische Oberfläche, sondern die Oxidschicht beladen.

Oxidbildung

Platin kann in einem wässrigen Elektrolyten in einem geeigneten Spannungsbereich eine Oxidschicht ausbilden. Dabei wird die Oberfläche erst mit einem OH-Adsorbat bedeckt, ehe sich Verbindungen wie PtO oder PtO₂ bilden können.

Tabelle 2.1: Verschiedene Platin-Sauerstoff Verbindungen und die Dicke d ihrer übereinanderliegenden Schichten auf einer Platinoberfläche in wässriger 1 mol/l KOH. Die Schichtdicke wurde gemessen, nachdem das Potential für jeweils 120 Minuten konstant gehalten wurde. Daten entnommen aus Favaro et al.³³.

$U \dots$ Potential gegen Ag/AgCl

U [mV]	Verbindungen	d [nm]
250	Pt-OH _{ads}	0,2
	Pt-OH	0,4
500	Pt-OH _{ads}	0,3
	Pt-OH	0,5
900	Pt-OH _{ads}	1,1
	Pt-OH	0,7
	Pt-O ₂	0,6

Welche strukturellen Veränderungen an der Oberfläche dabei stattfinden, wurde in der Arbeit von Zoltán Nagy und Hoydoo You³⁴ untersucht. Dabei wurde gefunden, dass für die Bildung von Platinmonoxid ein Ladungstransfer von 0,59 e⁻/Pt benötigt wird. Weiters wird ein Platzwechsel zwischen Pt- und O-Atomen in das Erklärungsmodell miteinbezogen, mit dem ein Ladungstransfer von 0,88 e⁻/Pt verknüpft ist. Dass die Adsorption von OH⁻ Gruppen an der Platinoberfläche eine Voraussetzung für die Bildung von Platinmonoxid ist, wird auch anhand der Reaktionsgleichung



ersichtlich. Dabei wird die OH-Bindung aufgelöst und PtO gebildet. Weiters wird eine Umstrukturierung der oberflächlichen Pt-Atome mit den O-Atomen durch einen Platzwechsel beschrieben. Dadurch kann das PtO noch stärker gebunden werden.

Eine in diesem Zusammenhang sehr interessante Untersuchung zur Oxidbildung auf Platin bei unterschiedlichen Potentialen wurde von Favaro et al.³³ durchgeführt. Diese Arbeit lässt sich gut mit unseren Proben vergleichen (polykristalline Platinplättchen, 1 mol/l KOH als Elektrolyt). Mittels operando Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy (APXPS) wurde die Oxidbildung untersucht. Dabei konnte die Bildung

und entstandene Schichtdicke verschiedener Verbindungen von Platin mit Sauerstoff identifiziert werden. Die Probe wurde vor der Bestimmung der Schichtdicke der verschiedenen Spezies für jeweils 120 Minuten bei konstantem Potential gehalten.

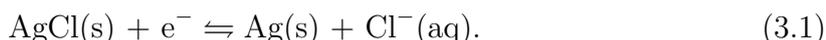
Die in Tabelle 2.1 zusammengefassten Ergebnisse wurden aus Favaro et al.³³ entnommen. Die Daten zeigen die potentialabhängig auftretenden Verbindungen an Platin in KOH-Lösungen. Bei den in der Tabelle angegebenen Potentialen, ergibt sich jeweils eine Schichtanordnung der genannten Spezies auf der Platinoberfläche. Beispielsweise lässt sich ablesen, dass sich Sauerstoff-Adsorbate schon bei geringen Potentialen um $U = 250$ mV bilden. Auch PtO-Verbindungen können schon bei geringeren Potentialen auftreten. Die Bindungsenergie von PtO₂ hingegen ist größer, weshalb auch deren Bildung erst bei hohen Potentialen um $U = 900$ mV stattfinden kann. Der Entstehung von PtO₂ geht demnach nicht nur die Adsorption von OH-Adsorbaten voraus, sondern auch die Bildung von PtO.

3 Experimentelle Durchführung

Der Einfluss von elektrochemischen Reaktionen auf poröses nanophasiges Platin und die simultan messbare Längenänderung der Probe stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Dieses Kapitel beschreibt den Versuchsaufbau und erklärt die notwendigen Methoden, um die gemessenen Daten zu erhalten.

3.1 Versuchsaufbau

Sämtliche elektrochemischen Messungen wurden in der in Kapitel 2.1 beschriebenen Drei-Elektrodenanordnung durchgeführt. In allen Versuchen kam eine handelsübliche Ag/AgCl Metrohm Double Junction Bezugselektrode zum Einsatz. Diese besteht aus zwei voneinander getrennten Kammern wobei nur die äußere mit dem Elektrolyten des Versuchsaufbaus über ein Diaphragma in Kontakt steht. Die potentialbestimmenden Halbzellenreaktion dieser Elektrode lautet



Die innere Kammer ist mit 3,0 mol/l Kaliumchlorid (KCl) gefüllt, während die äußere Kammer mit 3,0 mol/l Kaliumnitrat (KNO_3) enthält und als Salzbrücke fungiert. Dadurch wird eine Verunreinigung des Messelektrolyten durch Chloride vermieden. Die Potentialdifferenz gegenüber der Standard Wasserstoffelektrode (vergleiche Kapitel 2.1) beträgt bei Raumtemperatur +210 mV³⁵. In dieser Arbeit sind alle Potentialangaben als Potential relativ zu dieser Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode angegeben.

Mit Ausnahme der Dealloying-Experimente wurde für alle Messungen als Gegenelektrode ein Kohlenstoffasertuch verwendet, welches mit einem Platindraht kontaktiert wurde. Das Tuch hatte eine viel größere elektrochemisch aktive Oberfläche als die nanoporöse Probe, um möglichst keine kinetischen Einschränkungen an der Gegenelektrode zu erzeugen. Beim Wechsel zwischen verschiedenen Mess-Elektrolyten wurde das Tuch gründlich mit destilliertem Wasser gereinigt. Beim Dealloying wurde als

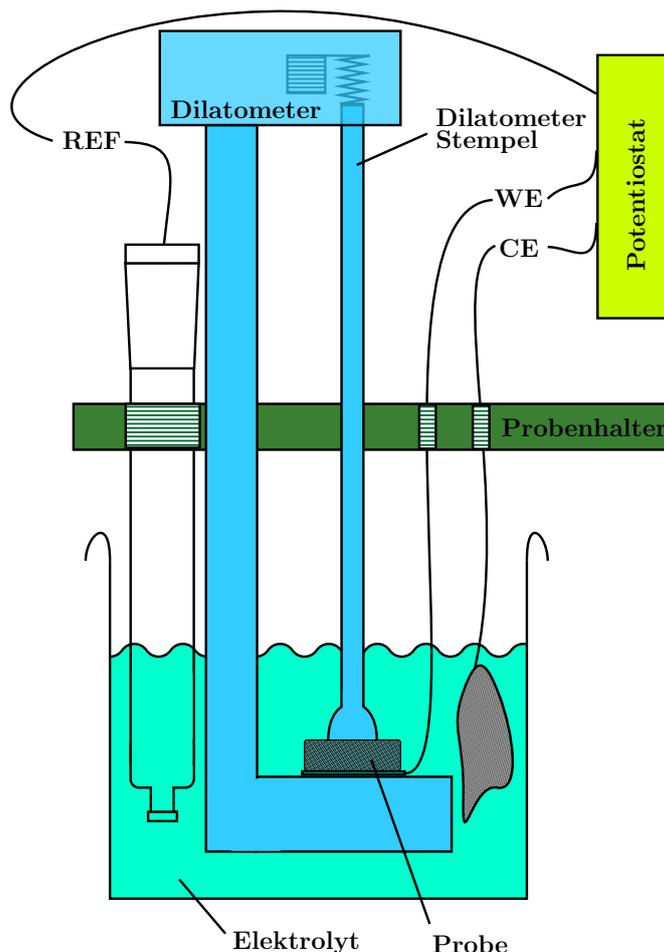


Abbildung 3.1: Schematischer Versuchsaufbau bestehend aus einem Probenhalter mit: links der Referenzelektrode (REF), rechts der Gegenelektrode (CE) verbunden mit einem Kohlenstoffasertuch und mittig der Arbeitselektrode (WE) bestehend aus einer mit Platindraht kontaktierten Probe, welche vom Dilatometerstempel konstant mit 100 mN auf die Dilatometerbasis gedrückt wird. Die Anordnung wird in ein mit Elektrolyt gefülltes Becherglas eingetaucht. Eine Skizze und Beschreibung des Probenhalters befindet sich im Anhang (Abb. A.1).

Gegenelektrode ein spiralförmig gebogener Platindraht verwendet, an dem sich das gelöste Kupfer abscheiden konnte.

Die dilatometrischen Messungen wurden mit einem vertikalen Linseis LV75 Dilatometer durchgeführt (Abbildung 3.1), welches in einem Labor mit konstanter Temperatur ($23,4 \pm 0,4$ °C) stationiert ist. Dilatometerstempel und Plattform bestehen aus Quarzglas. Der Dilatometerstempel ähnelt der Form eines Hohlzylinders und wurde mit einer konstanten Kraft von 100 mN auf die Probe gedrückt.

Die Probe wurde im Sinne des Drei-Elektrodenaufbaus als Arbeitselektrode kontak-

tiert. Dabei musste auf die geometrischen Anforderungen der Dilatometrie Rücksicht genommen werden. Über der Dilatometerplattform ist die schichtweise Anordnung von Kontaktierungsdraht, Probe und Dilatometerstempel erkennbar. Anstatt den Platindraht direkt unter die Probe zu legen, wurde er an einem Ende zu einer sägezahnähnlichen Form gebogen und über mehrere Anlass- (90 Minuten, 700°C) und Walz-Schritte auf eine Dicke von 50 µm gebracht. Durch den flacheren Draht wurde eine größere Kontaktfläche zwischen Draht und Plättchen erzielt, was die Stabilität des elektrischen Kontakts verbessert. Darüber hinaus konnten durch den großflächigen Kontakt mechanische Instabilitäten vermieden werden, da die Probe nicht mehr einseitig über einen Draht gelegt werden muss.

Schon vor jeglichen elektrochemischen Messungen wird das Proben-Plättchen in das Dilatometer eingebaut. Dadurch konnte die Längenänderung durchgehend dokumentiert werden. Außerdem sind die nanoporösen Strukturen sehr fragil und würden bei einem späteren Einbau leicht brechen.

Unterhalb der Dilatometerplattform ist ein Scherenhubtisch positioniert, worauf sich ein Becherglas, gefüllt mit dem gewünschten Elektrolyten, hochschrauben lässt bis alle Elektroden in die Flüssigkeit getaucht sind. Gesteuert wurden die Elektroden über einen Autolab PGSTAT204 (Metrohm) Potentiostaten und einer zugehörigen Nova 11.1 Software.

Weiters wurde ein für die Anforderungen zugeschnittener Probenhalter hergestellt, dessen Skizze und Beschreibung im Anhang A.1 zu finden ist.

3.2 Probenpräparation

Als Probenmaterial wurde eine Legierung aus Cu₇₅Pt₂₅ (at. %) verwendet, welche von der Technischen Universität Hamburg-Harburg zur Verfügung gestellt. In dortigen Laboren wurde mit einem Lichtbogen-Schmelzofen hochreine Platin und Kupfer Drähte (Pt 99.99 %; Cu 99.99+ %) geschmolzen und für 4 Stunden bei 1000°C homogenisiert. In unserem Labor wurde diese Legierung weiterverarbeitet. In mehreren Durchläufen wurde abwechselnd kaltgewalzt und wärmebehandelt, bis eine Dicke von 310 µm beziehungsweise 120 µm erreicht werden konnte.

Um das Material beim Schneiden möglichst frei von mechanischen Spannungen zu halten, wurden die Proben mit einem Skalpell aus dieser Folie getrennt. Die Proben haben eine Abmessung von circa 5 mal 5 mm² bei unterschiedlicher Dicke. Vor dem

Einbau in das Dilatometer wurden alle Proben mindestens 60 Minuten bei 700°C gegläht, um erneut etwaige innere Spannungen zu beseitigen.

Die relativ dünnen Proben werden von unten durch die Dilatometerplattform und von oben durch den Dilatometerstempel fixiert. Dadurch steht nur ein geringer Teil der makroskopischen Plättchen-Oberfläche in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten*. Beispielsweise kann sich dadurch der Elektrolyt aus dem Inneren des Dilatometerstempels nur langsam mit dem restlichen Elektrolyten im Becherglas vermischen. Aus diesem Grund sind kinetische Einschränkungen, während des Dealloying-Prozesses (zum Beispiel der Cu-Ionentransport), bei unseren Experimenten nicht auszuschließen.

Um diese limitierenden Effekte zu minimieren, wurden für einzelne Experimente verschiedene Probenformen verwendet, die einen besseren Elektrolytaustausch und somit einen geringen Ionenkonzentrationsgradienten ermöglichten. Experimentiert wurde mit Proben in Hufeisenform (ein $\varnothing=2,5$ mm Loch am Rand eines quadratischen Plättchens) und einem schmalen Streifen ($2,5 \times 6,5$ mm²) welcher kaum vom Dilatometerstempel bedeckt wurde. Dadurch konnte das Stempelinere auch ohne Diffusion durch die Probe von dem Elektrolyten erreicht werden.

Der Diskussion vorgegriffen, wurden die Messergebnisse durch die zusätzlichen mechanischen Belastungen, jedoch eher verschlechtert. Die besten Ergebnisse wurden mit den quadratischen Proben und einer Dicke von 120 μm erzielt.

3.3 Zyklovoltammetrie

Bei der Zyklovoltammetrie (CV) wird das Potential an der Arbeitselektrode zeitlich linear und dreiecksförmig geändert, während der Strom gemessen und als Funktion der Spannung aufgezeichnet wird. Wichtige Parameter dieser Methode sind das obere und untere Limit des durchzustimmenden Potentials, sowie die konstante Geschwindigkeit der Potentialänderung, die sogenannte Scanrate ($dU/dt = \text{konst.}$). In der vorliegenden Arbeit wird die Scanrate zur übersichtlicheren Lesbarkeit, vor allem in Bildunterschriften, als „scr“ abgekürzt.

Bei der Verwendung von wässrigen Elektrolyten ist die Ober- und Untergrenze des Potentials hauptsächlich durch die Dissoziationsspannung bestimmt. Bei zu hohen

* Die tatsächlich benetzte Oberfläche ist dennoch um Größenordnungen höher und hängt von der Porosität der Probe ab.

Spannungen entstehen Wasserstoff- beziehungsweise Sauerstoffbläschen an den Elektroden, allerdings kann durch eine geeignete Wahl des Elektrolyten dieser Bereich vergrößert werden. Durch die hohe spezifische Oberfläche nanoporösen Proben muss unbedingt darauf geachtet werden, dass es nicht zur Ausbildung von Gasbläschen kommt, da diese die Probe zerstören.

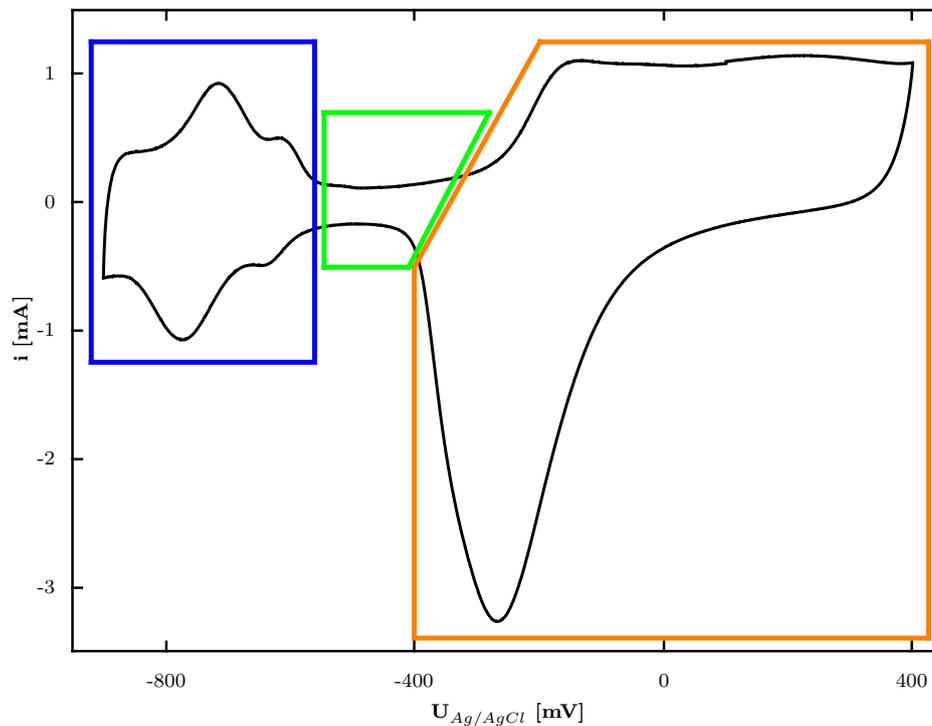


Abbildung 3.2: Eine für nanoporöses Platin (hier: npPt1-Probe) übliche CV-Messkurve mit markierter Abgrenzung der chemischen Bereiche. Gemessen wurde in 1 mol/l wässriger KOH Lösung mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,1 mV/s. Es wurde eine periodisch verlaufende Dreiecksspannung zwischen -900 mV und +400 mV angelegt und der Strom gemessen. Die chemischen Bereiche sind farbig eingerahmt: Blau rahmt die Wasserstoff Ad- und Desorption ein, Grün den Doppelschichtbereich und Orange markiert den Bereich für Sauerstoff Ad- und Desorption.

Die auftretenden chemischen Reaktionen sind abhängig von kinetischen Vorgängen, weshalb die Zyklovoltammetrie-Messungen sehr stark von der Scanrate abhängen. Bei schnellen Scangeschwindigkeiten hat der gemessene Strom eine Nachlaufzeit. Das bedeutet, dass chemische Reaktionen erst ablaufen und die Ladungen transportiert werden müssen, ehe ein Strom gemessen werden kann. Ändert sich in der Zwischenzeit durch die Scanrate das Potential, wird der gemessene Strom einem bereits veränderten Potential zugeordnet. Mit Abbildung 3.2 lässt sich dieser Effekt leichter verstehen. Hier ist ein Durchlauf eines CVs von nanoporösem Platin gegeben. Wird das selbe

CV mit einer höheren Scanrate aufgenommen, bedeutet dies, dass die Messpunkte an der oberen Hälfte des Diagramms (positiver Strom) nach rechts schieben und auf der unteren (negativer Strom) nach links. Weiters werden dadurch auch die Peaks in die Breite gezogen und können mit anderen überlagern was zu einer schlechteren Auflösung führt.

Dies führt dazu, dass für die Wahl der Scanrate immer ein Kompromiss gefunden werden muss. Langsame Scanraten verringern die kinetischen Effekte, erhöhen aber durch den geringeren messbaren Strom das Rauschen. Ebenso sollte nicht die benötigte Messzeit pro CV-Durchlauf außer Acht gelassen werden. Eine Scanrate von 0,1 mV/s wurde für unsere Messungen im Allgemeinen als ausreichend genau mit einer akzeptablen Messzeit befunden.

Die Peaks in dem hier gezeigten CV von nanoporösem Platin in KOH können aufgrund des gut verstandenen Systems eindeutigen chemischen Abläufen zugeordnet werden. Beginnt man mit der Erklärung an der linken Seite des Diagramms, so wird mit einem blauen Rechteck der Wasserstoff-Bereich markiert. Die Adsorption von Wasserstoffionen (negative Ströme) an der Probe beginnt ab einem ausreichend negativen Potential. Die Desorption des Wasserstoffs findet an der kathodischen Seite statt. Besitzen zwei Peaks an der anodischen und kathodischen Seite zueinander eine Verschiebung von nicht mehr als $E_{pp} \approx \Delta 57$ mV bei 298 K so werden sie als reversible Prozesse bezeichnet³⁵, was hier für alle Wasserstoff-Peaks zutrifft (vgl. Oberflächenbestimmung in Kapitel 2.1, Seite 6).

Verfolgt man die Kurve weiter zu höheren Potentialen durchläuft man die Doppelschicht (grün markierter Bereich). Dieser Abschnitt zeichnet sich durch einen relativ geringen Strom und keinerlei Peaks aus. Dies bedeutet, dass keine chemischen Vorgänge stattfinden und die Probenoberfläche nur kapazitiv beladen wird. Hier sprechen wir von einer reinen metallischen Oberfläche beziehungsweise einer „sauberen“ Probe.

Der Sauerstoffbereich ist in orange markiert. Auf der anodischen Seite steigt der Strom an und bildet ein Plateau. Hier findet Sauerstoff-Adsorption an der Platinoberfläche statt. Wird die Probe für einen längeren Zeitraum bei hohen Potentialen gehalten, führt dies zur Bildung einer Oxidschicht, welche sich stabil an der Platinoberfläche bindet. Aufgrund der hohen Bindungsenergie fließt bei der Umkehrung der Scanrichtung vorerst kein großer Strom und der Sauerstoff-Desorptionspeak tritt erst bei niedrigerem Potential auf¹².

Sowohl für die CV-Messungen als auch die nachfolgend beschriebene CA-Methode wird die Ladung mittels Trapez-Methode bestimmt.

3.4 Chronoamperometrie

Bei der Chronoamperometrie (CA) wird die Arbeitselektrode auf ein konstantes Potential gesetzt und der Strom über die Zeit aufgenommen. Ist die Kurve abgeklungen (horizontale Linie) kann der Leckstrom des Systems abgeschätzt werden. Auch hier muss darauf geachtet werden, das Potential unter der Zersetzungsspannung des Elektrolyten zu halten um die Probe nicht zu zerstören.

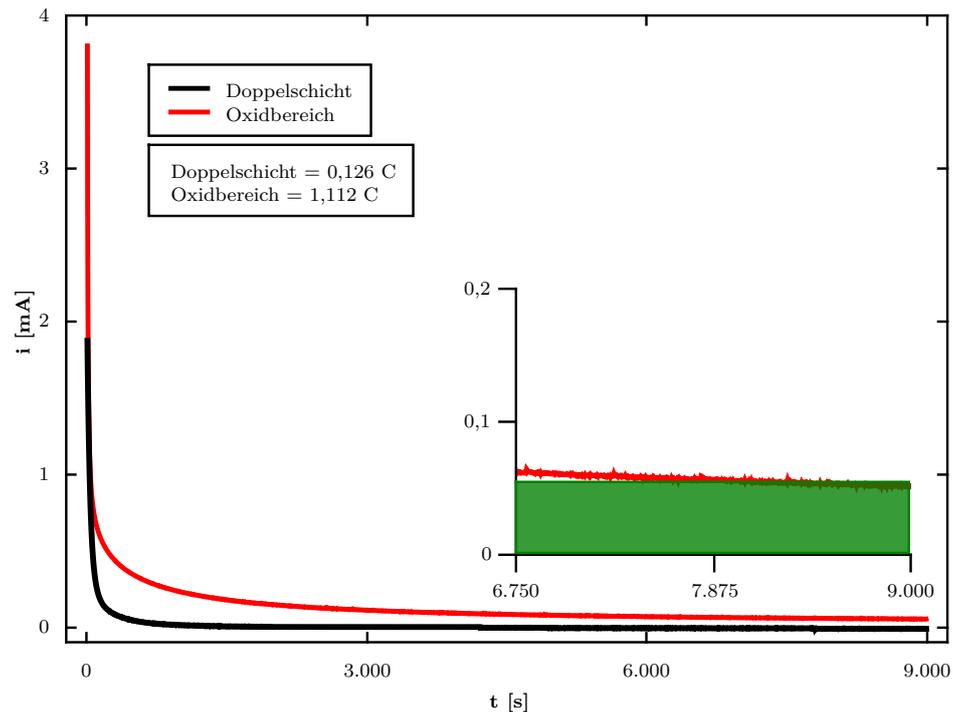


Abbildung 3.3: Stromverlauf zweier CA-Messungen von nanoporösem Platin (npPt1). Gemessen wurde in 1 mol/l wässriger KOH Lösung mit konstant angelegtem Potential. Man erkennt den unterschiedlichen Ladungstransfer in den verschiedenen chemischen Bereichen. Der Leckstrom ist im eingeschriebene Diagramm als grüner Balken dargestellt.

Ein Beispiel ist in Abbildung 3.3 gegeben (beide Kurven: npPt1). Anhand der Form der Kurven kann zwischen zwei unterschiedlichen chemischen Bereichen differenziert werden. Die schwarze Kurve ist im Doppelschicht-Bereich bei einem Potential von $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = -500$ mV aufgenommen. In diesem Abschnitt verhält sich die nanoporöse Probe ähnlich einem Plattenkondensator und man erkennt einen starken Stromabfall, welcher schnell in ein Gleichgewicht nahe dem Nullpunkt übergeht.

Die rote Linie in Abbildung 3.3 wurde im Sauerstoffbereich bei $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = +400$ mV aufgenommen. Vergleicht man diese Kurve mit der schwarzen, so lässt sich ein höherer

Startwert und ein langsames Abklingen des Stroms erkennen. Die um vieles längere Abklingzeit der Kurve, die größere transportierte Ladungsmenge als auch der erkennbar höhere Offset sind Indikatoren für eine Messung in einem chemisch aktiveren Bereich.

Ladungsprozesse in der Doppelschicht (ohne chemischen Reaktionen) lassen sich näherungsweise durch einen exponentiellen Abfall beschreiben. In den chemisch aktiven Bereichen wird dieser Abfall von weiteren Prozessen überlagert. Aufgrund dieser chemischen Reaktionen und auftretender Elektrolyse klingt das CA nicht einfach exponentiell gegen Null ab. Dieser schwache Faradaystrom ist immer verschieden stark ausgeprägt und muss für eine richtige Ladungsbestimmung eines CAs abgeschätzt und abgezogen werden. Eine übliche Vorgangsweise besteht darin, die letzten 10% der bereits abgeflachten Messkurve zu mitteln und als Leckstrom i_{leck} zu definieren. Die korrigierte Ladung lässt sich dann durch

$$Q_{\text{korr}} = \int_0^{t_{\text{max}}} (i - i_{\text{leck}}) dt \quad (3.2)$$

bestimmen, wobei die Integrationsgrenze t_{max} durch die Messzeit des Experiments gegeben ist. Wiederum muss ein Kompromiss aus Genauigkeit und Messzeit gemacht werden. Die Dauer einer CA-Kurve sollte aber nicht zu kurz gewählt werden. In dem eingeschriebenen Diagramm der Abbildung 3.3 ist das letzte Viertel der im Sauerstoffbereich aufgenommenen CA-Kurve nochmals vergrößert dargestellt. Der grüne Balken veranschaulicht die Ladung, welche nach der beschriebenen Methode berechnet, und für die gesamte Messdauer als konstant angenommen wurde.

3.5 Dealloying

Der Dealloying-Prozess wurde hier für alle Proben in 1 mol/l H_2SO_4 wässriger Lösung durchgeführt. Dabei wurde ein über den ganzen Prozess konstantes Potential von $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 1075$ mV angelegt. Das Dealloying wurde als vollständig angesehen, wenn der gemessene Strom einen stabilen Endwert erreichte.

Die Dauer des Dealloying-Prozesses steigt mit der Probenmasse und wird durch einen guten Elektrolytaustausch verringert. Auf Grund der geometrischen Einschränkungen des Versuchsaufbaus benötigte der Ätzprozess bei den hier präsentierten Experimenten jeweils über 20 Stunden. Beim Ätzen einer vergleichbaren Probe ohne den Einbau ins Dilatometer benötigt man circa ein Drittel der Zeit.

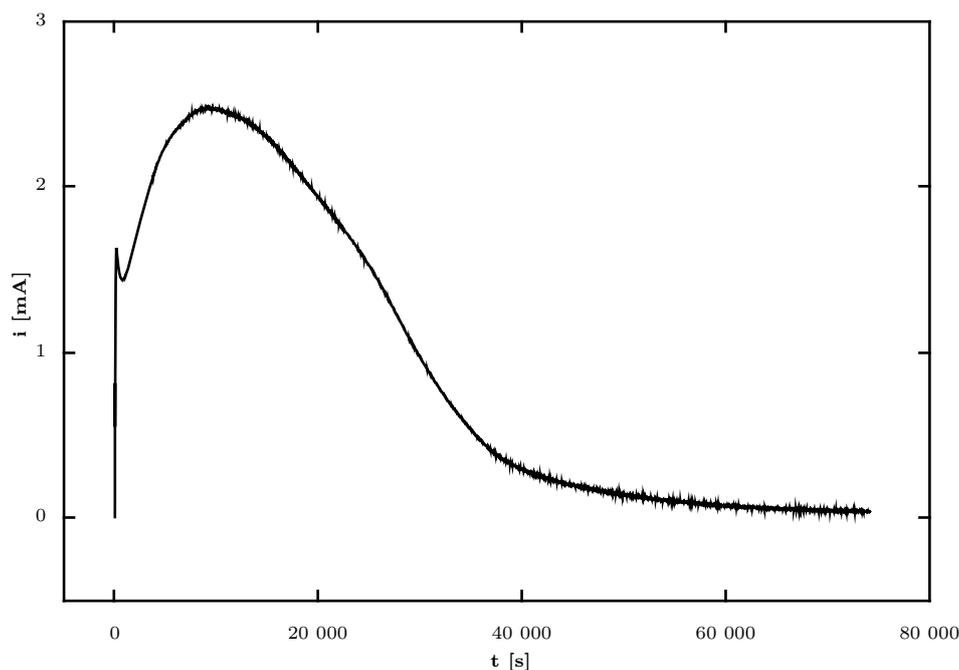


Abbildung 3.4: Exemplarischer Stromverlauf des Dealloying Prozesses einer $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$ Probe (npPt2) in mol/l H_2SO_4 . Das Potential wurde konstant mit $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 1075$ mV angelegt, während der Strom als Funktion der Zeit gemessen wurde.

Abbildung 3.4 zeigt den gemessenen Ätz-Strom einer $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$ Probe als Funktion der Zeit. Obwohl der Dealloying-Prozess eine Art der Chronoamperometrie ist, fällt auf, dass diese Kurve keiner üblichen CA-Kurve (vgl. Abb. 3.3) ähnelt. Der markanteste Unterschied ist das nicht zu Beginn der Messung, sondern erst später auftretende Strommaximum (hier bei circa 15 000 Sekunden). Erklärbar ist dieses Verhalten durch zwei ablaufende Prozesse. Einerseits steigt mit der Zeit die aktive Probenoberfläche und andererseits nimmt die Konzentration des in die Lösung gehenden Elementes auf dieser Oberfläche ab. Wird das Dealloying gestartet, werden die oberflächlichen Kupferatome der Probenoberfläche gelöst und die Oberfläche verarmt an Opferelement-Atomen, weshalb der Strom sinkt (Strom-Minimum kurz nach Versuchsbeginn). Gleichzeitig entsteht durch die schichtweise Auflösung der unedleren Komponente und der folgenden Diffusionsprozesse eine poröse Struktur. Dadurch wächst die chemisch aktive Oberfläche, was in einem Stromanstieg resultiert. Danach verarmt die Probe langsam an den löslichen unedleren Elementen und der Stromfluss klingt ab.

Ein häufig auftretendes Problem war ein elektrischer Kontaktverlust der Probe. Dieser kann mehrere Ursachen haben. Zum Einen befindet sich die Probe durch das angelegte Potential im chemischen Bereich der Oxidbildung. Platinoxid (PtO) ist ein Halbleiter,

Platindioxid (PtO_2) sogar ein Isolator. Darüber hinaus findet beim Dealloying eine Volumenkontraktion und Rissbildung statt. Der durchgehend konstante Druck des Dilatomterstempels stabilisiert zwar die Probe, dennoch können minimale Bewegungen zwischen Probe und Verbindungsdraht für einen Kontaktverlust ausreichen.

Wie eben besprochen ist Dealloying ein oxidierender Prozess. Während die Kupfer-Atome aus der Legierung geätzt werden, wird die Probe für die gesamte Dauer im Sauerstoffbereich gehalten, wo über den Dealloying-Zeitraum gleichzeitig Sauerstoff-Einbau stattfindet. Durch das Entfernen der Cu-Atome entstehen niedrig koordinierte Plätze, welche sehr attraktiv für die Sauerstoffatome sind. Dabei wird die Oberfläche der Ligamente mit einer Oxidschicht bedeckt, während zeitgleich der Dealloying Prozess voranschreitet. Diese Oxidschicht wird Primäroxid genannt und ist besonders stark an die Oberfläche gebunden. Für viele Experimente ist diese Oxidschicht unerwünscht. Üblicherweise wird mit einer schnellen Scanrate der Spannungsbereich zwischen Wasserstoff- und Sauerstoff-Bildung einige zehn bis hundert Mal zyklert. Dadurch löst sich der Sauerstoff und es bleibt eine metallisch reine Elektrodenoberfläche zurück. Dieser Vorgang wird als Reduzierungs-Vorgang oder Stripping bezeichnet.

3.6 Drift-Korrektur

Bei den Messdaten des Dilatometers fällt auf, dass das Aktuatorverhalten permanent von einem Drift überlagert wird, welcher mit dem Alter der Probe, von Zyklus zu Zyklus geringer wird. Die grüne Kurve in Abbildung 3.5 zeigt die Längenänderung als Funktion der Zeit über die 14 aufeinanderfolgenden Zyklen.

Unser Interesse gilt dem kontrollierten Aktuatorverhalten der Probe, weshalb es vorteilhaft ist, den Drift zu korrigieren und nur den reversiblen Anteil der Längenänderung zu betrachten. In der Literatur finden sich exponentielle Annäherungen zur Korrektur⁶. Diese setzen eine kontinuierliche Degradation der Probe über alle chemischen Bereiche voraus.

Eine weitere Möglichkeit, welche in dieser Arbeit angewendet wurde, ist eine zyklweise Korrektur. Innerhalb eines Zyklus wird die Degradation dann linear angenommen. Dabei wird für jeden Zyklus ein markanter Punkt in der Dilatometerkurve ausgewählt und auf eine willkürlich gewählte Zahl (hier gleich Null) gesetzt. In Abbildung 3.5 ist dieser Vorgang graphisch dargestellt. Die gemessene Änderung ist in grün dargestellt, die Drift-Korrigierte in blau.

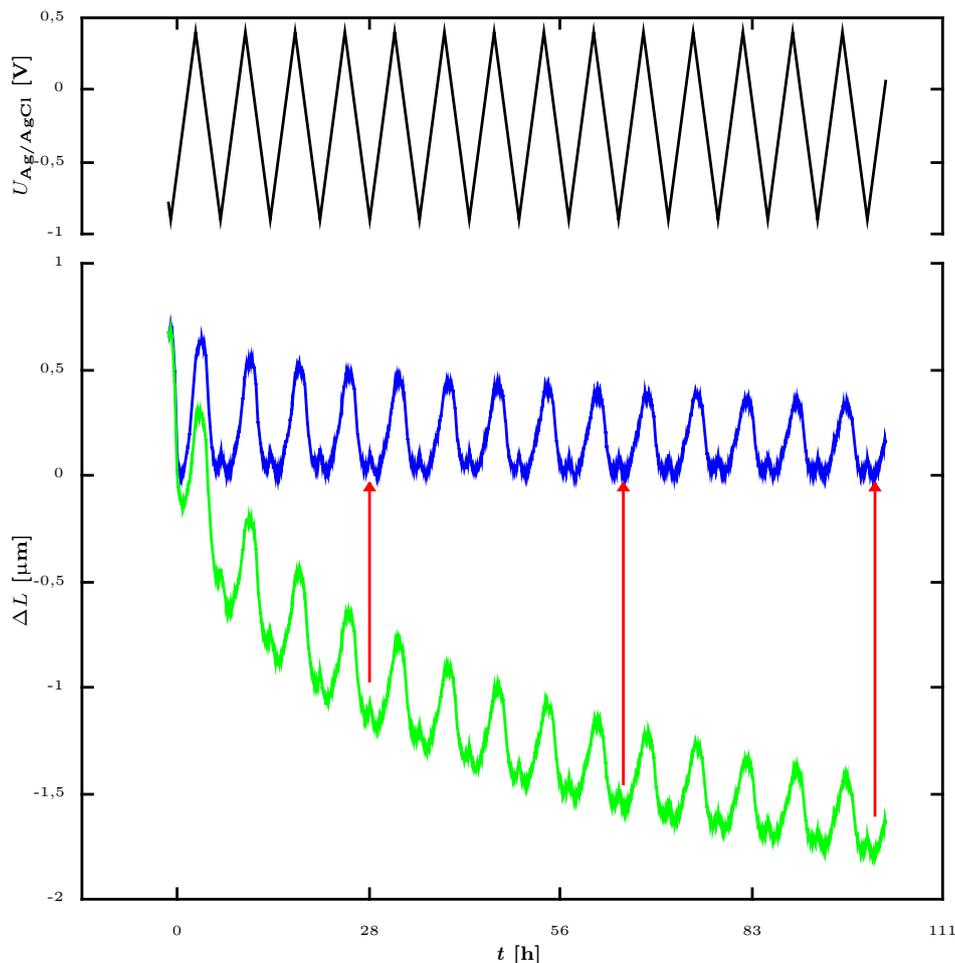


Abbildung 3.5: 14 aufeinanderfolgende Zyklen zwischen $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = -900 \text{ mV}$ und 400 mV (schwarze Dreiecksspannung) der Probe npPt5 nach dem ersten Reduzierungsdurchlauf. Die grüne Kurve wurde linear zwischen jedem Zyklus von ihrem überlagerten Drift korrigiert. Daraus ergibt sich die blaue Kurve und lässt Rückschlüsse auf Prozesse innerhalb eines Zyklus zu. Probe: npPt5, $scr = 0,1 \text{ mV/s}$, 1 mol/l KOH , $L_0 = 115 \text{ } \mu\text{m}$

Durch den Dealloying-Prozess schrumpft die Probe, ebenso durch den Stripping-Prozess. Deshalb ist eine Drift-Korrektur erst danach sinnvoll. Der zu korrigierende Drift ist auf den Beitrag der „Alterung“ der Probe zurückzuführen.

Um eine Längenänderung aussagekräftig angeben zu können, wird üblicherweise der relative Wert errechnet. Dadurch lassen sich die Daten auch mit Messungen anderer Probengrößen einfach vergleichen. In dieser Arbeit wurde immer auf die ursprüngliche Dicke L_0 der Probe - vor dem Einbau in das Dilatometer - referenziert. Es handelt sich also um eine sehr konservative Abschätzung. Eine Anpassung von L_0 nach jedem Versuch wäre wegen unserer in-situ Messmethode und Arbeitsweise grundsätzlich

möglich und würde die hier angegebenen Werte der relativen Änderung stark erhöhen. Jedoch können viele Unsicherheiten, welche die Interpretation der Längenänderung betreffen, nicht ausgeschlossen werden. Speziell während des Dealloying-Prozesses können Schwierigkeiten auftreten. Allem überlagert ist auch ein allgemeiner Langzeit-Drift des Dilatometers nicht auszuschließen. Die aktuelle absolute Dicke kann daher nicht immer mit Sicherheit angegeben werden und würde die Werte, gerade bei großen Änderungen, für alle folgenden Messungen verfälschen.

An der blauen Drift-korrigierten Kurve in Abbildung 3.5 ist weiters eine Amplitudenabnahme gut zu erkennen. Die irreversible Längenänderung über die einzelnen Zyklen stabilisiert sich nach den ersten paar Durchläufen und wird geringer. Es zeigt sich ein abklingender Driftverlauf, welcher sich gut mit Erfahrungen aus der Literatur deckt und auf die Vergrößerung der Ligamente zurückzuführen ist^{4,6,11}.

Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden alle in dieser Arbeit abgebildeten Ergebnisse der Längen- und Ladungsänderung mit dieser Methode Drift-korrigiert.

3.7 Oberflächenbestimmung

Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche wird über den Ladungsfluss auf die Menge an adsorbiertem Wasserstoff rückgeschlossen. Dieses Verfahren ist eine weit verbreitete Möglichkeit der Oberflächenbestimmung. In Abbildung 2.2 wurde bereits die Wasserstoff-Desorption einer nanoporösen Platinprobe dargestellt (Kapitel 2.1, Seite 3). Grundsätzlich wäre es auch möglich die H-Adsorption für die Oberflächenbestimmung zu verwenden, jedoch kann bei der kathodischen Beladung ein Teil des Wasserstoffs physikalisch im Elektrolyt gelöst werden (Vorstufe zur Gasentwicklung). Die kathodische Ladungsmenge ist dadurch geringfügig größer und würde zu einer größeren Oberfläche führen¹⁵. In Abbildung 2.2 ist der Strombeitrag i über die Zeit aufgetragen, um über Integration die geflossene Ladungsmenge Q_H bestimmen zu können. Dabei muss beachtet werden, dass die Beladung der elektrochemischen Doppelschicht ebenfalls einen Beitrag liefert und dieser von der gemessenen Ladungsmenge abzuziehen ist. Dieser Wert wird über das Minimum im Doppelschichtbereich ermittelt und als konstant angenommen. Abbildung 2.2 veranschaulicht durch die rote Linie den Strom der Doppelschicht i_{dl} . In dunklem Grün ist der Beitrag, der wegen der Doppelschichtkapazität abgezogen werden muss, und in hellem Grün die dem adsorbiertem Wasserstoff zuzuordnende Ladungsmenge Q_H dargestellt. Mathematisch lässt sich dies durch folgende Gleichung

beschreiben:

$$Q_H = \int_{t_1}^{t_2} (i - i_{dl}) dt \quad \text{mit} \begin{cases} t_1 & i(t) = 0 \\ t_2 & i(t) = i_{dl}, \end{cases} \quad (3.3)$$

wobei die Integrationszeiten t_1 und t_2 den Scandurchlauf durch den Wasserstoffbereich begrenzen.

Durch Division der Ladungsmenge aus Gleichung 3.3 und der spezifischen Ladung ergibt sich die spezifische Oberfläche. Die spezifischen Oberflächen der verwendeten Proben sind in Tabelle 4.1 auf Seite 31 zu finden.

4 Messergebnisse und Auswertung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Experimenten zusammengefasst und das Aktuationsverhalten der Proben beschrieben. In diesen Abschnitt einleitend ist in Kapitel 4.1 eine Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Proben zu finden. Die Ergebnisse der reduzierten (metallischen) Proben sind in Kapitel 4.2 zu finden, während das Primäroxid als interessanter Spezialfall im darauf folgenden Kapitel 4.3 genauer betrachtet wird.

Alle in Kapitel 4.2 und 4.3 gezeigten Experimente wurden in wässriger KOH-Lösung durchgeführt, Messungen in anderen Elektrolyten werden in einem eigenen Kapitel 4.4 besprochen.

4.1 Probenliste

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben sind in der nachstehenden Tabelle 4.1 angeführt. Die Masse der Platin-Kupfer Legierung wurde jeweils aus mehreren Messungen vor dem Einbau in das Dilatometer bestimmt. Die Probendicke wurde mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Die Oberfläche wurde wie in Kapitel 3.7 beschrieben berechnet. Die Abbildungsnummern zu den jeweiligen Messkurven der Proben sind angeführt.

Tabelle 4.1: Liste aller in dieser Arbeit verwendeten Proben

Name	Masse [mg]	Dicke [μm]	Oberfläche [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	Abbildungen
npPt 1	48,471	120	28,14	3.2, 3.3, 4.2
npPt 2	41,329	120	28,30	3.4, 4.4, 4.5
npPt 3	52,364	290	29,10	4.12, 4.13
npPt 4	108,401	310	12,59	4.6, 4.7, 4.14
npPt 5	39,685	115	31,88	2.2, 3.5, 4.1, 4.3, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.15

4.2 Reduzierte Proben

Die Ergebnisse der Versuche mit den durch Dealloying hergestellten und (mittels mehreren aufeinanderfolgenden CV-Zyklen) reduzierten nanoporösen Platin-Proben werden in diesem Kapitel vorgestellt. Eine Messung über den gesamten zugänglichen Spannungsbereich inklusive Wasserstoff- und Sauerstoff-Ad/Desorption einer frisch reduzierten Probe ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Sofern keine Versuche im Primäroxid vorangestellt wurden, ist dies die erste Möglichkeit zu erkennen, ob der Dealloying-Prozess erfolgreich war, welche aktive Oberfläche die Probe besitzt und in welchem Bereich die Amplitude des Aktuators liegt. Die schwarze Kurve zeigt ein CV, während die blaue Kurve die in-situ gemessene Längenänderung wiedergibt. Die Stromkurve wird im Uhrzeigersinn, die Längenkurve gegen den Uhrzeigersinn durchlaufen, wie es die Pfeile angeben. Die Längenänderung nimmt sowohl im Wasserstoffbereich als auch im Sauerstoffbereich zu. Der Sauerstoffbereich bildete dabei eine Hysterese aus. Die Sauerstoffadsorption findet unter einem relativ linearen Verlauf der Längenänderung statt. Beim rückläufigen Prozess bleibt die Auslenkung der blauen Kurve solange annähernd konstant, bis die Desorption des Sauerstoffs einsetzt.

Die Ausbildung der Hysterese ergibt sich einerseits, weil die Längenänderung mit dem Ladungsfluss korreliert ist, diese aber hier über die Spannung aufgetragen ist. Ein Fehler in der Drift-Korrektur kann einer Hysterese ähneln. In Abbildung 4.1 wurde über alle chemischen Bereiche eine einheitlich lineare Korrektur vorgenommen. Die Korrektur mit gleichen Parametern aber in unterschiedlichen Bereichen ist vermutlich fehlerbehaftet. Für einzelne chemische Bereiche, beispielsweise dem Doppelschicht-Bereich, werden sehr gute Ergebnisse erzielt (vergleiche Abbildung 4.4). Diese Problematik wurde bereits in Kapitel 3.6 ausführlich beschrieben, weshalb der Grund in der verschiedenen Leckstromrate zu finden ist. Es ist möglich, dass dieser weder konstant über den gesamten Potentialverlauf ist, noch von der Scanrate unabhängig ist.

Das CV in Abbildung 4.1 wurde in einem Spannungsfenster von 1,3 V zwischen $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = -900 \text{ mV}$ bis $+400 \text{ mV}$ aufgenommen. Die Dilatometerkurve wurde Drift-korrigiert und hat eine reversible Längenänderung von über 0,3%.

Üblicherweise wird der Ladungsfluss mittels Integration des CVs (grüne Kurve in Abbildung 4.2) bestimmt. Zur Kontrolle wurde der Ladungsverlauf mit äquidistanten Potentialen via Integration über mehrere CAs, errechnet und in Abbildung 4.2 gegenübergestellt (schwarze Vierecke). Pro Datenpunkt war dafür ein CA notwendig, welches jeweils 2,5 Stunden aufgenommen wurde. Das elektrochemische Gleichgewicht (nach dem Abklingen des Ladestroms) konnte mit dieser Messzeit auch in den chemisch

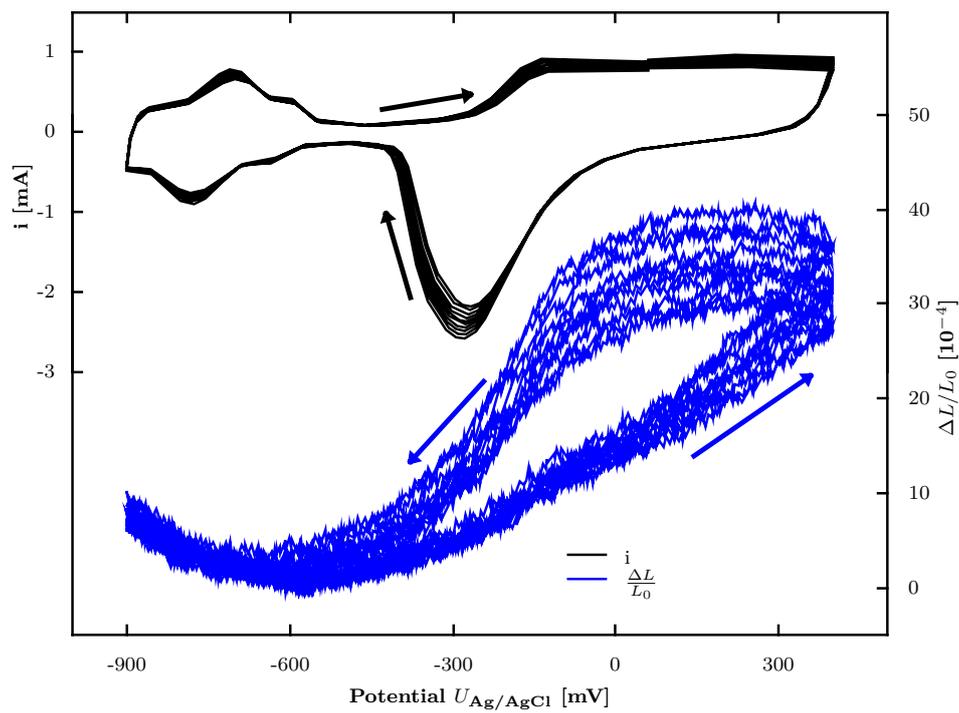


Abbildung 4.1: CV (schwarz) und Längenänderung (blau) von nanoporösem Platin zwischen $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = -900$ mV und $+400$ mV. Abgebildet sind 10 aufeinanderfolgende Zyklen direkt nach dem Stripping-Prozess. Probe: npPt5, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 115$ μm

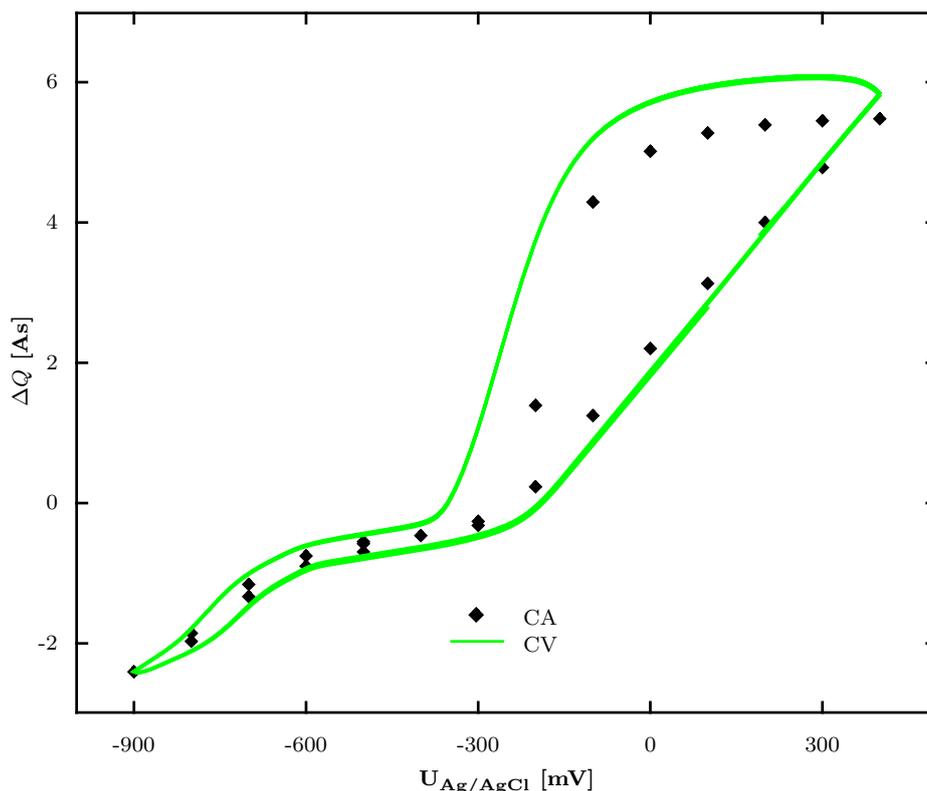


Abbildung 4.2: Gegenüberstellung des Ladungsverlaufs einer nanoporösen Platinprobe. In grün sind 3 aufeinanderfolgende, integrierte CV-Zyklen dargestellt. Die schwarzen Vierecke zeigen die Ladung welche über CAs bestimmt wurde. Probe: npPt1, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 120$ μ m

aktiven Bereichen erreicht werden. Die Leckstrom-Korrektur wurde durchgeführt und es konnte eine gute Übereinstimmung beider Messungen festgestellt werden.

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen Längenänderung und Surface Stress, welcher wiederum eine Funktion der Ladung ist³². Um das Aktuationsverhalten der Probe zu bestimmen, wird daher die Längen- und Ladungsänderung in Beziehung gesetzt. Abbildung 4.3 zeigt das zu Abbildung 4.1 zugehörige Aktuationsverhalten. In dieser Abbildung sind verschiedene Steigungen erkennbar welche mit farbigen linearen Näherungen überlagert wurden. Die unterschiedlichen Steigungen werden einzelnen chemischen Bereichen und Reaktionen zugeordnet, welche in den folgenden Unterkapiteln besprochen werden. Die Unterteilung der Bereiche erfolgte dabei von Hand, wobei die zugehörige CV-Kurve und das Ladungs-Spannungs-Diagramm miteinbezogen wurde.

Durch den Stress-Charge Koeffizienten ζ , welcher nach der Formel 2.4 auf Seite 14 berechnet wurde, werden die Proben miteinander verglichen. Die berechneten ζ -Werte

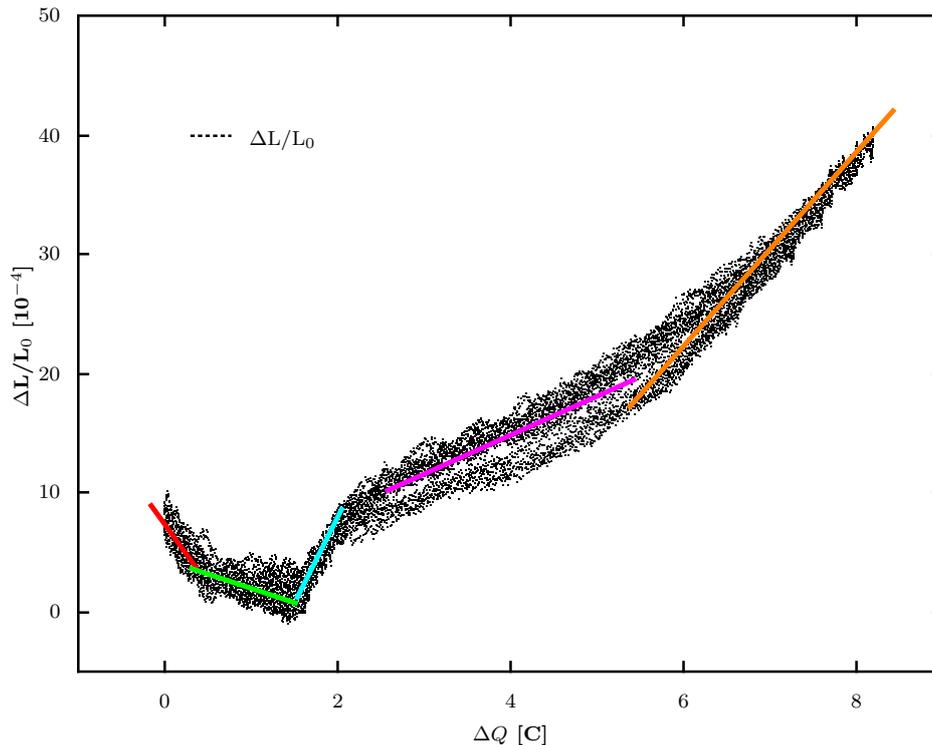


Abbildung 4.3: Aktuatorverhalten von 10 aufeinanderfolgende Zyklen. Über farbige Ausgleichsgeraden wurde die Steigung abgelesen und die ζ -Werte errechnet. Die einzelnen Steigungen sind den ζ -Werten in Tabelle 4.2 zuzuordnen. Von links nach rechts: rot- ζ_{H2} , grün- ζ_{H1} , blau- ζ_{DL} , violett- ζ_{O1} , orange- ζ_{O2} . Probe: npPt5, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 115$ μm

für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben sind in der Tabelle 4.2 zu finden.

Der ζ -Wert wird auch in der Literatur gerne zum Vergleich angegeben. In der Diskussion (Kapitel 5) werden in Tabelle 5.1 auf Seite 52 die hier verwendeten Proben mit den Werten der Literatur verglichen.

4.2.1 Doppelschicht

In einem idealen Doppelschicht-Bereich finden keine chemischen Reaktionen statt. Daher lassen sich hier Einflüsse des elektrischen Felds sehr gut untersuchen. Drei CV-Messungen wurden aufeinanderfolgend durchgeführt und sind in Abbildung 4.4 mit der simultanen Längenänderung abgebildet. Die einzelnen Kurven unterscheiden sich nur durch die verwendete Scanrate.

Tabelle 4.2: In dieser Arbeit gemessene Stress-Charge Koeffizienten in KOH, siehe Abbildung 4.3 ζ ... Stress-Charge Koeffizient

H... Wasserstoff-Bereich

DL... Doppelschicht-Bereich

O... Sauerstoff-Bereich

	ζ_{H_2} [V]	ζ_{H_1} [V]	ζ_{DL} [V]	ζ_{O_1} [V]	ζ_{O_2} [V]
npPt1	1,319	0,376	-1,752	-0,283	-0,746
npPt2	0,897	0,145	-2,174	-0,038	-0,852
npPt3	1,455	0,582	-2,645	-0,247	-1,149
npPt4	-	0,624	-1,988	-0,352	-1,005
npPt5	1,186	0,278	-1,680	-0,386	-0,969

Da sich die Oberfläche in diesem Bereich kapazitiv auflädt, sollte die CV-Kurve einem Rechteck ähneln. Abweichungen von dieser Form, können durch kintische Effekte und einer ungenauen Wahl der Ober- und Untergrenzen und dadurch beginnenden chemischen Reaktionen zustande kommen. Ähnlich dem Be- und Entladevorgang eines Kondensators spielt auch die Ladedauer eine Rolle. Dementsprechend führt eine höhere Scanrate (man erkennt an der grünen Kurve das Nachlaufen des Stroms) auch zu einem weniger idealem Verhalten als eine langsame Scanrate (schwarze Kurve).

Die zugehörige Längenänderung ist im unteren Teil der Abbildung 4.4 zu erkennen. Die Längenänderung in diesem chemisch nicht aktiven Regime ist um einiges geringer als im Oxidbereich und liegt zwischen 0,005 % und 0,007 %, weshalb auch das Rauschen der Kurve hier deutlich erkennbar ist. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die Längenänderung bei langsameren Scanraten etwas höher ist. Dies liegt daran, dass die Beladung vollständiger ablaufen kann.

Das Spannungsfenster wurde möglichst groß gewählt und zwischen $U_{Ag/AgCl} = -540$ mV und -440 mV gelegt. Die Längenänderung beim Hin- und Rücklauf überlagern sehr gut und weisen daher, aufgrund fehlender chemischer Reaktionen, keine Hysterese auf. Dies geschieht im Gegensatz zum Sauerstoffbereich, welcher im nächsten Kapitel besprochen wird.

In Abbildung 4.5 ist für jede Scanrate ein Plot dargestellt, aus welchem das Aktuatorverhalten abgelesen werden kann. Die violetten Linien zeigen einen linearer Fit aus den zugrundeliegenden Daten. Die berechneten Stress-Charge Koeffizienten aller Proben, welche im Doppelschichtbereich untersucht wurden, sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

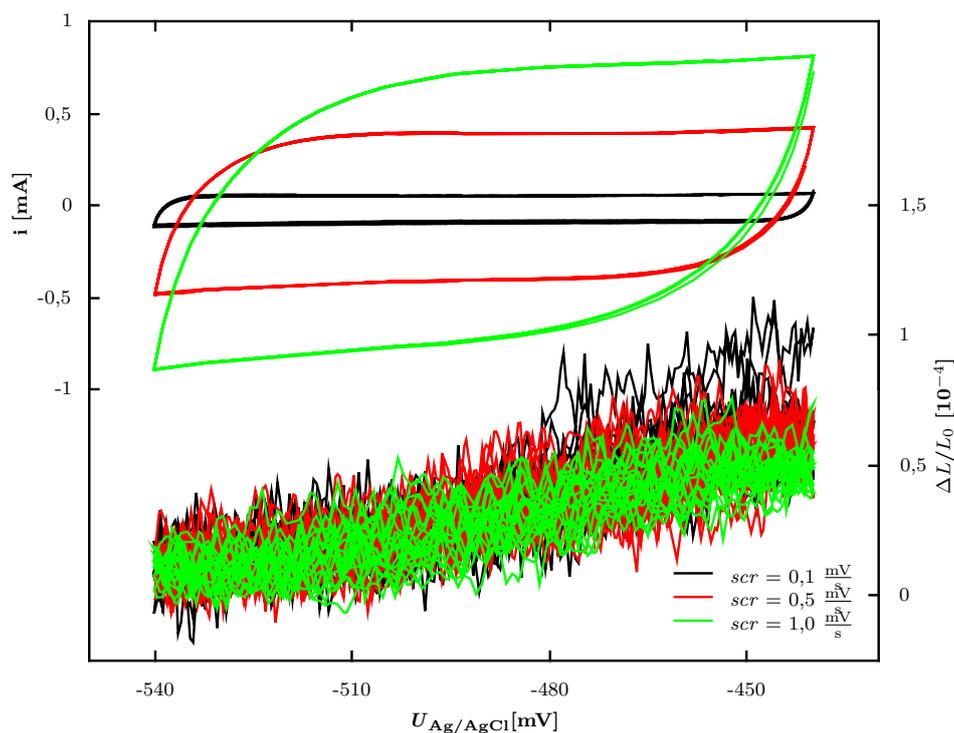


Abbildung 4.4: Diese CV Kurven und Längenänderungen wurden im Doppelschichtbereich aufgenommen. Für die Scanraten 1,0 mV/s (grün) und 0,5 mV/s (rot) sind 10 aufeinanderfolgende Zyklen abgebildet. Für die Scanrate 0,1 mV/s (schwarz) sind 5 aufeinanderfolgende Zyklen dargestellt. Probe: npPt2, $scr = 0,1; 0,5; 1,0$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 120 \mu\text{m}$

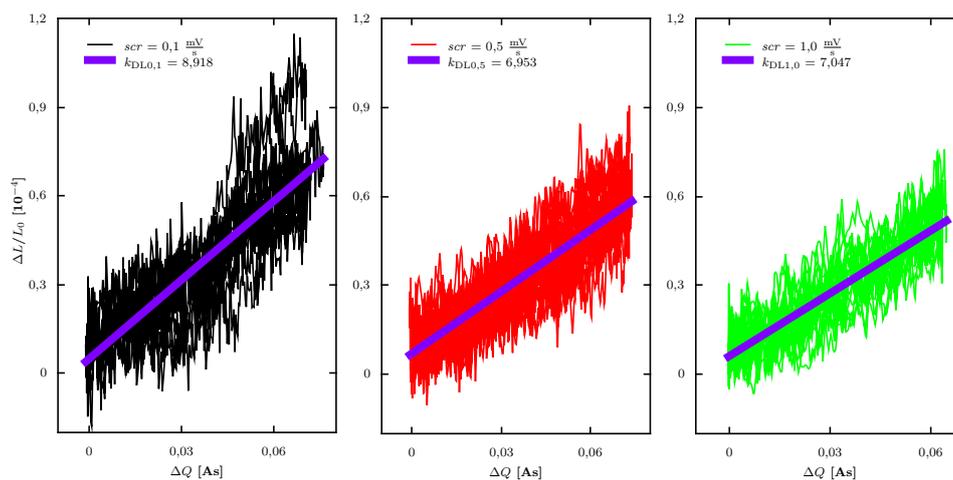


Abbildung 4.5: Aktuatorverhalten aus Abbildung 4.4 in größerer Darstellung. Der Farbcode für die Scanrate stimmt mit der obigen Abbildung überein. Probe: npPt2, $scr = 0,1; 0,5; 1,0$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 120 \mu\text{m}$

Tabelle 4.3: Stress-Charge Koeffizienten im Doppelschicht-Bereich
 ζ ... Stress-Charge Koeffizient
 $\bar{\zeta}$... Arithmetisches Mittel von ζ

	$\zeta_{scr0,1}$ [V]	$\zeta_{scr0,5}$ [V]	ζ_{scr1} [V]	$\bar{\zeta}$ [V]
npPt1	-0,972	-1,151	-0,934	-1,019
npPt2	-1,115	-0,869	-0,881	-0,955
npPt5	-1,467	-1,334	-1,194	-1,332

Bei diesen Versuchen ist die Längenänderung pro Ladung bei niedrigeren Scanraten höher, was sich ebenso auf die Koeffizienten auswirkt. Für diesen Effekt kann eine Abhängigkeit des Leckstroms von der Scanrate vermutete werden. Dieser würde mit steigender Scanrate ebenfalls größer werden. Eine weiter Vermutung könnte eine gewisse Ansprechzeit des Aktuators sein, weshalb eine langsame Scanrate ebenfalls zu größeren Änderungen führen würde.

4.2.2 Sauerstoff-Bereich

Der Sauerstoff-Bereich von Platin in wässrigen Lösungen ist im CV durch ein ausgeprägtes Adsorptionsplateau in anodischer Scanrichtung gekennzeichnet. Abbildung 4.6 zeigt diesen Bereich an einer nanoporösen Platinprobe. In kathodischer Scanrichtung wird der Sauerstoff-Desorptionspeak durchlaufen. Die Längenänderung ist dabei eindeutig mit dem adsorbierten Sauerstoff verknüpft. Bis zum Umkehrpunkt nimmt die Länge zu, bleibt danach konstant und verringert sich gleichzeitig mit Beginn der Desorption des Sauerstoffs.

Bei den beiden Messungen in Abbildung 4.6 wurde die Obergrenze des CVs variiert. Die schwarzen Kurven bilden den Stromfluss und die Längenänderung zwischen $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = -500$ mV und $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 400$ mV ab. Diese Obergrenze wurde für die meisten Versuche in dieser Arbeit verwendet. Erhöht man die Obergrenze weiter, wie in der roten Kurve, ist bei $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 500$ mV ein starker Anstieg des Stroms erkennbar. Dies ist auf eine beginnende Gasbildung durch die Dissoziation des wässrigen Elektrolyten zurückzuführen. Das leichte Rauschen der Dilatometerkurve in diesem Spannungsbereich könnte ebenfalls durch diese Gasbildung verursacht werden.

Das Aktuatorverhalten in Abhängigkeit von der Ladung ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die beiden Kurven in diesem Diagramm, welche die selben Messungen wie in Abbildung 4.6 zeigen, stimmen sehr gut überein. Stabile und reversibel ablaufende Prozesse können

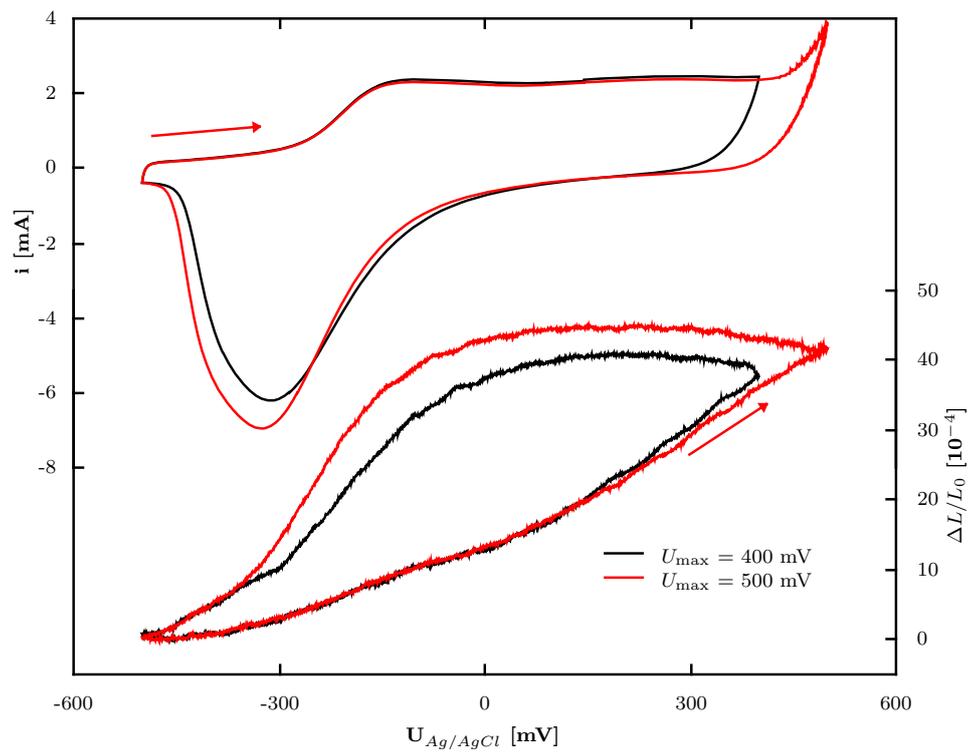


Abbildung 4.6: Die rote und schwarze Kurve zeigen je einen CV-Durchlauf und die zugehörige Längenänderung im Sauerstoffbereich mit unterschiedlicher CV-Obergrenze. Probe: npPt4, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 310$ μm

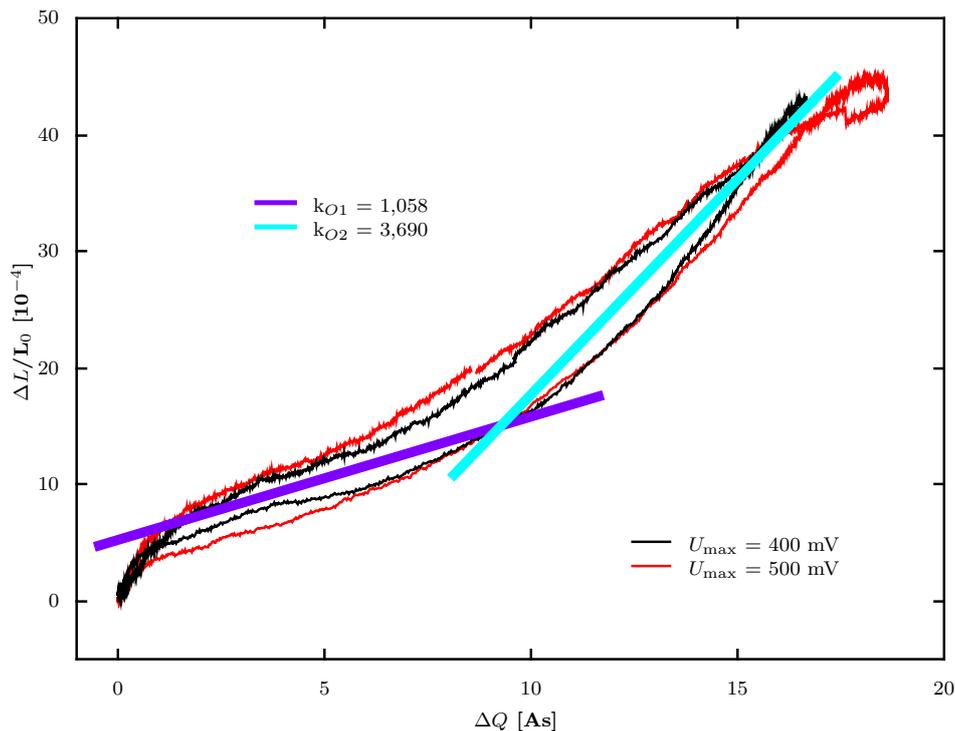


Abbildung 4.7: Aktuatorverhalten im Sauerstoff-Bereich mit unterschiedlichen Spannungsobergrenzen. Die Kurvenform wurde durch zwei Ausgleichsgeraden mit unterschiedlicher Steigung angenähert. Diese Geraden sind den ζ -Werten in Tabelle 4.4 zuzuordnen: violett- ζ_{O1} , blau- ζ_{O2} . Probe: npPt4, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 310$ μm

daher vermutet werden. Im Vergleich zur Doppelschicht lässt sich dieses Diagramm aber nicht durch einen einzelnen linearen Fit approximieren. Die in diesem Diagramm erkennbare Krümmung und leichte Hysterese haben wiederum mehrere mögliche Ursachen. Im Sauerstoffbereich wird Sauerstoff adsorbiert, was möglicherweise zu einem nicht konstantem Leckstrom führen kann. Ebenso muss wieder auf die lineare Driftkorrektur hingewiesen werden. In dieser Abbildung wurde der Kurvenverlauf durch zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung angenähert. Die daraus errechneten Stress-Charge Koeffizienten sind in Tabelle 4.4 zu finden.

Im Bereich der Gasbildung zeigt sich hier in der roten Kurve (Abb. 4.7) ein abweichendes Verhalten. Wie in dieser Abbildung zu erkennen ist, geht die rote Kurve plötzlich in ein nicht näher definierbares, flacheres Rauschen über. Neben der Adsorption verursacht auch die Gasbildung einen Ladungsfluss. Dies bedeutet, dass ein Teil des gemessenen Ladungsflusses keinen Beitrag zur Längenänderung liefert, sondern in geringem Maße auch für die Dissoziation des Elektrolyten verantwortlich ist.

Tabelle 4.4: Stress-Charge Koeffizienten im Sauerstoff-Bereich, berechnet mit den Steigungen aus Abbildung 4.7

ζ ... Stress-Charge Koeffizient

O... Sauerstoff-Bereich

	ζ_{O_1} [V]	ζ_{O_2} [V]
npPt4	-0,344	-1,201

4.3 Unreduzierte Proben

Nach dem Dealloying-Prozess befinden sich die Proben in einem stark oxidierten Zustand. Wie dies bereits in Kapitel 3.5 auf Seite 26 bemerkt wurde, wird für Messungen im Allgemeinen dieses Primäroxid entfernt.

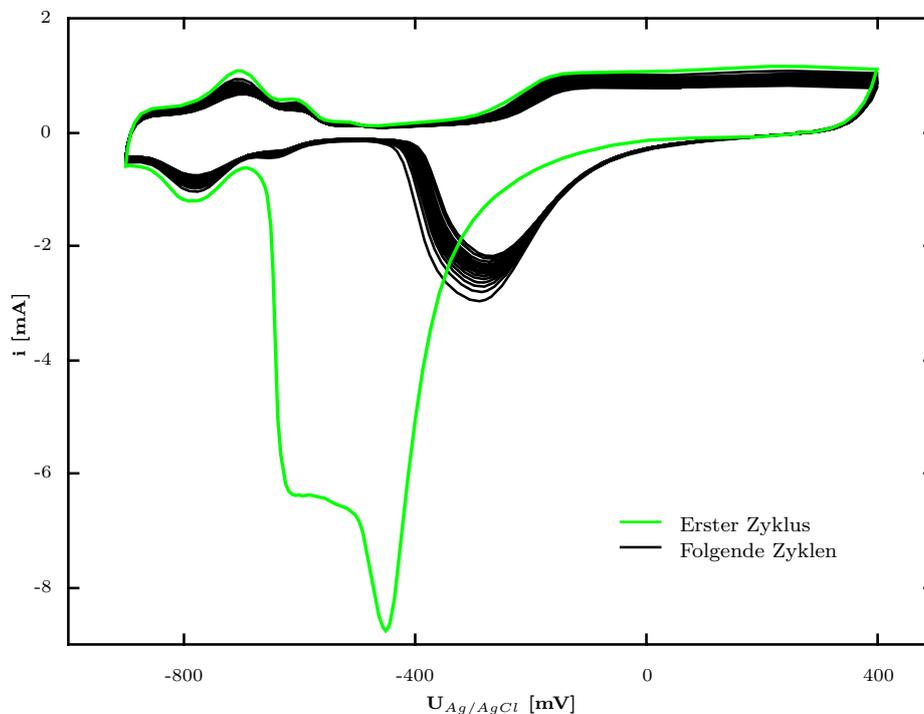


Abbildung 4.8: 15 aufeinanderfolgende Zyklen zwischen $U_{Ag/AgCl}$ -900 mV und 400 mV einer npPt-Probe nach dem Dealloying-Prozess. Der erste Durchlauf ist in Grün dargestellt und unterscheidet sich auf Grund der Desorption des Primäroxides merklich von den Folgenden. Probe: npPt5, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 115$ μ m

In Abbildung 4.8 ist der Reduzierungsprozess mit einer Scan-Rate von 0,1 mV/s abgebildet. Die grüne Linie zeigt den ersten Durchlauf, die schwarzen die darauf folgenden 14 Zyklen. Der erste Desorptionspeak besitzt eine dreifach größere Amplitude als die

darauf folgenden. Das Maximum des ersten Peaks ist um circa 150 mV zu geringerem Potential verschoben. Dies deutet auf eine stärkere Bindung des Sauerstoffs an die Probe nach dem Dealloying-Prozess hin. Ein Teil des Primäroxides wird beim ersten kathodischen Durchlauf von der Oberfläche gelöst. Allerdings wird beim rückläufigen anodischen Prozess erneut der Sauerstoff-Bereich durchlaufen und es werden wieder Sauerstoffatome adsorbiert. Außerdem wird die Oberfläche der Probe während des Stripping-Prozesses umstrukturiert. Es ist anzunehmen, dass auch im zweiten Zyklus noch Reste des Primäroxides reduziert werden. Aus diesem Grund muss auch mit langsamen Scanraten die Probe mehrmals zyklisiert werden, um eine vollständig reduzierte Probe zu erhalten. Dass der Stripping-Prozess nicht nach dem ersten Zyklus abgeschlossen ist, kann nur an der geringen Verschiebung und Höhenabnahme des Peaks der schwarzen Kurve erkannt werden.

Dilatometrisch wird beim Reduzierungsvorgang eine große Längenänderung festgestellt. Diese ist hier nicht explizit graphisch dargestellt, steht aber im Einklang mit Ergebnissen aus der Literatur^{11,36}. Die Probe npPt5 kontrahiert beispielsweise um ca. 12 %.

Im Folgenden werden Untersuchungen vorgestellt, bei denen das Primäroxid nicht reduziert wurde. Nach oben wird der Potentialbereich von der Gasbildung begrenzt, zu niedrigeren Potentialen durch die beginnende Reduktion.

Das Interesse an diesem Bereich ist deswegen so groß, weil sich das Verhalten der Probe hier stark von der in Kapitel 4.2 dargestellten reduzierten Proben unterscheidet. Hinzu kommt ein bereits am Institut für Materialphysik beobachtetes atypisches Verhalten von Widerstandsmessungen^{1,3,4}, was die Motivation zur dilatometrischen Untersuchung dieses chemischen Bereiches steigerte.

Der Beladungsvorgang kann in diesem Bereich als pseudo-kapazitiv beschrieben werden, vergleichbar mit demjenigen einer elektrochemischen Doppelschicht^{4,32,37}. Dabei wird nicht das metallische Platin beladen, sondern die Oxidschicht. Es wird davon ausgegangen, dass das Oxid eine nicht näher definierte Stöchiometrie besitzt und die Grenzfläche zum Elektrolyten bildet.

Nanoporöses Platin zeigt im Primäroxid ein atypisches Aktuationsverhalten, welches durch ein positives ζ charakterisiert ist. Die Ausdehnung nimmt also, wie in Abbildung 4.9 gezeigt, bei negativer Beladung zu. Die Zyklen der relativen Längenänderung (in grün dargestellt) haben eine Amplitude von 0,23 %.

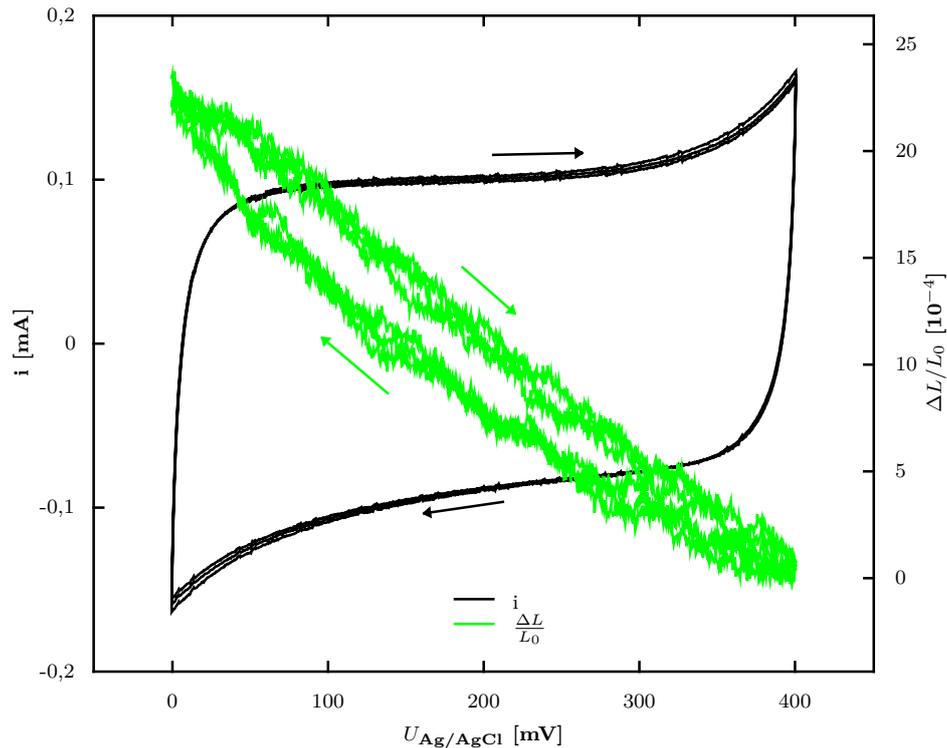


Abbildung 4.9: Drei aufeinanderfolgende CV-Zyklen (schwarz, linke Achse) mit zugehöriger Längenänderung (grüne Kurve, rechte Achse) im Bereich mit Primäroxid. Die für das Primäroxid typische negative Steigung der Dilatometerkurve ist klar erkennbar. Probe: npPt5, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 115$ μm

Bei weiteren Proben wurde das Primäroxid auf die selbe Weise und auch mit verschiedenen Scanraten untersucht. Die Stress-Charge Koeffizienten aus den einzelnen Versuchen sowie auch deren Mittelwert sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Auch hier wurden Experimente mit ansteigenden Scanraten aufeinanderfolgend durchgeführt.

Abbildung 4.10 zeigt das zu diesem Experiment gehörige Aktuationsverhalten. Aufgetragen sind 10 aufeinanderfolgende Zyklen, wobei die Daten Drift-korrigierte wurden. Die Nullpunkte wurden am oberen Rand des Spannungsfensters gewählt. Aus dem linearen Fit der Daten ergibt sich ein Stress-Charge Koeffizient von $\zeta = 6,64$ V.

Auf Grund der Umstrukturierung der Oberflächenatome während des Stripping-Prozesses lässt sich das Primäroxid nach dem Reduktionsvorgang nicht mehr vollständig wiederherstellen. Mittels CA wurde jedoch versucht einen ähnlichen, oxidierten Zustand der Probe zu reproduzieren. Dazu wurde eine typische bereits reduzierte Probe, für 24 Stunden bei $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 450$ mV gehalten und dadurch oxidiert. Abbildung 4.11 zeigt ein darauf folgend aufgenommenes CV. Um jegliche Sauerstoff-Desorption zu vermeiden, wurde das CV bei etwas höherem Potential gewählt. Trotz des höheren

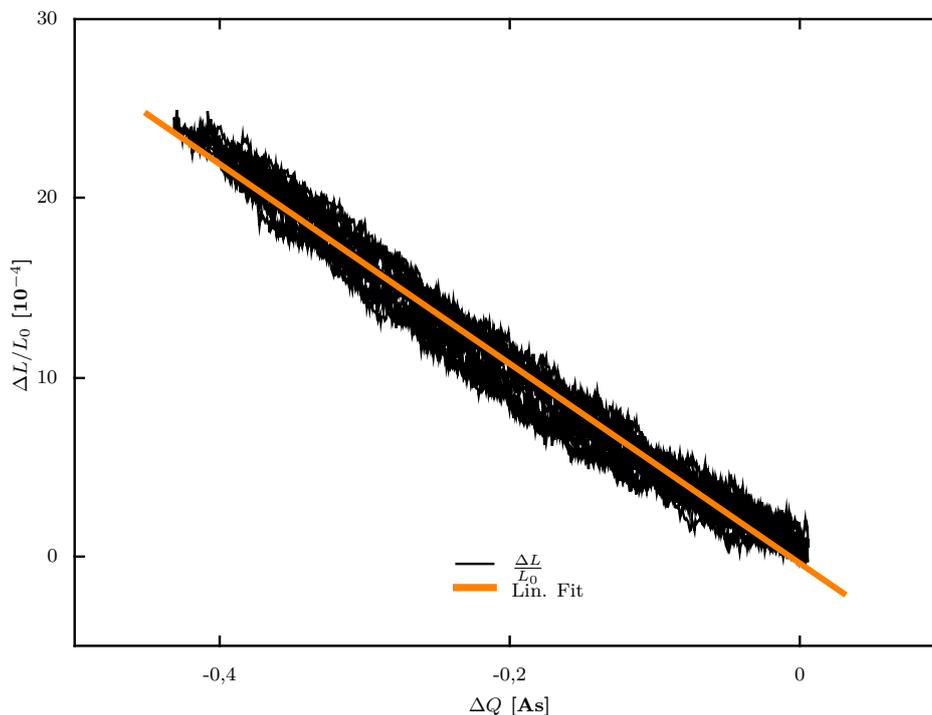


Abbildung 4.10: Aktuatorverhalten im Bereich mit Primäroxid. In diesem Diagramm wurden die Werte für die Ladung als auch der Länge über die Zeit Drift-korrigiert. Dargestellt sind 10 aufeinanderfolgende Zyklen über welche ein linearer Fit (orange) gelegt wurde. Probe: npPt5, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 115$ μm

Tabelle 4.5: Stress-Charge Koeffizienten im Primäroxid. Unter dem Probennamen „oxidiert“ sind die Werte für die oxidierte Probe aus Abbildung 4.11 angegeben.

ζ ... Stress-Charge Koeffizient

$\bar{\zeta}$... Arithmetisches Mittel von ζ_{scr}

scr ... Scan-Rate in mV/s

	$\zeta_{scr0,1}$ [V]	$\zeta_{scr0,5}$ [V]	ζ_{scr1} [V]	$\bar{\zeta}$ [V]
npPt1	4,55	4,28	4,21	4,34
npPt2	7,26	7,22	6,88	7,12
npPt5	6,64			6,64
oxidiert	1,77			1,77

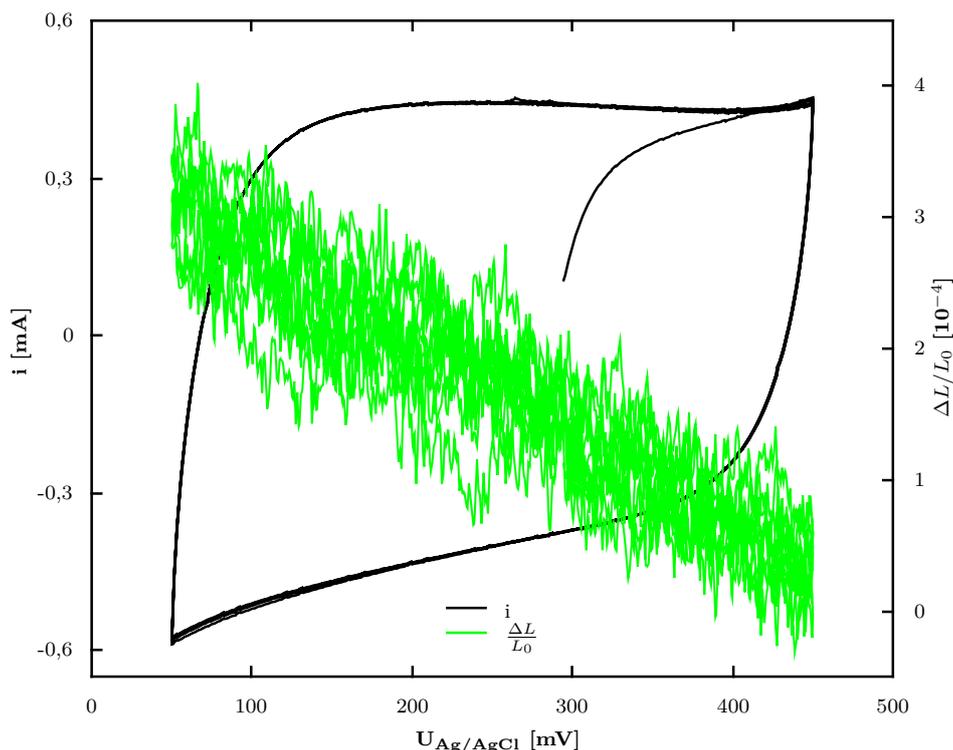


Abbildung 4.11: Fünf aufeinanderfolgende CV-Zyklen (schwarze Kurve, linke Achse) mit Längenänderung (nicht Drift-korrigiert, grüne Kurve, rechte Achse) einer reoxidierten npPt-Probe. Gemessen wurde im Spannungsbereich von $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 50 mV bis 450 mV mit einer relativen Längenänderung von 0,35 %. Probe: npPt5, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KOH, $L_0 = 115$ μm

Potentials ist der Ansatz des Sauerstoff-Desorptionspeaks zu erkennen, was auf ein im Vergleich zum Primäroxid schwächer gebundenes Oxid hindeutet. Durch diese Methode konnte gezeigt werden, dass sich die negative Steigung der Längenänderung wiederherstellen lässt. Die Amplitude der grünen Längenänderungskurve beträgt $\approx 0,03$ % und ist damit um eine Größenordnung geringer als im Primäroxid. Dass die Amplitude der Längenänderung mit dem Probenalter geringer wird, spielt hier eine untergeordnete Rolle.

4.4 Einfluss verschiedener Elektrolyte

Die Verwendung von Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) als Elektrolyt ist in der Literatur weit verbreitet. Herausragende Ergebnisse wurden aber vor allem in schwach adsorbierenden wässrigen Elektrolyten, allen voran Natriumfluorid (NaF), gefunden^{2,6,11,32,37}.

Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit der Längenänderung von unterschiedlichen Elektrolyten untersucht. Die Ergebnisse zu den einzelnen Elektrolyten sind in den folgenden Unterkapiteln aufgelistet.

4.4.1 Kaliumchlorid

In der Grafik A der Abbildung 4.12 ist ein CV von nanoporösem Platin in 0,1 mV/s KCl abgebildet. Die Kurven wurden über einen Spannungsbereich von 2,0 V zwischen $U_{\text{Ag/AgCl}} -900$ mV und 1100 mV aufgenommen. Das CV von nanoporösem Platin in Kaliumchlorid (KCl) ist ein wenig komplexer als jenes in Kaliumhydroxid (KOH). Der Wasserstoff-Desorptionspeak, hier mit einem blauen Kreis gekennzeichnet, wurde schon in der Literatur beschrieben³⁸.

Um die anderen elektrochemischen Abläufe verstehen zu können, wurde eine Serie von aufeinanderfolgenden CVs aufgenommen, wobei nach jedem Durchlauf der Umkehrpunkt des Scans auf der anodischen Seite um 100 mV erhöht wurde. Dieser Versuch ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

Begonnen wurde mit dem Zyklus des niedrigsten Umkehrpotentials (bis $U_{\text{max}} = 600$ mV), hier in violett dargestellt. Bei der Erhöhung des Umkehrpotentials beginnt auch der erste kathodische Peak annähernd reversibel zu wachsen (bis zur dunkelblauen Kurve mit $U_{\text{max}} = 800$ mV), ehe er bei einer weiteren zyklischen Potentialerhöhung wieder kleiner wird. Hier beginnt die Probe zu degradieren.

Ein weiterer Effekt ist bei den zwei Messungen mit den höchsten Umkehrpotentialen ($U_{\text{max}} = 1000/1100$ mV) zu beobachten. Bei diesen Kurven (rot und schwarz) tritt ein zweiter kathodischer Peak bei niedrigerem Potential (≈ -240 mV) auf. Dabei fällt weiter auf, dass sich die Länge nur beim ersten kathodischen Peak (ca. 300 mV) ändert, der zweite Prozess jedoch keine Aktuatoreigenschaften aufweist (vergleiche Grafik C in Abbildung 4.12).

Die Versuche in KCl wurden auf wenige Testmessungen beschränkt. Das Material zeigt zwar große Längenänderungen, aber ebenso eine massive Degradation. Es ist anzunehmen, dass ein entscheidender Beitrag der Längenänderung durch Gasentwicklung innerhalb der Poren zustande kommt. Die Degradation der Probe ist jedoch für eine sinnvolle Untersuchung zu groß. Des Weiteren deutet die Kurve auf eine Vielzahl von chemischen Prozessen hin, deren Beschreibung den Rahmen dieser Arbeit übersteigt.

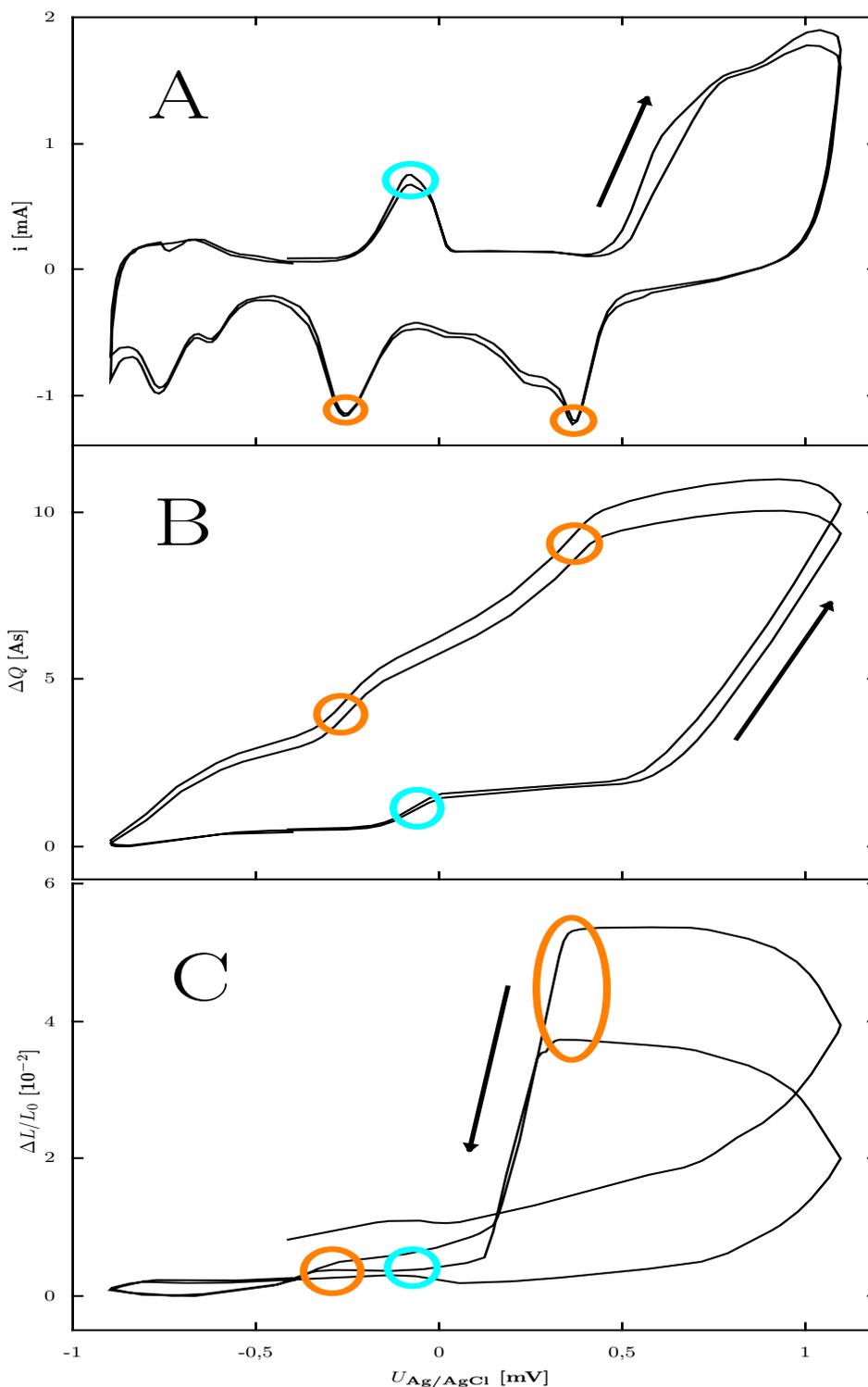


Abbildung 4.12: A: Zwei aufeinanderfolgende Zyklen eines CVs zwischen $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ -900 mV und 1100 mV in KCl-Lösung. Die Maxima der Desorptionspeaks von Sauerstoff (orange) und Wasserstoff (blau) sind mit kleinen Kreisen markiert. B: Zugehöriger Ladungsverlauf. C: Zugehörige Längenänderung. Die Kurven wurden Drift-korrigiert. Die Durchlaufrichtung ist jeweils mit Pfeilen gekennzeichnet. Probe: npPt3, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KCl, $L_0 = 290$ μm

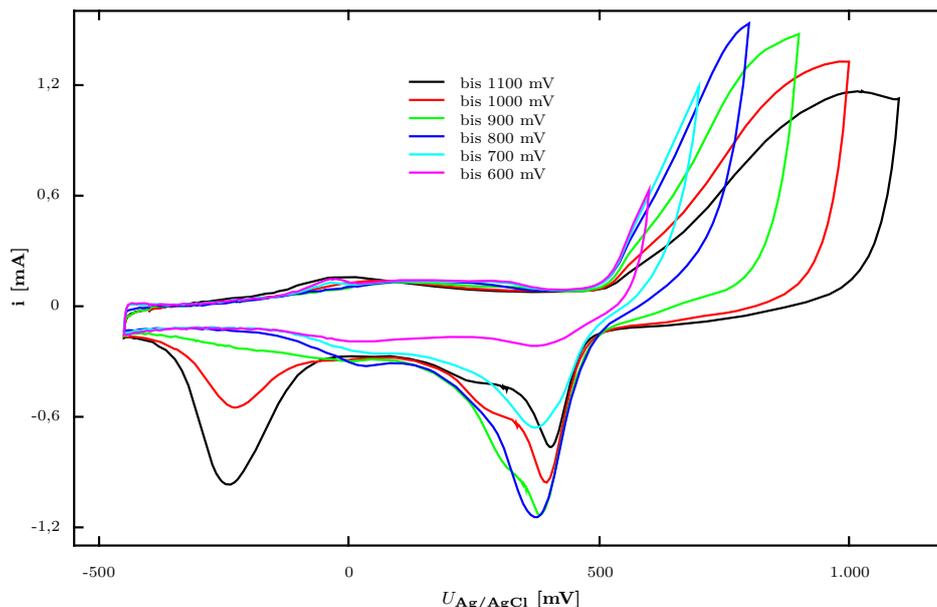


Abbildung 4.13: Abgebildet sind aufeinanderfolgende CV-Zyklen. Bei jedem Durchlauf wurde die obere Grenze des Potentials um 100 mV erhöht. Man beachte den kathodischen Peak bei niedrigem Potential welcher erst bei höheren Grenzen auftritt. Probe: npPt3, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KCl, $L_0 = 290$ μ m

Das CV in Abbildung 4.12 lässt einen breiten Doppelschicht-Bereich in anodischer Scanrichtung vermuten. Ein CV in diesem Bereich, welches in Abbildung 4.14 dargestellt ist, zeigt jedoch, dass es sich um keine reine Doppelschicht-Beladung handelt, da sowohl ein anodischer als auch kathodischer Peak auftreten.

4.4.2 Perchlorsäure

In der Grafik A der Abbildung 4.15 ist ein CV von nanoporösem Platin in 0,1 mol/l HClO_4 abgebildet. Bei Messungen in diesem Elektrolyten verschmieren die Peaks stärker als in den anderen hier verwendeten Elektrolyten bei gleicher Scanrate.

Das Verhalten der Längenänderung ist ähnlich dem in KOH, mit einer vergleichbaren Amplitude von circa 0,35%. Die Längenänderung bildet auch hier im Sauerstoffbereich (Abbildung 4.15 C) eine deutliche Hysterese aus. Die Verwendung von HClO_4 als Elektrolyt liefert in Bezug auf das Aktuatorverhalten keine maßgebliche Verbesserung. Deshalb und da die elektrochemischen Abläufe in KOH in der Literatur besser dokumentiert sind, wurden mit Perchlorsäure keine weiterführenden Experimente durchgeführt.

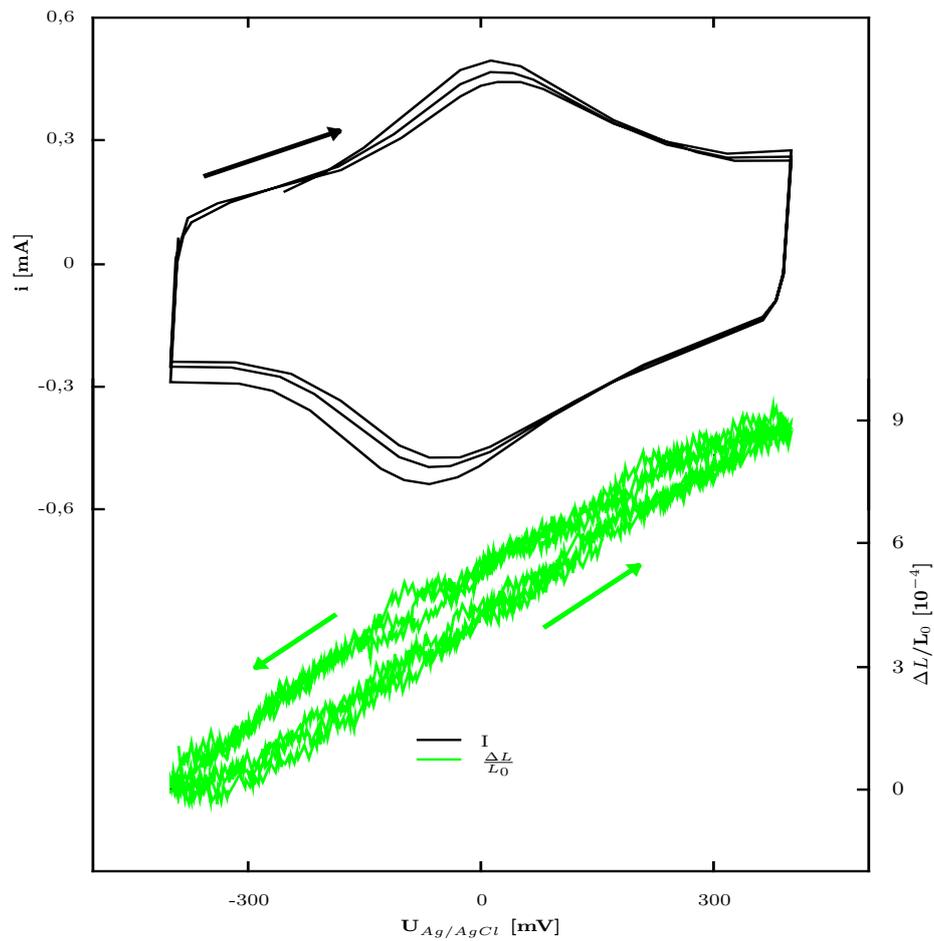


Abbildung 4.14: CV (schwarze Kurve) mit Längenänderung (grüne Kurve) zwischen $U_{Ag/AgCl}$ -400 mV und +400 mV in KCl. Deutlich erkennbar ist ein auftretender Ad- und Desorptionspeak. Die Umlaufrichtung ist mit Pfeilen gekennzeichnet. Probe: npPt4, $scr = 0,1$ mV/s, 1 mol/l KCl, $L_0 = 310$ μm

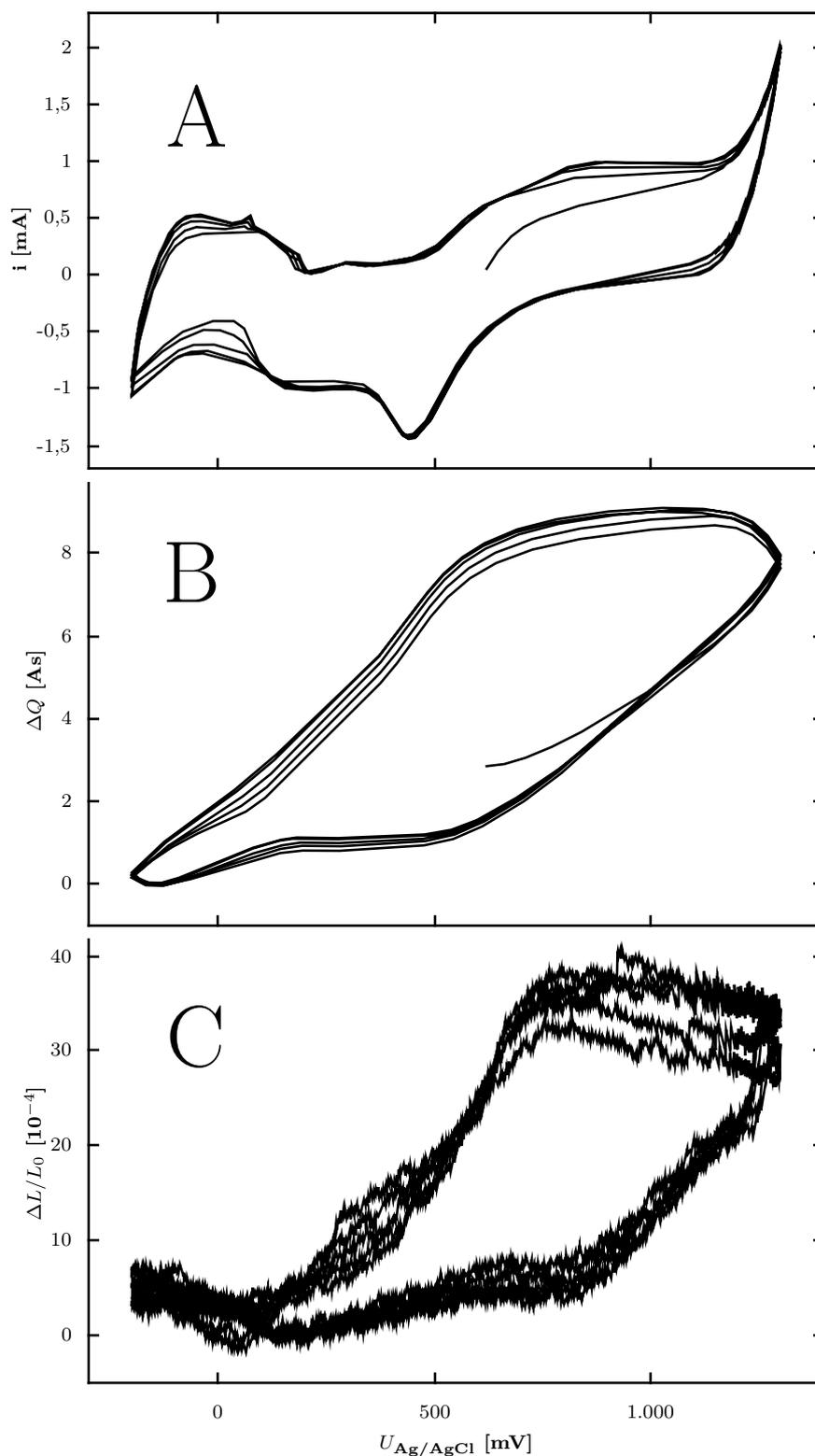


Abbildung 4.15: Fünf aufeinanderfolgende Zyklen, welche zwischen $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ -200 mV und 1100 mV in HClO_4 (0,1 mol/l) aufgenommen wurden. Probe: npPt5, $scr = 0,1$ mV/s, $L_0 = 115 \mu\text{m}$

5 Diskussion

Die Diskussion der bereits vorgestellten Ergebnisse wird in mehrere Bereiche aufgeteilt. Im ersten Kapitel 5.1 wird der Reduzierungs-Vorgang durchleuchtet. In Kapitel 5.2 werden die Ergebnisse der Messungen reduzierter Proben, welche in KOH durchgeführt wurden, besprochen. Dabei wird streng getrennt nach den chemischen Regime vorgegangen. Auf Grund der besonderen Stellung und dessen inhaltlicher Komplexität wird das Primäroxid in dem eigenen Kapitel 5.3 behandelt. Abschließend, in Kapitel 5.4, wird kurz vergleichend auf die Messungen in anderen Elektrolyten eingegangen.

Im Themenbereich des Aktuatorverhaltens von nanoporösen Metallen wurden bereits einige wichtige Arbeiten veröffentlicht. Dabei lassen sich die hier gewonnenen Daten zur elektrochemischen Beladung besonders gut mit denen von Viswanath et al.³² und Weissmüller et al.⁶ vergleichen, welche verpresstes Platinpulver verwendeten. Mechanisch zeigen die in dieser Arbeit hergestellten nanoporösen Proben große Ähnlichkeit mit den durch Dealloying hergestellten Proben von Jin et al.^{11,37}.

Ein Überblick dieser Aktuator-Materialien, ist gemeinsam mit den Ergebnissen dieser Arbeit in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Tabelle ist in vier Bereiche unterteilt, welche den unterschiedlichen chemischen bzw. physikalischen Vorgängen zuzuordnen sind, um den Vergleich einzelner Werte zu vereinfachen. Es sei erwähnt, dass Versuche, welche mit NaF Lösungen als Elektrolyt durchgeführt wurden, nicht direkt mit den Ergebnissen dieser Arbeit vergleichbar sind. Daher wurden diese in Tabelle 5.1 durch ein Symbol (*) markiert. Über die transportierte Ladung (wie im Grundlagen-Kapitel 2.3 beschrieben) lassen sich die Stress-Charge Koeffizienten berechnen. Der direkte Vergleich ist insofern möglich, da nicht die absolute Länge sondern nur die relative Längenänderung in die Berechnung einfließt. Die in den Koeffizienten eingehenden Größen wie Ladungstransfer und Masse werden direkt gemessen, wohingegen die Längenänderung auf eine ursprüngliche Länge L_0 bezogen werden muss.

Tabelle 5.1: Aktuatorverhalten nanoporöser Materialien: Werte aus Literatur und dieser Arbeit $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\max}$... maximale, reversible Längenänderung ζ ... Stress-Charge Koeffizient berechnet nach Gleichung 2.4 ξ ... Sensitivität; berechnet nach Gleichung 5.1

cnp... compacted nanopowder

np... nanoporös

Probe	Quelle	Jahr	$(\frac{\Delta L}{L_0})_{\max}$ [%]	ζ [V]	ξ [$10^{-9} \frac{\text{kg}}{\text{As}}$]
Doppelschicht-Beladung					
cnpPt*	Viswanath et al. ³²	2008	0,022	-1,06	19,8
cnpPt	Weissmüller et al. ⁶	2003	0,004 [†]		
npAu	Jin et al. ³⁷	2008	0,0046	-1,7	36,2
npPt 5	diese Arbeit		0,019	-1,22	46,6
Spezifische Wasserstoff Adsorption/Desorption					
cnpPt*	Viswanath et al. ³²	2008	-0,073	1,51	-21,0
npPt 5	diese Arbeit		-0,1	1,186/0,278	-13,4
Spezifische Sauerstoff Adsorption/Desorption					
cnpPt	Weissmüller et al. ⁶	2003	0,14	-0,69 [‡]	11,2
cnpPt*	Viswanath et al. ³²	2008	0,141	-0,90	15,4
np(AuPt)	Jin et al. ¹¹	2010	0,35	(Pt)= -1,13 (Au)= -0,28	
npPt 4	diese Arbeit		0,45	-0,34/-1,20	14,5
Kapazitive Beladung der oxidierten Oberfläche					
npAu*					
Primäroxid	Jin et al. ³⁷	2008	-0,24	4,7	-52,8
np(AuPt)*					
Primäroxid	Jin et al. ¹¹	2010	-1,3	7,9	
npPt 5					
Primäroxid	diese Arbeit		-0,23	6,64	-125,5
cnpPt*					
oxidiert	Viswanath et al. ³²	2008	-0,020	1,6	-26,4
npPt 5					
re-oxidiert	diese Arbeit		-0,035	1,77	-35,1

*Ergebnisse wurden mit NaF als Elektrolyt erzielt

[†]aus der Grafik der Publikation ermittelt[‡]aus den Daten der Publikation errechnet

Möchte man unterschiedliche Materialien miteinander vergleichen, erscheint es im Laufe der Diskussion sinnvoll, für diese Arbeit eine weitere Größe, die sogenannte Sensitivität

$$\xi = \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\max} \left(\frac{m_{\text{Probe}}}{\Delta Q} \right) \quad (5.1)$$

zu definieren. Diese gibt die relative Längenänderung bezogen auf die aufgebrachte massenspezifische Ladung an. In Formel 5.1 bezeichnet $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\max}$ die maximale Längenänderung über einen chemischen Bereich, m_{Probe} die Masse der Probe und ΔQ die transportierte Ladungsmenge. Die Einheit ist [kg/As].

5.1 Reduktionsprozess

Beim Reduktionsvorgang werden die Oxide an der Oberfläche entfernt. Erst nachdem dieser Schritt durchgeführt wurde, kann ein metallisches Verhalten der Probe beobachtet werden.

Ein für unsere Proben typischer Reduktionsprozess ist in Abbildung 4.8 abgebildet. Ein Merkmal dieses Prozesses ist der große Sauerstoff-Desorptionspeak. Es sei angemerkt, dass damit eine irreversible Längenänderungen von $\approx 12\%$ (am Beispiel der Probe npPt8) verbunden ist, welche in der Grafik nicht abgebildet wird.

Aus dem aufgezeichneten Ladungsfluss kann eine grobe Abschätzung über die an die Probe gebundene Menge an Sauerstoff getroffen werden. Der Ladungsfluss des Reduktionspeaks liefert ein Verhältnis von etwa 1,7 Sauerstoffatomen pro Platinatom (für die npPt8 Probe).

Bei einer genauen Betrachtung des großen Desorptionspeaks (grüne Kurve) in Abbildung 4.8 erkennt man, dass der Reduktionspeak eine Sattelstelle aufweist. In der Literatur wurde keine vergleichbare Kurve für npPt oder Pt gefunden. Kinetische Einschränkungen erscheinen wegen der langsamen Scanrate von 0,1 mV/s als eine Möglichkeit. Eine weitere Möglichkeit für die Erklärung dieser Sattelstelle, wäre die Überlagerung mehrerer Prozesse. Dabei wäre der erste Zyklus (besagte grüne Kurve in Abb. 4.8) das Resultat zweier oder mehrerer Peaks und damit mehrerer beteiligter Spezies.

Man könnte die Reduktion von Platinmonoxid, Platindioxid oder eine Kombination aus ähnlichen Verbindungen vermuten, welche sich im Verlauf des Scans erst später von der

Probenoberfläche lösen. Setzt man das angelegte Potential und die Bindungsenergie von PtO_2 und PtO miteinander in Verbindung (vergleiche Ref. 33,39), wird klar, dass höherwertige Komplexe der Platin-Sauerstoffverbindungen stärker gebunden sind. Dies würde nahelegen, dass das Maximum dieser Kurve der Reduktion von PtO und der Sattelpunkt der Reduktion von PtO_2 entsprechen. Die Reduktion der OH-Adsorbate wird dabei von diesem Kurvenverlauf überlagert. In den folgenden Zyklen (selbige Abbildung, schwarze Kurven) werden (scanratenbedingt) nicht mehr genug PtO bzw. PtO_2 Verbindungen gebildet und man erkennt nur mehr Ad-Desorption von Hydroxiden. Aus einer neueren Arbeit von Favaro et al.³³ ist bekannt, dass PtO_2 Verbindungen bei ausreichend hohen Potentialen zeitgleich mit PtO und PtO_{abs} auftreten können. Der Bildung von PtO_2 geht die Adsorption von OH und eine darauf folgende Entstehung von PtO voraus. Diese Reaktionen benötigen Zeit, weshalb dieser Peak bei den CV-Zyklen bei bereits reduzierten Proben, mit vergleichsweise kurzen Verweildauern bei hohen Potentialen, nicht auftritt. Der hier dokumentierte Sattelpunkt wiederum tritt auch nur bei Proben auf, wenn diese länger im Oxidbereich gehalten wurde.

Bei der Reduktion des Primäroxids an durch Dealloying hergestellten Proben finden sich Literaturergebnisse. Der um einiges größere Sauerstoff-Desorptionspeak und die zeitgleiche markante irreversible Volumenkontraktion der Probe wurde ebenso bei nanoporösem Gold³⁷ und nanoporösem Gold-Platin Legierungen¹¹ beobachtet.

Bei np(AuPt) konnte während des Reduktionsprozesses eine irreversible Längenabnahme um 6 % festgestellt werden¹¹. Dieser Wert ist circa halb so groß wie der in dieser Arbeit gefundene.

Es ist hinlänglich bekannt, dass während des Reduktionsprozesses eine Vergrößerung der Ligamente auftritt^{11,37,40}. Während sich die Ligamente bei npAu stark auf über 20 nm vergrößern⁴⁰, wird np(AuPt) durch das hochschmelzende Platin stabilisiert und weist deutlich feinere Ligamente mit einem Durchmesser von circa 5 nm auf¹¹. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von reinem nanoporösem Platin überein, welcher bei etwa 4 nm liegt².

Wie stark die Vergrößerung ausgeprägt ist, hängt direkt mit dem Schmelzpunkt der jeweiligen Materialien zusammen. Es ist bekannt, dass auch der gebundene Sauerstoff des Primäroxides die Oberfläche stabilisiert⁴¹. Als Folge der Reduktion kann Oberflächendiffusion und damit eine verbundene Vergrößerung stattfinden. Da Gold einen tieferen Schmelzpunkt als Platin besitzt, ist die Beweglichkeit von Goldatomen höher. Die Oberfläche der Proben aus np(AuPt) verhalten sich anders. Der Schmelzpunkt von Gold spielt eine untergeordnete Rolle, dennoch findet eine größere Umordnung statt als

bei reinen Platinproben, woraus auch eine stärkere Änderung des freien Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche resultiert.

Auch wenn npPt und np(AuPt) nach erfolgter Reduzierung vergleichbare Ligamentgrößen aufweisen, können diese vor dem Stripping-Prozess unterschiedlich gewesen sein und zu einer unterschiedlich großen Vergrößerung geführt haben.

5.2 Reduzierte Proben

Im Kapitel 3.3 wurde bereits das CV von nanoporösem Platin beschrieben und in drei unterschiedliche chemische Bereiche unterteilt. In den folgenden Absätzen wird nach einer kurzen Diskussion des gesamten CVs von npPt, die Längenänderung in diesen einzelnen chemischen Bereiche getrennt voneinander behandelt.

5.2.1 Gesamter CV-Bereich

Wie in Abbildung 4.1 dokumentiert, wurden im Wasserstoff-Bereich Längenänderungen $\Delta L/L_0$ von $\approx 0,1$ % (für npPt5) beobachtet. Im Sauerstoff-Bereich zeigt die Längenänderungen ein Hystereseverhalten und erreicht eine Amplitude von über 0,45 % (für npPt4).

In Abbildung 4.3 wurde die Kurve des Aktuationsverhaltens abschnittsweise durch mehrere Steigungen angenähert. In den folgenden Kapiteln werden diese eingezeichneten Ausgleichsgeraden den jeweiligen chemischen Bereichen zugeordnet und genauer besprochen.

Dabei sei angemerkt, dass sich bei ähnlicher Literatur für npPt keine zwei Steigungen finden lassen. Die hier vorgestellte Interpretation und Diskussion der Daten soll als Arbeitshypothese verstanden werden.

Die maximalen Längenänderungen wurden für npPt im Sauerstoff-Bereich gemessen (vergleiche Abbildung 4.6 und Tabelle 5.1). Das deckt sich mit den Ergebnissen aus der Literatur für verpresstes Platin-Black-Pulver⁶ und durch Dealloying hergestellte nanoporöse Gold³⁷ bzw. Gold-Platin Legierungen¹¹. Auch die Größenordnung der Änderungen von einigen Zehntel-Prozent stimmen mit Literaturwerten überein.

Literaturdaten zur spezifischen Ad- und Desorption von Wasserstoff bei durch Dealloying hergestellten Materialien liegen nur für nanoporöses Palladium vor⁴²⁻⁴⁶, da Gold

keinen Wasserstoffbereich aufweist. Ausführliche Dokumentationen zu vergleichbaren Messungen mit Platin wurden nicht gefunden. Da nanoporöses Palladium Wasserstoff nicht nur adsorbiert, sondern auch wasserstoffabsorbierende Eigenschaften besitzt, ist ein direkter Vergleich nicht möglich.

Es existieren Literaturdaten zu Messungen, die mit Natriumfluorid (NaF) als Elektrolyt durchgeführt wurden. Diese müssen jedoch gesondert betrachtet werden, da NaF verglichen mit KOH ein schwächer adsorbierender Elektrolyt ist. Dadurch verläuft vor allem die Wasserstoff Ad-/Desorption in NaF und KOH verschieden ausgeprägt ab. Durch das unterschiedliche chemische Verhalten wird auch ein anderer Surface-Stress erwartet. In Tabelle 5.1 wurden die Werte entsprechend gekennzeichnet. Beispielsweise resultiert aus Messungen von cnpPt in NaF eine deutlich größere Längenänderung im Wasserstoffbereich³².

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die angegebenen relativen Längenänderungen sehr stark von der Bezugslänge L_0 abhängen. Je nachdem, wie dieser Ausgangswert L_0 bestimmt wird, kann man sehr unterschiedliche relative Längenänderungen berechnen. Dies soll im folgenden Beispiel anhand der Probe npPt5 veranschaulicht werden. Nimmt man zur Bestimmung von L_0 eine Längenabnahme von 30% während des Dealloyingprozesses an⁴⁷ und berücksichtigt man weiter eine zusätzliche irreversible Dickenreduktion beim Reduktionsprozesses ($\Delta L \approx -16 \mu\text{m}$) ergäbe sich eine korrigierte Dicke des Plättchens $L_{0,\text{korr}}$ von $\approx 65 \mu\text{m}$ (anstatt der gemessenen Dicke $L_0 = 120 \mu\text{m}$ des Plättchens beim Einbau ins Dilatometer). Bezogen auf $65 \mu\text{m}$ würde die Längenänderungen im Sauerstoffbereich 0,53 % statt 0,33 % betragen. In dieser Arbeit wurde immer auf die Ausgangslänge vor dem Dealloying-Prozess referenziert um etwaige Verfälschungen durch einen Langzeitdrift oder anderer Einflüsse auszuschließen und eine konservative Abschätzung zu gewährleisten.

5.2.2 Doppelschicht-Bereich

Der durch niedrige Ströme charakterisierte Bereich bei Potentialen von etwa -540 mV bis -440 mV wird als Doppelschichtbereich bezeichnet. Dieser ist in Abbildung 3.2 durch ein grünes Kästchen markiert. Die Untersuchung des Doppelschichtbereiches stellt sich als schwierig heraus. Aufgrund des kleinen Spannungsfensters und der rein kapazitiven Beladung (ohne beginnende Sauerstoff- oder Wasserstoffadsorption), ist der Ladungsfluss und damit auch die Längenänderung klein. An dieser Stelle sei auf den Abschnitt 2.3 und die Abbildung 2.5 im Grundlagenkapitel hingewiesen, wo dieser nicht triviale Zusammenhang der ladungsinduzierten Längenänderung für metallische

Oberflächen ausführlich beschrieben wird. Wie in Abbildung 4.4 gezeigt, sind jedoch trotz des stark rauschendem Signals eindeutige Trends erkennbar.

Wie aus Tabelle 5.1 zu erkennen ist, werden in dieser Arbeit Längenänderungen von $\Delta L/L_0 \approx 0,019 \%$ sowie einen Stress-Charge Koeffizienten von $\zeta = 1,33 \text{ V}$ im Doppelschicht-Bereich erreicht.

In der Literatur konnten vergleichbare Ergebnisse für Proben aus Pt-Pulver und npAu (gemessen in H_2SO_4) gefunden werden. Zum Beispiel für den Doppelschichtbereich einer gepressten nanoporösen Pt-Pulver-Probe. Die Amplitude der Längenänderung beträgt $\Delta L/L_0 = 0,004 \%$ ⁶. Durch Dealloying hergestellte Proben aus npAu zeigen eine ähnlich große Längenänderung von $\Delta L/L_0 = 0,0046 \%$ gleichen Vorzeichens³⁷.

Bei Doppelschichtbeladung in NaF-Lösung werden für cnpPt Längenänderungen bis zu $\Delta L/L_0 = 0,022 \%$ berichtet³². Die Vergleichbarkeit mit der Längenänderung in anderen stärker adsorbierenden Lösungen (beispielsweise KOH) ist jedoch problematisch. In NaF erstreckt sich das Doppelschicht-Regime über einen weit größeren Potentialbereich was auch einen deutlich höheren Ladungstransfer ermöglicht. Durch diese sehr verschiedenen Beladungscharakteristiken ergeben sich starke Abweichungen im Verhalten der Längenänderung.

Die Abweichung von cnpPt und npAu zu unseren Ergebnissen kann neben der Wahl des Elektrolyten noch weitere Ursachen haben. Man kann eine starke Materialabhängigkeit vermuten. Einerseits nimmt die Herstellung (Dealloying oder verpresstes Platin-Pulver) der nanoporösen Struktur einen starken Einfluss auf die Längenänderung. Andererseits muss auch grundsätzlich zwischen den unterschiedlichen Elementen (hier Gold und Platin) unterschieden werden.

Bei den durch Dealloying hergestellten Proben sind die Ligamente fest miteinander verbunden. Bei den aus Platin-Black-Pulver hergestellten Proben, sind die einzelnen Partikel miteinander „verpresst“ worden, was unter Umständen eine leichtere Deformation des Pt-Gerüsts entlang der Partialgrenzflächen im Vergleich zu npPt mit Ligamentstegen während der Aktuierung begünstigt. Daraus könnte die größere makroskopische Längenänderung für die Proben mit fest verbundenen Ligamenten resultieren. Die Materialkonstante ξ ist für durch Dealloying hergestelltes npAu und npPt ähnlich groß, trotz unterschiedlicher Längenänderung. Dieser Unterschied ergibt sich daher vermutlich durch die größere spezifische Oberfläche von npPt und den dadurch größeren Ladungstransfer.

Da das edlere Element beim Dealloyingprozess die Grundlage für die Eigenschaften der porösen Struktur bildet, sollte neben dem Herstellungsprozess auch ein Augenmerk auf das Probenmaterial gelegt werden. Während das Platin-Black-Pulver eine hohe Reinheit an Platin aufweist, wird bei den durch Dealloying hergestellten Proben immer ein gewisser Restgehalt der Ausgangslegierung im Inneren der Ligamente vorhanden sein.

5.2.3 Wasserstoff-Bereich

Im elektrochemischen Wasserstoffbereich (blau markiert im CV in Abbildung 3.2) expandiert die Probe hysteresefrei bei Wasserstoffadsorption (siehe Abbildung 4.1). Diese Längenänderung ist auch eindeutig in der Auftragung über die Ladung zu erkennen (Abbildung 4.3), welche zwei unterschiedliche Steigungen (rot und grün) aufweist. Dies wird am Ende des Kapitels besprochen.

In der Literatur finden sich in vergleichbaren Elektrolyten in Bezug auf das Aktuatorverhalten keine und in Bezug auf die Elektrochemie nur vereinzelt Ergebnisse für Platin zum Wasserstoff-Bereich. Untersucht wurde vor allem Palladium, welches bekannterweise Wasserstoff im Festkörper speichern kann⁴⁸. Ein vergleichbarer Effekt ist für Platin nicht dokumentiert. Wie bereits erwähnt, existiert für Gold keinen Bereich in welchem Wasserstoff adsorbiert wird.

Für nanoporöses $\text{Au}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}$ finden Jin et al.¹¹ eine Längenzunahme unter Wasserstoffadsorption, wenngleich die Änderung[§] ($\Delta L/L_0|_{\text{H-Ads.}} \approx 0,05\%$) auch geringer als bei der Sauerstoffadsorption ($\Delta L/L_0|_{\text{O-Ads.}} \approx 0,36\%$) ausfällt. Möglicherweise wurde ihr daher keine besondere Beachtung in der genannten Veröffentlichung geschenkt. Die Tendenz der Längenänderung lässt sich aber gut erkennen und ist mit den Ergebnissen dieser Arbeit im Einklang.

Durch die Verwendung von 0,7 mol/l NaF als Elektrolyt, konnte das Spannungsfenster des CVs für nanoporöse Platin-Black Pellets auf $\Delta U = 2,15\text{ V}$ gesteigert werden. Daraus resultiert auch ein größerer Wasserstoff-Bereich mit ähnlichen Amplitude der Längenänderung im H- und O-Bereich³². Im Gegensatz zu den npPt-Proben dieser Arbeit wird bei Viswanath et al.³² im selben chemischen Regime eine Hysterese beobachtet. Der Wert ξ für cnpPt im H-Bereich beträgt $\xi = 21,0 \cdot 10^{-9}\text{ kg/As}$, der

§ Die Längenänderungen von $\Delta L/L_0|_{\text{H-Ads.}}$ und $\Delta L/L_0|_{\text{O-Ads.}}$ wurden aus einem Diagramm abgeschätzt.

Stress-Charge Koeffizient liegt bei $\zeta = 1,51$ V. Damit liegen diese Werte etwas höher als bei den npPt Proben dieser Arbeit (vergleiche Tabelle 5.1).

Die hier gefundene Längenänderung von $\Delta L/L_0 = 0,1$ % für npPt ist größer als jene von cnpPt ($\Delta L/L_0 = 0,073$ %) ³² und np(AuPt) ($\Delta L/L_0 = 0,05$ %) ¹¹. Durch den geringen Platingehalt der np(AuPt) Proben kann der Wasserstoff-Bereich vermutlich nicht so stark wie bei npPt ausgeprägt sein. Die negative Längenänderung ist aber dennoch eindeutig erkennbar. Die größere Längenänderung für npPt im Vergleich zu cnpPt kann möglicherweise wieder an der unterschiedlichen Herstellung liegen.

Im Folgenden wird noch die Möglichkeit der Wasserstoff-Absorption im hier untersuchten npPt besprochen. Wenngleich eine Wasserstoff-Absorption von Bulk-Platin nicht bekannt ist, wurde zur Interpretation von elektrochemischen Daten bereits die Einlagerung von Wasserstoff in den obersten Atomlagen (subsurface) für Platin vermutet ^{49,50}. Es wurden auch theoretische Untersuchungen zur H-Absorption und der Diffusion in den Bulk durchgeführt, welche diese Vermutung der H-Einlagerung in den obersten Atomlagen bestätigen ^{51,52}.

Diese Effekte treten erst bei Materialabmessungen im Nanometerbereich auf. So haben Yamauchi et al. ⁴⁴ in einer Arbeit über die Wasserstoff-Absorption in Platin-Nanopartikeln eine höhere Löslichkeit bei kleineren Partikeln (unter 10 nm) gefunden.

Eine weitere Arbeit von Hakamada et al. ⁵³ beschreibt das außergewöhnliche Verhalten von Wasserstoff Absorption und Desorption in nanoporösem Platin. Die durch Dealloying hergestellten Proben besitzen eine Ligamentgröße von circa 3 nm. Bei hochauflösenden TEM-Untersuchungen konnten nahe der Oberfläche stark unterschiedliche Gitterabstände gemessen werden, welche auf die Absorption von Wasserstoff zurückgeführt werden konnten. Bei der Bildung von PtH wird eine Kristallstruktur ähnlich derer von NaCl vermutet.

Die Ligamentgrößen unserer Proben liegen im einstelligen Nanometerbereich und damit ähnlich wie bei Hakamada et al. ⁵³ und Yamauchi et al. ⁴⁴. Das Auftreten von zwei Steigungen im Wasserstoff-Bereich bei den hier vorliegenden Messungen könnte daher von einer Wasserstoff-Absorption in das Platin-Gitter verursacht werden. Die grüne Linie in Abbildung 4.3 würde die Adsorption von Wasserstoff H^+ an der Oberfläche beschreiben. Dabei werden die Oberflächenatome mit Wasserstoffatomen besetzt. Wird das Potential weiter negativer, könnte Wasserstoff in das Platin diffundieren, was zu einer verstärkten Expansion der Probe führt (rote Linie). Zwei positive ζ -Werte im Wasserstoffbereich wurden auch schon für npPd gefunden ⁴⁸.

5.2.4 Sauerstoff-Bereich

Im elektrochemischen Sauerstoffbereich (orange markiert im CV in Abbildung 3.2) expandiert/kontrahiert die Probe bei Sauerstoffadsorption/-desorption unter Ausbildung einer Hysterese (siehe Abbildung 4.6). In den Abbildungen 4.3 und 4.7 ist das Aktuationsverhalten über die Ladung dargestellt.

In diesem chemischen Regime wurde mit $\Delta L/L_0 = 0,45\%$ die größte reversible Längenänderung dieser Arbeit (für die npPt4 Probe) gefunden. Dieser Wert übertrifft für vergleichbare chemische Bedingungen die Literaturwerte von durch Dealloying hergestellte np(AuPt) Proben als auch von zu Pellets gepresstes Platinum Black Pulver (cnpPt). Der Vergleich zu Ergebnissen aus der Literatur gestaltet sich als schwierig, da sich np(AuPt) chemisch anders verhält und cnpPt durch eine gänzlich andere Methode hergestellt wird.

In der Veröffentlichung von Jin et al.¹¹ wird eine Längenänderungen von $\Delta L/L_0 = 0,35\%$ von nanoporösen Gold-Platin Legierungen beschrieben. Im CV von np(AuPt) sind die Sauerstoff Desorptionspeaks der jeweiligen Metalle getrennt voneinander zu beobachten, wobei die Längenänderung mit den Pt-Desorptionspeaks in Zusammenhang gebracht wurde. Ebenso konnte ein größerer Stress-Charge Koeffizient bei steigendem Platingehalt (und sinkendem Goldanteil in der nanoporösen Struktur) bestimmt werden¹¹. Der Stress-Charge Koeffizient des Sauerstoffdesorptionspeaks für Platin beträgt $\zeta_{\text{np(AuPt)}} = -1,13 \text{ V}$ (Ref. 11). Dieser Wert ähnelt stark dem in dieser Arbeit erreichten Stress-Charge Koeffizient $\zeta_{\text{npPt}} = -1,20 \text{ V}$ für npPt. Auch die Längenänderungen sind für beide Materialien sehr ähnlich, was darauf hindeutet, dass beide Proben eine ähnlich hohe spezifische Oberfläche aufweisen.

In der Literatur (Weissmüller et al.⁶) wird Platinum Black Pulver im selben Elektrolyten (1 mol/l KOH) untersucht. Die Amplitude $\Delta L/L_0$ von circa 0,14 % ist etwa um den Faktor drei kleiner als bei npPt ($\Delta L/L_0 = 0,45 \%$). Der etwas geringere Wert für die Sensitivität von cnpPt gegenüber npPt könnte auf die Herstellung und ein schwächeres ausgeprägtes Ansprechverhalten der Pulverproben auf den Ladungstransfer zurückzuführen sein. Aus selbigem Grund lässt sich die verschiedene Längenänderung erklären. Außerdem wurde der Wert für den Stress-Charge Koeffizienten bestimmt. Der Wert $\zeta = -0,7 \text{ V}$ für cnpPt ist deutlich kleiner als der hier für npPt gefundene Wert $\zeta = -1,20 \text{ V}$, was wiederum für die Materialabhängigkeit spricht.

Bei den Platinum Black Pulver Pellets (cnpPt) aus Viswanath et al.³² (0,7 mol/l NaF) wurde keine größere Längenänderung und ein Wert $\zeta = -0,90 \text{ V}$ erreicht (vergleiche Tabelle 5.1).

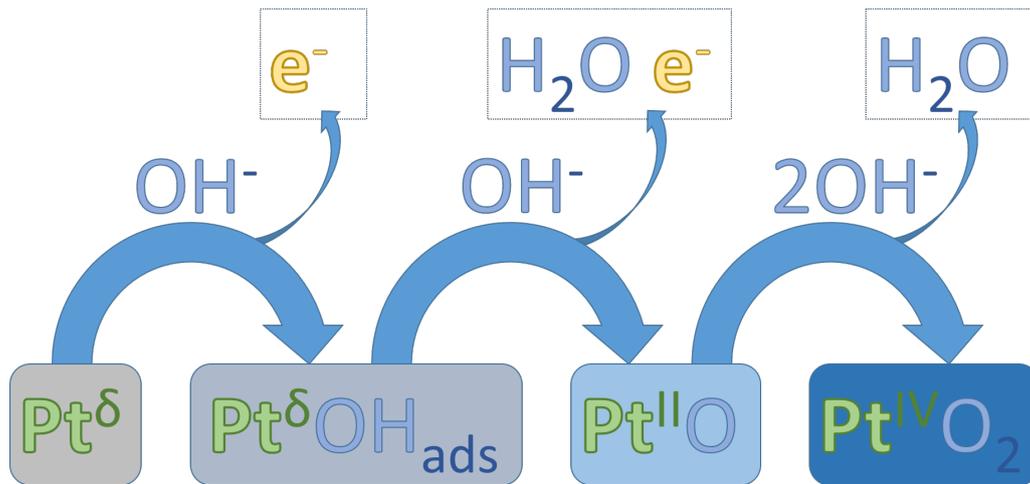


Abbildung 5.1: Katalytische Mechanismen von Sauerstoff an der Platinoberfläche. Die Grafik ist von links nach rechts zu lesen: Platinoxid entsteht auf Platinhydroxiden - die Bildung von Platindioxid setzt Platinoxid bereits voraus. Die abgebildeten Prozesse sind in Anlehnung an Favaro et al.³³ (2017) gezeichnet.

Im Folgenden wird eine mögliche Interpretation für die zwei gefundenen Steigungen in der Längenänderung (Abbildungen 4.3 und 4.7) gegeben. Der Stress-Charge Koeffizient ist im unteren Potentialbereich niedriger. Zu höheren Potentialen weist dieser einen höheren Wert auf. Die unterschiedlichen Werte könnten verschiedenen chemischen Prozessen zugeordnet werden. Der Bereich der flachen Steigung könnte die OH-Adsorption bei niedrigeren Potentialen erklären. Eine höhere Bindungsenergie bei der Oxidbildung könnte zu einem erhöhten Surface Stress und damit zu einer größeren Längenänderung führen. Die größere Steigung könnte also ein Indiz für die ansetzende Oxidbildung sein. In den Diagrammen zur Aktuation (Abbildung 4.7 und 4.3) wurden die Steigungen als lineare Prozesse angenähert. Viel realistischer ist aber ein fließender Übergang, beziehungsweise eine Überlagerung zweier Prozesse.

Um diesen Prozess zu verdeutlichen ist in Abbildung 5.1 die Bildung unterschiedlicher Platin-Sauerstoff-Verbindungen nach Favaro et al.³³ veranschaulicht. Die Grafik ist von links nach rechts zu lesen, wobei zwischen jedem Schritt die Bindungsenergie ansteigt.

Während im CV der Sauerstoff-Bereich durchlaufen wird, binden und lösen sich bei jedem Durchlauf Sauerstoffadsorbate von der Probenoberfläche. Für die Ausbildung einer Oxidschicht an der Oberfläche muss die Elektrode für eine genügend lange Zeit bei hohem Potential gehalten werden. Durch die langsame Scanrate von 0,1 mV/s, welche bei unseren Versuchen verwendet wurde, könnte aber bereits eine Oxidbildung

einsetzen. Möglicherweise ist eine vollständig und flächendeckend Oxidschicht nicht nötig, um den Surface Stress zu erhöhen.

5.3 Das Primäroxid

Im primäroxydierten Zustand zeigt sich bei der Beladung von nanoporösem Platin ein umgekehrtes Vorzeichen der Längenänderung verglichen mit den reduzierten Proben. In Abbildungen 4.9 und 4.10 ist zu erkennen, dass die Probe bei positiver Beladung an Ausdehnung abnimmt und daraus ein negatives Vorzeichen für $\Delta L/L_0$ resultiert. Für nanoporöses Platin konnten Längenänderungen von bis zu $\Delta L/L_0 = -0,23\%$ in einem Spannungsfenster von 400 mV erreicht werden. Die Sensitivität ξ erreicht mit $-125,5 \cdot 10^{-9}$ kg/As den in dieser Arbeit betragsmäßig größten Wert.

Der Effekt der Vorzeichenumkehr wird über die Abschirmung des elektrischen Feldes beschrieben. So kann das elektrische Feld auf einer reinen metallischen Oberfläche auf Grund der guten elektrischen Leitung des Metalls nur in die obersten Atomlagen eindringen. Da sich das Oberflächenoxid von Platin aber wie ein Halbleiter verhält⁵⁴, kann das elektrische Feld viel tiefer in das Material eindringen^{32,55}.

Über das angelegte Potential wird die induzierte Elektronendichte an der Oberfläche der Elektrode gesteuert. Dabei können durch Besetzung antibindender Zustände die Bindung zwischen den Pt-Gitter- und O-Atomen in den obersten Atomlagen beeinflusst werden. Der Grund für die Volumenexpansion der Probe im Primäroxid lässt sich dadurch auf die negative Beladung zurückführen. Daraus folgert auch der positive Stress-Charge Koeffizient^{2,32,55}.

Für npAu im Primäroxid wurde eine ähnliche Längenänderung von $\Delta L/L_0 = -0,24\%$ wie in den hier vorliegenden Messungen ($\Delta L/L_0 = -0,23\%$) für npPt gefunden, jedoch aber in einem größerem Spannungsfenster von 1100 mV für npAu (400 mV für npPt). Dass npAu einen geringeren Stress-Charge Koeffizient ($\zeta = 4,7$ V) als npPt ($\zeta = 6,6$ V) aufweist, könnte am unterschiedlichen Ligamentdurchmesser liegen, welcher an der bereits diskutierten Vergrößerung von Gold liegt. Dem gegenüber steht aber eine mehr als doppelt so große Sensitivität für npPt ($\xi_{\text{npPt}} = -125,5$ und $\xi_{\text{npAu}} = -52,8 \cdot 10^{-9}$ kg/As). Dadurch könnte man annehmen, dass npPt eine größere Längenänderung hervorbringen kann wie npAu, wenn der selbe Elektrolyt verwendet wird.

Der Rekord für die größte reversible Aktuation von nanoporösem Metall wurde mit npAu_{0,8}Pt_{0,2} im Primäroxid und in 0,7 mol/l NaF erreicht¹¹. Der maximale Wert von

1,3 % wurde nur für ein paar wenige Zyklen gehalten. Die Längenänderung wurde hier wegen dem bereits einsetzenden Reduktions-Vorgang, von einem allgemeinen Drift überlagert.

Durch die Verwendung von NaF kann für $\text{npAu}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}$ ein größeres Spannungsfenster im Primäroxid-Bereich genutzt werden. Dabei kann eine größere Ladungsmenge als in KOH ausgetauscht werden, weshalb auch eine größere Längenänderung erreicht wird.

Die große Längenänderung in der Arbeit von Jin et al.¹¹ liegt an der extrem feinen und stabilen Porenstruktur mit Ligamentdurchmessern von wenigen Nanometer. Ein Wert für die Sensitivität konnte aus den in Referenz 11 gegebenen Daten für $\text{np}(\text{AuPt})$ nicht errechnet werden. Jedoch lässt sich aus einem Diagramm im Bereich der größten Steigung die Längenänderung für den gleichen Bereich $\Delta U = 0,4 \text{ V}$ ein $\Delta L/L_0 \approx -0,28 \%$ abschätzen. Dieser liegt geringfügig höher als der in dieser Arbeit ermittelte Wert ($\Delta L/L_0 = -0,23 \%$). Durch quasi gleich feine Ligamente, wie sie bei den hier verwendeten npPt vermutet werden, kann davon ausgegangen werden, dass nanoporöses Platin in einem vergleichbaren Elektrolyten eine ähnlich große Längenänderung erreichen könnte.

Ein weiterer Grund für die außerordentliche Längenänderung von $\text{np}(\text{AuPt})$ könnte in der Bindungsenergien von Goldoxid liegen. Diese ist höher als bei Platinoxiden⁵⁶. Durch die höhere Bindungsenergie bleibt die Oxidschicht über ein größeres Spannungsfenster hinweg stabil auf der Oberfläche, was einen größeren Ladungstransfer und somit auch eine stärkere Variation des Surface Stress erlaubt.

Reoxidierungsprozess

Eine besondere Eigenschaft des hier untersuchten npPt ist, dass sich das für das Primäroxid charakteristische Verhalten wieder herstellen lässt, was in der Literatur für npAu nicht möglich war³⁷. Dies wird durch eine starke Oxidation der Probenoberfläche erreicht. In Abbildung 4.11 ist ein CV einer reoxidierten Probe zu finden. Nach dieser Behandlung zeigt zuvor reduziertes (metallisches) npPt wieder einen für das Primäroxid charakteristischen positiven Koeffizienten ζ . Mit nanoporösen Platin Proben konnten in diesem Zustand reversible Längenänderungen von bis zu $\Delta L/L_0 = -0,035 \%$ erreicht werden.

Der offensichtliche Unterschied zwischen npPt und npAu ist insofern interessant, da sich damit Rückschlüsse auf den Reduzierungsvorgang ziehen lassen. npAu besitzt

wie npPt vor dem Stripping-Prozess eine ähnlich hohe spezifische Oberfläche und Ligamentdurchmesser von circa 2 nm³⁷. Beim Stripping-Prozess wird jedoch ein instantanes Vergrößern der Proben beschrieben, welches bei Gold wegen des niedrigen Schmelzpunktes viel stärker ausgeprägt ist als bei Platin.

Darüber hinaus ist eine Oxidation von Goldoberflächen bei Raumtemperatur kaum möglich^{37,56}. Die Kombination aus den vergrößerten Ligamenten und einer allgemein schlecht zu oxidierenden Oberfläche liefert wohl zu wenig Oxid an der Oberfläche, um eine messbare Längenänderung in npAu zu erhalten.

In der Literatur wurde eine reversible Vorzeichenumkehr nur mit cnpPt erreicht. Da bei der Herstellung dieser Proben kein Dealloying notwendig ist, entsteht auch kein Primäroxid. Jedoch konnte Viswanath et al.³² durch intensives Zyklieren im Oxidbereich eine 1,5 Monolagen dicke Oxidschicht herstellen. Die erreichte Längenänderung von $\Delta L/L_0 = -0,020$ % ist etwas geringer als bei npPt ($\Delta L/L_0 = -0,035$ %).

Das verwendete Spannungsfenster ist bei cnpPt jedoch mehr als doppelt so groß ($\Delta U = 0,9$ V). Die Sensitivität liegt für cnpPt bei $\xi_{cnpPt} = -26,4$ und für npPt bei $\xi_{npPt} = -35,1 \cdot 10^{-9}$ kg/As. Der Unterschied liegt vermutlich wieder an der Herstellungsmethode. Bei einem gleich großen Spannungsfenster für beide Materialien, könnte man wieder eine größere Längenänderung für npPt erwarten.

Berechnet man die Ladung über die Adsorption, welche beim Reoxidieren transportiert wurde, so ergibt sich für npPt ein Verhältnis von 0,6 e⁻ pro Platinatom. Wie im Grundlagenkapitel beschrieben, kann dadurch auf eine Bildung von PtO Verbindungen geschlossen werden³⁴. Da dieses Verhältnis auf alle in der Probe vorhandenen Platinatome und nicht nur auf die Oberflächenatome bezogen wird, kann man von mindestens einer Oxid Monolage an der Oberfläche ausgehen.

5.4 Andere Elektrolyte

Im Zuge dieser Arbeit wurde neben Kaliumhydroxid (KOH) mit zwei weiteren Elektrolyten, wässrige Lösungen aus Kaliumchlorid (KCl) oder verdünnter Perchlorsäure (HClO₄), experimentiert. Bei der Verwendung dieser Elektrolyte erhofften wir uns einerseits eine Verbreiterung der Spannungsfenster und andererseits eine größere Längenänderung.

Kaliumchlorid

Die Messungen von npPt in KCl liefern im Vergleich zu KOH einige unterschiedliche Ergebnisse. In Abbildung 4.12 A ist das CV abgebildet. Die gezeigte Längenänderung von weit über $\Delta L/L_0 \approx 5\%$ ist auffallend hoch, jedoch wurde dieser Wert leider nicht reversibel erreicht, was auf Degradation oder Gasbildung schließen lässt.

Die zugehörige Längenänderung (Abb. 4.12 Grafik C) so erkennt man eine starke Degradation der Probe beim ersten kathodischen Peak des CVs. Ein weiteres Indiz für die Degradation der Probe ist in Abbildung 4.13 zu finden. Man erkennt sehr gut, dass ab einem Potential von $U_{\max} = 800$ mV der anodische Peak schrumpft, was auf eine Verringerung der chemisch aktiven Oberfläche hinweist. Auch konnte das Probenmaterial nach dem Versuch nur noch in Bruchstücken aus dem Messaufbau geborgen werden.

In Abbildung 4.13 kann man erkennen, dass bei den zwei Kurven mit den höchsten Umkehrpotentialen, ein weiterer kathodischer Peak bei niedrigerem Potential entsteht. Dieser zweite Peak könnte auf die Bildung eines höherwertigen Komplexes hindeuten, welcher sich erst bei hohen anodischen Potentialen bildet und bei niedrigen kathodischen Potentialen wieder auflösen kann.

Im Bereich zwischen -400 mV und $+400$ mV (siehe Abbildung 4.12), wurde ein breiter Doppelschichtbereich vermutet. Bei genauerer Betrachtung (siehe Abbildung 4.14), erkennt man jedoch deutlich einen Ad- und Desorptionspeak mit reversiblen Verhalten³⁵ in diesem Spannungsbereich. Dabei wird eine Längenänderung $\Delta L/L_0 = 0,09\%$ erreicht. Da es sich hier nicht um die Beladung einer reinen metallischen Oberfläche handelt, kann man die Längenänderung des Doppelschichtbereichs von KOH nicht mit dieser in Beziehung setzen.

Perchlorsäure

In Abbildung 4.15 A-C ist ein CV mit der zugehörigen Längenänderung und dem zugehörigen Ladungsverlauf aufgetragen. Bei der Interpretation des CVs fallen einige Ähnlichkeiten zu den Messungen in KOH auf. In der Literatur finden sich Erklärungen zu einem sehr ausgeprägten Wasserstoff-Bereich, welcher stark von den Kristallflächen der Oberfläche abhängt⁵⁷. In einer anderen Arbeit wird die Abhängigkeit der Sauerstoff-Reduktion von den geometrischen Begebenheiten der Oberfläche beschrieben⁵⁸. Die Form der CV-Kurven aus der Literatur stimmen aber nur in Ansätzen mit unseren

Messungen überein, was eine elektrochemische Interpretation der Daten erschwert. Die Unterschiede zu Angaben aus der Literatur könnten an der starken Verdünnung des Elektrolyten und auch an kinetischen Effekten im Dilatometer liegen.

Darüber hinaus wurde in Bereichen mit schwachen Strömen der Kontakt zur Probe wiederholt verloren. Die erzielte reversible Längenänderung von $\Delta L/L_0 = 0,35 \%$ ist sehr ähnlich zu derjenigen in KOH ($\Delta L/L_0 = 0,45 \%$). Auf Grund der besser bekannten Vorgänge und günstigeren experimentellen Bedingungen in KOH bei gleicher Längenänderung, wurden keine weiteren Experimente in Perchlorsäure durchgeführt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurde die durch elektrochemische Beladung induzierte Längenänderung von nanoporösem Platin untersucht. Dabei wurde die Längenänderung dilatometrisch unter in situ Beladung der Probe gemessen. Die Herstellung der nanoporösen Proben wurde durch einen spannungsunterstützten Dealloying-Prozess realisiert. Auf Grund dieses Prozesses befanden sich die Platinproben in einem stark oxidiertem Zustand, welcher als Primäroxid bezeichnet wird. Es wurden sowohl Untersuchungen der Proben im reduzierten (metallischen) und im unreduzierten (mit Oxidschicht) Zustand durchgeführt.

Reduzierte Proben Bei den reduzierten Proben konnten maximale Längenänderungen von bis zu $\Delta L/L_0 = 0,45 \%$ erreicht werden. Diese Längenänderung wurde im **Sauerstoffbereich** von npPt gefunden. Die Kurve der Längenänderung bildet hier über die Spannung eine deutlich erkennbare Hysterese aus.

Doppelschichtbereich Bei den Untersuchungen der einzelnen chemischen Bereiche, wurde in der Doppelschicht ein $L/L_0 = 0,019 \%$ gemessen. Die Sensitivität beträgt $\xi_{npPt} = 46,6 \cdot 10^{-9} \text{ kg/As}$.

Wasserstoffbereich Im Wasserstoffbereich konnte für npPt eine Längenänderung von $\Delta L/L_0 = 0,1 \%$ erreicht werden. Dieser Bereich wurde bisher kaum untersucht.

Primäroxid Das Primäroxid führt zu einer atypischen Längenänderung der Probe, die sich im Vergleich zu den reduzierten Proben im Vorzeichen unterscheidet. Diese Vorzeichenumkehr der Längenänderung wurde auch für andere nanoporöse Metalle gefunden. Die kapazitive Beladung des Primäroxides führte zu einer Längenänderung von $\Delta L/L_0 = -0,23 \%$.

Reoxidieren Eine weitere Eigenschaft der in dieser Arbeit vorgestellten npPt-Proben ist eine durch Reoxidation reproduzierbare Wiederherstellung, des für das Primäroxid charakteristische Verhalten. Dabei gelang es, einen stark oxidierten Zustand der Probe zu erzeugen, nachdem diese bereits reduziert wurde. Die

hier bestimmte Längenänderung für npPt beträgt $\Delta L/L_0 = -0,035 \%$. Eine Reoxidation bei npAu war in der Literatur nicht möglich.

Andere Elektrolyte Weiters wurden Versuche in anderen Elektrolyten durchgeführt. Dabei wurden sehr große, jedoch irreversible Längenänderungen von $\Delta L/L_0 \approx 5 \%$ in KCl gefunden. Die Probe degradierte dabei sehr stark. Versuche in HClO_4 lieferten ähnliche Werte zu denen in KOH.

Des Weiteren konnten bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen, sowohl im Wasserstoff-Bereich als auch im Sauerstoff-Bereich zwei Steigungen im Aktuatorverhalten $(\Delta L/L_0)/\Delta Q$ gefunden werden. Diese sind in der Literatur nicht dokumentiert. Motiviert durch die eindeutig erkennbaren Steigungen wurde eine Arbeitshypothese aufgestellt: Die Steigungen im Wasserstoff-Bereich könnten von jeweils einer Adsorption und einer folgenden Absorption von Wasserstoff in den Bulk stammen. Im Sauerstoff-Bereich könnte bei hohen Potentialen nach der Adsorption von Sauerstoff die Bildung von Platinoxid an der Elektrodenoberfläche ansetzen.

A Anhang

A.1 Probenhalter

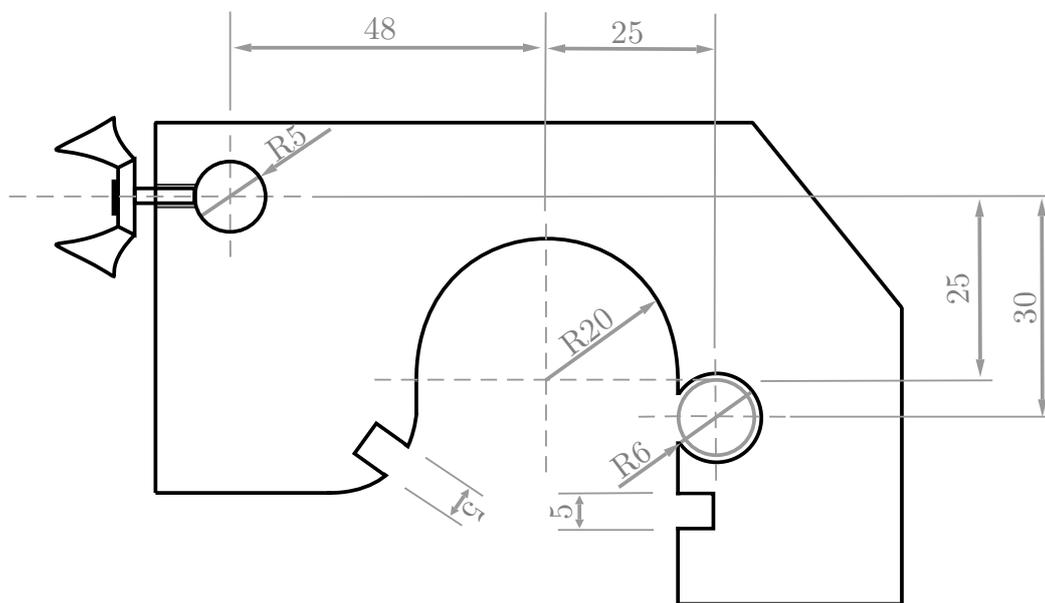


Abbildung A.1: Maßstabsgetreue Draufsicht des konstruierten Probenhalters (vergleiche Abb. 3.1). Alle abgebildeten Maße, wobei die Bohrungen mit dem Radius R angeführt werden, sind in mm gegeben. Der innere Kreis des rechten Lochs deutet eine konische Bohrung an, mit einem kleineren Durchmesser an der Unterseite.

Zur einfacheren Handhabung des Versuchsaufbaus wurde ein Probenhalter entwickelt, der einige Handgriffe erleichtert. Die Anordnung der Elektroden sollte einerseits möglichst kompakt und nahe beisammen liegen, um in einem kleinen Becherglas Platz zu finden. Damit kann der Elektrolytverbrauch reduziert werden. Andererseits sollte die Gegenelektrode gut zugriffig sein, da sie nach dem Dealloying getauscht werden muss. Abbildung A.1 zeigt eine maßstabsgetreue Skizze des selbst entworfenen und gebauten Probenhalters.

Verwendet wurde ein 10 mm dickes Acrylglas in welches ein konisches Loch für die Referenzelektrode gebohrt wurde. Diese konnte somit knapp neben der Dilatometer-

plattform platziert werden. Zwei weitere Ausnehmungen für Krokodilklemmen mit welchen die Gegen- und Arbeitselektroden kontaktiert wurden erleichterten den Tausch der Elektroden. Fixiert wird die Plattform mit einer Flügelmutter an einem Stativ.

A.2 Weitere Untersuchungen

Im Zuge dieser Arbeit wurde versucht, das freie Porenvolumen der porösen Struktur von Platin genauer zu untersuchen.

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass bei npPt, welches durch Dealloying hergestellt wurde, Ligamentdurchmesser von weniger als 4 nm möglich sind². Diese Größenordnung liegt nicht mehr im Auflösungsbereich des SEM. Da der Vergrößerungsprozess der Ligamente aber hauptsächlich durch die Temperatur und den Schmelzpunkt des Materials beeinflusst wird^{18,59}, wurde eine Versuchsreihe zur thermischen Behandlung von nanoporösem Platin gestartet. Durch die thermisch induzierte Vergrößerung sollten die Ligamente in eine auflösbare Größenordnung für das SEM gebracht werden.

Es wurde ein Set von nanoporösen Platin Proben erstellt. Nach dem Dealloying-Prozess wurden die Proben durch zehn aufeinanderfolgende CV-Zyklen reduziert und die Messung dann im Doppelschichtbereich gestoppt um eine metallisch reine Oberfläche zu erhalten. Darauf folgend wurden die Proben für fünf Stunden in ein Wasserbad gehalten um sie von etwaigen Elektrolytrückständen zu befreien. Anschließend wurde jede Probe einzeln im Vakuum für verschiedene Zeiten bei Temperaturen von 300°C, 500°C oder 700°C thermisch behandelt.

Leider wurde in den folgenden SEM Aufnahmen keine einfache Systematik der Vergrößerung beobachtet. Eine Vergrößerung in Abhängigkeit der Temperatur ist zwar erkennbar, die Ergebnisse reichten jedoch nicht für eine genauere Aussage über das Verhältnis von Dauer der thermischen Behandlung und des Temperaturwertes zur Ligamentgröße aus.

Allerdings konnten vereinzelte Messungen zur Plättchendicke durchgeführt werden. Bei einem Plättchen der Ausgangsdicke $L_0 = 120 \mu\text{m}$ konnte via SEM Aufnahme eine Dicke von ca. $76 \mu\text{m}$ nach dem Dealloying- und Reduktions-Prozess abgeschätzt werden. Diese Längenabnahme von ca. 30 % stimmt gut mit der Literatur für Gold überein.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Helmholtzschicht: Schematische Darstellung	4
2.2	Oberflächenbestimmung	6
2.3	Potentialdifferenz unterschiedlicher Referenzelektroden	8
2.4	Schematische Ablauf des Dealloyingprozesses	10
2.5	Oberflächenspannung und Dehnung	13
3.1	Schematischer Versuchsaufbau	18
3.2	Exemplarisches CV von nanoporösem Platin	21
3.3	Exemplarischer CA Verlauf	23
3.4	Exemplarische Dealloying Kurve	25
3.5	Driftkorrektur	27
4.1	Gesamtes CV und Längenänderung von npPt in KOH	33
4.2	Ladung diskret und dynamisch	34
4.3	Aktuatorverhalten in KOH	35
4.4	Längenänderung und CV von npPt in der Doppelschicht	37
4.5	Aktuatorverhalten von npPt in der Doppelschicht	37
4.6	Längenänderung und CV von npPt im Sauerstoff-Bereich	39
4.7	Aktuatorverhalten im Sauerstoff-Bereich	40
4.8	Stripping CV	41
4.9	CV mit Längenänderung im Primäroxid	43
4.10	Stress-Charge Plot im Primäroxid	44
4.11	CV mit Längenänderung im oxidierten Bereich	45
4.12	CV, Ladungs- und Längenänderung in KCl	47
4.13	Variation der CV-Obergrenzen	48
4.14	CV mit Längenänderung in KCl	49
4.15	CV, Ladung und Längenänderung in HClO ₄	50
5.1	Katalytische Mechanismen an Pt-Oberflächen	61
A.1	Skizze des Probenhalters	69

Tabellenverzeichnis

2.1	Schichtdicken der Platinoxide	15
4.1	Liste der Proben	31
4.2	Stress-Charge Koeffizienten im Doppelschicht-Bereich	36
4.3	Stress-Charge Koeffizienten im Doppelschicht-Bereich	38
4.4	Stress-Charge Koeffizienten im Sauerstoff-Bereich	41
4.5	Stress-Charge Koeffizienten im Primäroxid	44
5.1	Literaturvergleich: Aktuatorverhalten	52

Literaturverzeichnis

- [1] E.-M. STEYSKAL, S. TOPOLOVEC, S. LANDGRAF, H. KRENN und R. WÜRSCHUM. In situ monitoring magnetism and resistance of nanophase platinum upon electrochemical oxidation. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **4** (2013) 394.
DOI: 10.3762/bjnano.4.46.
- [2] EVA-MARIA STEYSKAL, MAXIMILIAN BESENHARD, STEPHAN LANDGRAF, YI ZHONG, JÖRG WEISSMÜLLER, PETER PÖLT, MIHAELA ALBU und ROLAND WÜRSCHUM. Sign-inversion of charging-induced variation of electrical resistance of nanoporous platinum. *Journal of Applied Physics*, **112** (2012) 073703.
DOI: 10.1063/1.4755808.
- [3] E.-M. STEYSKAL, Z. QI, P. PÖLT, M. ALBU, J. WEISSMÜLLER und R. WÜRSCHUM. Electrochemically Tunable Resistance of Nanoporous Platinum Produced by Dealloying. *Langmuir*, **32** (2016) 7757.
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01734.
- [4] E.-M. STEYSKAL. *Porous Nanophase Metals with Electrochemically Tunable Properties Studied By Resistometry and Dilatometry*. Ph.D. thesis, Graz University of Technology (2017).
- [5] E.-M. STEYSKAL, C. WIEDNIG, N. ENZINGER und R. WÜRSCHUM. In situ characterization of hydrogen absorption in nanoporous palladium produced by dealloying. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **7** (2016) 1197.
DOI: 10.3762/bjnano.7.110.
- [6] J. WEISSMÜLLER, R. N. VISWANATH, D. KRAMER, P. ZIMMER, R. WÜRSCHUM und H. GLEITER. Charge-Induced Reversible Strain in a Metal. *Science*, **300** (2003) 312.
DOI: 10.1126/science.1081024.
- [7] L. GALVANI und G. ALDINI. *De Viribus Electricitatis In Motu Musculari Comentaribus Cum Joannis Aldini Dissertatione Et Notis; Accesserunt Epistolae*

- ad animalis electricitatis theoriam pertinentes*. Apud Societatem Typographicam (1792).
- [8] T. L. BROWN, H. E. LEMAY und B. E. BURSTEN. *Chemie: Die zentrale Wissenschaft*. Pearson Studium, 10. Auflage (2007).
ISBN-13: 978-3-8273-7191-1.
- [9] N. D. TOMASHOV. Development of the Electrochemical Theory of Metallic Corrosion. *CORROSION*, **20** (1964) 7.
DOI: 10.5006/0010-9312-20.1.7t.
- [10] J. E. HUBER, N. A. FLECK und M. F. ASHBY. The selection of mechanical actuators based on performance indices. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **453** (1997) 2185.
DOI: 10.1098/rspa.1997.0117.
- [11] 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** (2010) 187.
DOI: 10.1021/nl903262b.
- [12] C. H. HAMANN und W. VIELSTICH. *Elektrochemie*. Wiley-VCH-Verlag, 3. Auflage (1998).
ISBN: 3-527-27894-X.
- [13] W. SCHMICKLER und E. SANTOS. *Interfacial electrochemistry*. Springer Science & Business Media, 2. Auflage (2010).
DOI: 10.1007/978-3-642-04937-8.
ISBN: 978-3-642-04936-1.
- [14] D. C. GRAHAME. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*, **41** (1947) 441.
DOI: 10.1021/cr60130a002. PMID: 18895519.
- [15] H. BINDER, A. KÖHLING, K. METZELTHIN, G. SANDSTEDTE und M.-L. SCHRECKER. Elektrochemische Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Aktivität von porösem Platin. *Chemie Ingenieur Technik*, **40** (1968) 586.
DOI: 10.1002/cite.330401208.
- [16] B. SPEISER. Elektroanalytische Methoden I: Elektrodenreaktionen und Chronoamperometrie. *Chemie in unserer Zeit*, **15** (1981) 21.
DOI: 10.1002/ciuz.19810150105.

-
- [17] 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.
DOI: 10.1149/2.0131412jes.
- [18] M. HAKAMADA und M. MABUCHI. Fabrication, Microstructure, and Properties of Nanoporous Pd, Ni, and Their Alloys by Dealloying. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **38** (2013) 262.
DOI: 10.1080/10408436.2012.674985.
- [19] E.-M. STEYSKAL, M. SEIDL, P. PÖLT, M. ALBU und R. WÜRSCHUM. Electrochemically Induced Resistance Variations of Nanoporous Metals. In *Second International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion*. Konferenzbeitrag: Bostalsee, Deutschland (2016). Präsentation.
- [20] D. PUGH, A. DURSUN und S. CORCORAN. Formation of nanoporous platinum by selective dissolution of Cu from $\text{Cu}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$. *Journal of Materials Research*, **18** (2003) 216.
DOI: 10.1557/JMR.2003.0030.
- [21] K. SIERADZKI, N. DIMITROV, D. MOVRIN, C. MCCALL, N. VASILJEVIC und J. ERLEBACHER. The Dealloying Critical Potential. *Journal of the Electrochemical Society*, **149** (2002) B370.
DOI: 10.1149/1.1492288.
- [22] A. WITTSTOCK, J. BIENER und M. BÄUMER. Nanoporous gold: a new material for catalytic and sensor applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12** (2010) 12919.
DOI: 0.1039/c0cp00757a.
- [23] R. WÜRSCHUM. Functional materials (2016). Vorlesungsunterlagen.
- [24] Q. ZHANG, H. LI, M. POH, F. XIA, Z.-Y. CHENG, H. XU und C. HUANG. An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant. *Nature*, **419** (2002) 284.
DOI: 10.1038/nature01021.
- [25] H.-J. JIN und J. WEISSMÜLLER. Bulk Nanoporous Metal for Actuation. *Advanced Engineering Materials*, **12** (2010) 714.
DOI: 10.1002/adem.200900329.

- [26] H.-J. JIN und J. WEISSMÜLLER. A Material with Electrically Tunable Strength and Flow Stress. *Science*, **332** (2011) 1179.
DOI: 10.1126/science.1202190.
- [27] W. HAISS. Surface stress of clean and adsorbate-covered solids. *Reports on Progress in Physics*, **64** (2001) 591.
DOI: 10.1088/0034-4885/64/5/201.
- [28] H. IBACH. The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures. *Surface Science Reports*, **29** (1997) 195.
DOI: 10.1016/S0167-5729(97)00010-1.
- [29] W. GRÄFE. A simple quantum mechanical model for the contribution of electronic surface states to surface stress, strength and electrocapillarity of solids. *Journal of Materials Science*, **48** (2013) 2092.
DOI: 10.1007/s10853-012-6983-0.
- [30] F. WEIGEND, F. EVERS und J. WEISSMÜLLER. Structural relaxation in charged metal surfaces and cluster ions. *Small*, **2** (2006) 1497.
DOI: 10.1002/sml.200600232.
- [31] R. SHUTTLEWORTH. The surface tension of solids. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, **63** (1950) 444.
DOI: 10.1088/0370-1298/63/5/302.
- [32] R. VISWANATH, D. KRAMER und J. WEISSMÜLLER. Adsorbate effects on the surface stress–charge response of platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, **53** (2008) 2757.
DOI: 10.1016/j.electacta.2007.10.049.
- [33] M. FAVARO, C. VALERO VIDAL, J. EICHHORN, F. TOMA, P. ROSS, J. YANO, Z. LIU und E. CRUMLIN. Elucidating the alkaline oxygen evolution reaction mechanism on platinum. *Journal of Materials Chemistry A*, **5** (2017) 11634.
DOI: 10.1039/C7TA00409E.
- [34] ZOLTÁN NAGY und HOYDOO YOU. Applications of surface X-ray scattering to electrochemistry problems. *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 3037.
DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00223-2.
- [35] R. COMPTON und C. BANKS. *Understanding Voltammetry*. Imperial College Press, 3. Auflage (2011).
ISBN-13: 978-1-84816-585-4.

-
- [36] A. WITTSTOCK, J. BIENER, J. ERLEBACHER und M. BÄUMER. *Nanoporous gold: from an ancient technology to a high-tech material*. Royal Society of Chemistry (2012).
ISBN: 978-1-84973-374-8.
- [37] H.-J. JIN, S. PARIDA, D. KRAMER und J. WEISSMÜLLER. Sign-inverted surface stress-charge response in nanoporous gold. *Surface Science*, **602** (2008) 3588.
DOI: 10.1016/j.susc.2008.09.038.
- [38] P. DAUBINGER, J. KIENINGER, T. UNMUSSIG und G. A. URBAN. Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes - a cyclic voltammetry study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16** (2014) 8392.
DOI: 10.1039/C4CP00342J.
- [39] T. DICKINSON, A. F. POVEY und P. M. A. SHERWOOD. X-ray photoelectron spectroscopic studies of oxide films on platinum and gold electrodes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, **71** (1975) 298.
DOI: 10.1039/F19757100298.
- [40] D. KRAMER, R. N. VISWANATH und J. WEISSMÜLLER. Surface-stress induced macroscopic bending of nanoporous gold cantilevers. *Nano Letters*, **4** (2004) 793.
DOI: 10.1021/nl049927d.
- [41] D. BLAKELY und G. SOMORJAI. The stability and structure of high miller index platinum crystal surfaces in vacuum and in the presence of adsorbed carbon and oxygen. *Surface Science*, **65** (1977) 419.
DOI: 10.1016/0039-6028(77)90457-5.
- [42] 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** (2010) 868.
DOI: 10.1021/jp909479m.
- [43] L. L. JEWELL und B. H. DAVIS. Review of absorption and adsorption in the hydrogen-palladium system. *Applied Catalysis A: General*, **310** (2006) 1.
DOI: 10.1016/j.apcata.2006.05.012.
- [44] M. YAMAUCHI, H. KOBAYASHI und H. KITAGAWA. Hydrogen Storage Mediated by Pd and Pt Nanoparticles. *Chemical Physics and Physical Chemistry*, **10** (2009) 2566.
DOI: 10.1002/cphc.200900289.

- [45] C. WADELL, T. PINGEL, E. OLSSON, I. ZORIĆ, V. P. ZHDANOV und C. LANGHAMMER. Thermodynamics of hydride formation and decomposition in supported sub-10nm Pd nanoparticles of different sizes. *Chemical Physics Letters*, **603** (2014) 75.
DOI: 10.1016/j.cplett.2014.04.036.
- [46] M. YAMAUCHI, R. IKEDA, H. KITAGAWA und M. TAKATA. Nanosize effects on hydrogen storage in palladium. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008) 3294.
DOI: 10.1021/jp710447j.
- [47] S. PARIDA, D. KRAMER, C. A. VOLKERT, H. RÖSNER, J. ERLEBACHER und J. WEISSMÜLLER. Volume change during the formation of nanoporous gold by dealloying. *Physical Review Letters*, **97** (2006) 035504.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.035504.
- [48] R. VISWANATH und J. WEISSMÜLLER. Electrocapillary coupling coefficients for hydrogen electrosorption on palladium. *Acta Materialia*, **61** (2013) 6301.
DOI: 10.1016/j.actamat.2013.07.013.
- [49] N. MARKOVIĆ, B. GRGUR, C. LUCAS und P. ROSS. Surface electrochemistry of CO on Pt (110)-(1×2) and Pt (110)-(1×1) surfaces. *Surface Science*, **384** (1997) L805.
DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00252-5.
- [50] M. MARTINS, C. ZINOLA, G. ANDREASEN, R. SALVAREZZA und A. ARVIA. The possible existence of subsurface H-atom adsorbates and H₂ electrochemical evolution reaction intermediates on platinum in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **445** (1998) 135.
DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00562-7.
- [51] P. LÉGARÉ. A theoretical study of H surface and subsurface species on Pt(111). *Surface Science*, **559** (2004) 169.
DOI: 10.1016/j.susc.2004.04.013.
- [52] S. HONG, T. S. RAHMAN, R. HEID und K. P. BOHNEN. Insights from calculated phonon dispersion curves for an overlayer of H on Pt(111). *Surface Science*, **587** (2005) 41 .
DOI: 10.1016/j.susc.2005.04.031.
- [53] M. HAKAMADA, T. FURUKAWA, T. YAMAMOTO, M. TAKAHASHI und M. MABUCHI. Abnormal Hydrogen Absorption/Desorption Properties of Nanoporous Pt

- with Large Lattice Strains. *Materials Transactions*, **52** (2011) 806.
DOI: 10.2320/matertrans.M2010403.
- [54] A. SUN, J. FRANC und D. D. MACDONALD. Growth and properties of oxide films on platinum I. EIS and X-ray photoelectron spectroscopy studies. *Journal of the Electrochemical Society*, **153** (2006) B260.
DOI: 10.1149/1.2200156.
- [55] J. UDDIN, J. E. PERALTA und G. E. SCUSERIA. Density functional theory study of bulk platinum monoxide. *Physical Review B*, **71** (2005) 155112.
DOI: 10.1103/PhysRevB.71.155112.
- [56] P. JIANG, S. PORSGAARD, F. BORONDICS, M. KÖBER, A. CABALLERO, H. BLUHM, F. BESENBACHER und M. SALMERON. Room-temperature reaction of oxygen with gold: an in situ ambient-pressure x-ray photoelectron spectroscopy investigation. *Journal of the American Chemical Society*, **132** (2010) 2858.
DOI: 10.1021/ja909987j.
- [57] C. ZINOLA, E. TELIZ und A. CAMARGO. Direct estimation of surface pressures by hydrogen adsorbates on platinum surfaces in perchloric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **778** (2016) 152.
DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.04.019.
- [58] N. MARKOVIĆ, R. ADŽIĆ, B. CAHAN und E. YEAGER. Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **377** (1994) 249.
DOI: 10.1016/0022-0728(94)03467-2.
- [59] M. HAKAMADA und M. MABUCHI. Fabrication of nanoporous palladium by dealloying and its thermal coarsening. *Journal of Alloys and Compounds*, **479** (2009) 326.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.12.078.

Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich noch einigen Personen danken, die in unterschiedlichster Weise dazu beigetragen haben, mein Studium bzw. diese Abschlussarbeit zu ermöglichen.

Univ.-Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Roland Würschum, Institut für Materialphysik, TU Graz

Für die professionellen Anmerkungen und Diskussionen, welche ausschlaggebend für diese Arbeit waren, sowie für die Möglichkeit, mich mit diesem Themengebiet in Form einer Masterarbeit zu befassen.

Dipl.-Ing. Dr.techn. Eva-Maria Steyskal, Institut für Materialphysik, TU Graz

Mein größter Dank geht an all Ihre Hilfestellungen, die ich auf persönlicher und fachlicher Ebene erhalten konnte, sowie sämtlichen Bereichen des wissenschaftlichen Diskurses die ich in den vergangenen Monaten kennenlernen durfte.

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Stephan Landgraf, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU Graz

Für die Diskussion elektrochemischer Problemstellungen zu Beginn der Arbeit.

Prof. Dr.-Ing. Jörg Weißmüller und Dr. Yi Zhong, Institut für Werkstoffphysik und Werkstofftechnologie, TU Hamburg-Harburg

Für die Herstellung der Ausgangslegierung, welche die Grundlage aller verwendeten Proben bildete.

Ass.Prof. Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Plank und Dipl.- Dipl.-Ing. Johannes Fröch, Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik, TU Graz

Für die Möglichkeit der Charakterisierung des nanoporösen Platins mit den Methoden der Rasterelektronenmikroskopie.

Meinen Bürokollegen und den Mitarbeitern des Institutes für Materialphysik, TU Graz

Ich möchte keine der vielen Diskussionen - fachlicher und persönlicher Natur - missen. Zahlreiche Kaffeepausen und die freundliche Atmosphäre fasst meine Zeit am Institut zu vielen schönen Momenten zusammen. Insbesondere gilt mein Dank Markus Gößler, der mir bei zahlreichen Problemen im Labor große Hilfe leisten konnte.

Meiner Familie

Am Ende dieser Arbeit gilt mein Dank der fortwährenden Unterstützung und Geduld jener, die mich am längsten und besten kennen: Meinen Eltern Astrid und Rudolf, sowie meinen Geschwistern Elisabeth und Fabian.