



Doctoral Thesis

An electrochemical approach to the development of complex materials for nanorobotic applications

Author(s):

Özkale Edlmann, Berna Ayşe

Publication Date:

2016

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010669849> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 23425

*AN ELECTROCHEMICAL APPROACH TO THE
DEVELOPMENT OF COMPLEX MATERIALS FOR
NANOROBOTIC APPLICATIONS*

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

BERNA AYŞE ÖZKALE EDELMANN

M.S., ETH Zurich

born on *06.09.1988*

citizen of Turkey

accepted on the recommendation of

Prof. Bradley J. Nelson, examiner
Prof. André Studart, co-examiner
Dr. Salvador Pané i Vidal, co-examiner
Dr. Eva Pellicer, co-examiner

2016

Abstract

The doctoral work presented in this dissertation focuses on the development of novel materials for microrobotic and nanorobotic applications. Minimally invasive biomedical procedures will greatly benefit from small scale devices which are capable of performing multiple tasks wirelessly. At small scales, the choice of materials primarily determine the device properties and device multi-functionality requires the combination of different materials. Towards this end, several materials were developed using an electrochemical approach and characterized. These materials have been grouped under four categories, namely magnetic micro- and nanomaterials, magnetostrictive alloys, piezoelectric compounds, and ferromagnetic shape memory alloys.

The first part of the dissertation discusses the development of magnetic alloys and their polymeric composites. Cobalt-nickel (CoNi) micropillars were electrochemically fabricated and utilized in preliminary single cell studies. The resulting microrobots were fully composed of the magnetic alloy which allowed the wireless and three-dimensional control over their motion using external magnetic fields. Following this, metallopolymer nanocomposites were developed in order to obtain magnetic materials which are well protected against the harsh conditions of biological media and which can be chemically functionalized with relevant biomolecules. For this purpose, Co and CoNi nanoparticles were electrodeposited on polypyrrole (Ppy) thin films. By applying sequential anodic and cathodic potentials multilayer nanocomposites could be achieved. The metallic nanoparticles were uniformly coated by the Ppy matrix and the metallopolymer nanocomposites were strongly ferromagnetic at room temperature. This work provided a novel approach for synthesizing metallopolymer nanocomposites via one-pot electrosynthesis which had not been previously reported.

The following part is focused on the fabrication and characterization of magnetostrictive iron-cobalt (FeCo) alloys. Magnetostrictive alloys in combination with piezoelectric materials offer the wireless generation of electrical potentials which is attractive for biomedical applications such as single cell stimulation and targeted drug delivery. First, the magnetostriction of FeCo alloys was investigated at the microscale through a homemade actuation set-up. For this purpose, the cantilever approach was implemented and the magnetostriction of electrodeposited FeCo thin films was confirmed. Second, alloy miniaturization was performed and FeCo micropillars as well as nanowires were fabricated by template-assisted electrodeposition. The morphology, composition, and crystal structure of the resulting structures were analyzed. The electrochemical fabrication approach allowed the production of different structures with various dimensions in a repeatable

manner. Third, magnetic properties of the FeCo nanowires were tuned through modifications in the nanowire architecture. The influence of magnetic segmentation on nanowire behavior was simulated and experimentally verified. By introducing non-magnetic copper (Cu) segments in FeCo nanowires, their magnetic easy axis could be shifted. FeCo/Cu segmented nanowires were fabricated electrochemically and the material properties (i.e. morphology, composition, crystal structure, magnetic properties) were investigated in detail. As a proof of concept, the influence of magnetic tunability on biomolecule release performance was studied and the studies showed that biomolecule release rate could be modified. Finally, piezoelectric nanocoatings, namely zinc oxide (ZnO) and barium titanate (BaTiO_3) were developed for FeCo nanowires. The coatings were fabricated by sol-gel method which was compatible with the previously developed electrochemical fabrication platform. FeCo–ZnO and FeCo– BaTiO_3 core-shell nanowires could be fabricated with this approach. The morphology and composition of the resulting nanowires were confirmed and the piezoelectric properties of the coatings were investigated by piezoresponse force microscopy (PFM). This study provided a wide selection of prototype micro- and nanoagents which can be employed in biomicrobotic applications.

As an alternative to magnetostrictive materials, ferromagnetic shape memory alloys were considered in the last part. Nickel-manganese-gallium (NiMnGa) alloys were selected as they exhibit the highest reported magnetic-field-induced-strains. The electrodeposition of NiMnGa thin films from a single electrolyte containing all metal salts was investigated. For this purpose, an electrolyte consisting of the three metal salts and several additives was developed. Thin films with high Mn and Ga content (20 at. % and 48 at. % respectively) could be obtained and the choice of additives was found to be key for this process. The work described here is crucial for the further development of NiMnGa and other similarly complex ternary systems. In addition, this work is the first study to be reported on the one-pot electrosynthesis of NiMnGa alloys.

Zusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung neuartiger Werkstoffe für Anwendungen in der Mikro- und Nanorobotik. Minimalinvasive biomedizinische Verfahren werden sich durch das Aufkommen kleinster, multifunktionaler, kabellos gesteuerter Instrumente stark verbessern. In diesem Grössenbereich werden die Eigenschaften der Instrumente primär durch die Wahl des Materials bestimmt, und Multifunktionalität benötigt folglich eine Kombinationen verschiedener Materialien. Mit diesem Ziel wurden verschiedene Materialien mithilfe eines elektrochemischen Fabrikations-Ansatzes entwickelt und charakterisiert. Diese Stoffe lassen sich in vier Kategorien unterteilen: magnetische Mikro- und Nanomaterialien, magnetostriktive Legierungen, piezoelektrische Verbindungen, sowie ferromagnetische Formgedächtnislegierungen.

Der erste Teil der Dissertation erläutert die Entwicklung magnetischer Legierungen und deren polymerische Komposite. Es wurden Mikrozyylinder aus Kobalt-Nickel (CoNi) elektrochemisch hergestellt und in ersten Studien mit individuellen Zellen verwendet. Die Mikroroboter bestanden komplett aus der magnetischen Legierung, was eine kabellose, 3-dimensionale Kontrolle über ihre Bewegungen durch externe Magnetfelder erlaubte. Darauf folgend wurden metallisch-polymerische Nanokomposite entwickelt, mit dem Ziel magnetische Materialien zu erhalten, welche gut vor dem umgebenden biologischen Medium geschützt sind und gleichzeitig mit relevanten Biomolekülen funktionalisiert werden können. Zu diesem Zweck wurden Kobalt (Co) und CoNi Nanopartikel auf Polypyrrol (Ppy) Filme mittels Elektrodeposition aufgetragen. Durch das sequenzielle Anlegen anodischer und kathodischer Potentiale konnten mehrschichtige Nanokomposite verwirklicht werden. Die metallischen Nanopartikel waren gleichmässig von der Ppy-Matrix bedeckt und das komplette Komposit zeigte sich bei Raumtemperatur stark ferromagnetisch. Diese Arbeit bietet einen neuartigen und bisher unveröffentlichten Ansatz für die Herstellung von Metall-Polymer-Nanokompositen mittels Elektrosynthese aus einem einzelnen Elektrolyt.

Der anschliessende Teil beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung magnetostriktiver Eisen-Kobalt-Legierungen (FeCo). Magnetostriktive Legierungen in Kombination mit piezoelektrischen Materialien ermöglichen die kabellose Erzeugung elektrischer Potentiale, was für biomedizinische Anwendungen, wie die Stimulation individueller Zellen oder gezielte Arzneimittelabgabe, attraktiv ist. Zuerst wurden die magnetostriktive Eigenschaften von FeCo-Legierungen im Mikrometerbereich mit einem hausigen Stimulationsaufbau untersucht. Der hierfür implementierte Cantilever-Ansatz ermöglichte die Bestätigung der magnetostriktiven Eigenschaften von elektrochemisch hergestellten FeCo-Filmen. Als zweites wurden die Legierungen miniaturisiert und FeCo

Mikrozylinder sowie Nanodrähte mittels schablonenunterstützter Elektrodeposition hergestellt. Die Morphologie, Zusammensetzung und Kristallanordnung der resultierenden Strukturen wurde analysiert. Die elektrochemische Fabrikations-Ansatz ermöglichte das Herstellen verschiedener Strukturen mit diversen Grössen und wiederholbaren Ergebnissen. Drittens wurden die magnetostriktiven Eigenschaften von FeCo Nanodrähten durch Modifikationen der Drahtarchitektur angepasst. Der Einfluss von magnetischer Unterteilung auf das Verhalten der Drähte wurde simuliert und experimentell verifiziert. Durch das Einbringen nicht-magnetischer Kupfer(Cu)-segmente in die FeCo-Nanodrähte konnte die Magnetisierungsachse verschoben werden. Segmentierte Nanodrähte aus FeCo/Cu wurden elektrochemisch hergestellt und die Materialeigenschaften (i.e. Morphologie, Zusammensetzung, Kristallstruktur und magnetische Eigenschaften) wurden ausführlich untersucht. In einer Konzeptstudie wurde der Einfluss dieser anpassbaren magnetischen Eigenschaften auf die Freisetzung von Biomolekülen untersucht, mit dem Ergebnis, dass sich die Freisetzungsrates dadurch modifizieren liess. Zuletzt wurden piezoelektrische Nanobeschichtungen für die FeCo Nanodrähte entwickelt, namentlich Zinkoxid (ZnO) und Bariumtitanat (BaTiO_3). Zur Herstellung der Beschichtungen wurde das sol-gel Verfahren verwendet, eine mit der vorhergehenden elektrochemischen Fabrikations-Plattform kompatible Methode. Nanodrähte mit Kern und Beschichtung aus FeCo und ZnO sowie FeCo und BaTiO_3 konnten mit diesem Ansatz hergestellt werden. Die Morphologie und Zusammensetzung der resultierenden Drähte liess sich bestätigen und die piezoelektrischen Eigenschaften der Beschichtungen wurden mittels piezoelektrischer Rasterkraftmikroskopie (PFM) untersucht. Hervorgehend aus dieser Studie ergab sich eine breite Auswahl Mikro- und Nanometer grosser Werkzeugprototypen, welche in biomedizinischen Szenarien Anwendung finden können.

Als Alternative zu magnetostriktiven Materialien wurde im letzten Teil der Arbeit ferromagnetische Formgedächtnislegierungen betrachtet. Nickel-Mangan-Gallium(NiMnGa)-Legierungen wurden hierfür ausgewählt, da sie die höchsten, durch magnetische Felder hervorgerufenen Formänderungen verzeichnen. Die Elektrodeposition von NiMnGa Filmen aus einem einzelnen, alle metallenen Salze enthaltenden Elektrolyt wurde untersucht. Dafür wurde ein Elektrolyt entwickelt, welches alle drei Salze sowie eine Reihe von Zusatzstoffen enthielt. Es konnten dünnere Filme mit hohem Mn und Ga Anteil (Mn: 20 at. %, Ga: 48 at. %) gewonnen werden, wobei die Auswahl der Zusatzstoffe eine Schlüsselrolle einnahm. Die hier dokumentierte Arbeit ist entscheidend für die Weiterentwicklung der NiMnGa Legierung und anderer komplexer dreistoffiger Systeme. Des Weiteren ist dies die erste Studie, welche die Elektrosynthese von NiMnGa aus einem einzelnen Elektrolyt beschreibt.