

DEGRADATION VON BATTERIEMATERIALIEN
AUF DER BASIS ORGANISCHER RADIKALE

Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin

Abschlussarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science

vorgelegt von

Joshka Laird
geboren am 01.02.1995 in Berlin

im September 2022

Erstprüfer: Prof. Dr. Jan Behrends
Zweitprüfer:

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Grundlagen der Organischen Batterie	3
2.1.1 Batterietypen	3
2.1.2 Batterien auf der Basis von Nitroxyl-Radikalen	5
2.1.3 Zusammenhang mit EPR-Spektroskopie	6
2.1.4 Zyklische Voltammetrie	8
2.2 Elektronenspinresonanz	12
2.2.1 Zeeman-Effekt	12
2.2.2 Linienverbreiterung	13
2.2.3 Hyperfein-Aufspaltung	14
2.2.4 Landé-Faktor und g-Matrix	15
3 Experimentelle Grundlagen	17
3.1 Probenpräparation	17
3.1.1 Probenmaterial	17
3.1.2 Batterie-Zelle	19
3.1.3 Deposition	23
3.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie	25
3.2.1 Aufbau	25
3.2.2 Resonanzkavität	27
3.2.3 Modulationsamplitude	29
3.2.4 Relaxation und Sättigung	30
3.2.5 Quantitative EPR	32
4 Ergebnisse und Diskussion	33
4.1 Präprozessierung und Fehlerbetrachtung	33
4.2 Potentialabhängige Degradation	35
4.2.1 Potentialabhängige Degradation bei kalten Temperaturen	36
4.2.2 Potentialabhängige Degradation bei Raumtemperatur	40
4.3 Degradation bei zyklischer Voltammetrie	44
5 Zusammenfassung und Ausblick	49
Literaturverzeichnis	49

1 Einführung

In der heutigen Zeit ist wohl fast kein Thema so relevant wie die Frage, wie man die Speicherung und Umwandlung von Energie noch optimaler gestalten kann und welche Materialien sich dafür am besten eignen. Besonders interessant sind dabei Materialien auf der Basis organischer Radikale, da diese sich in vielen Eigenschaften signifikant von herkömmlichen Batteriematerialien unterscheiden. Zum Beispiel gibt es bereits viele nitroxylhaltige Materialien [12], die eine hohe spezifische Energie [9], eine eindrucksvolle Leistung [7], eine hohe Kapazität [13] und eine außerordentliche Cycling-Stabilität [15] besitzen.[13] Die Cycling-Stabilität bezeichnet dabei die Lebensdauer eines Batteriematerials, gemessen an der Anzahl von Auf -und Entladevorgängen, bevor das Material seine Ausgangs-Kapazität um einen bestimmten Wert unterschritten hat. Eine Batterie auf der Basis organischer Radikale (ORB = Organic radical battery) könnte in Zukunft zudem deutlich umweltfreundlicher sein und der vielfach genutzten Lithium-Ionen-Batterie ebenbürtig sein. Da die Menge an vielversprechenden Batteriematerialien auf der Basis von organischen Radikalen rasant ansteigt, müssen schnelle und effiziente Wege gefunden werden, aussagekräftige Daten über diese Materialien zu gewinnen. Dabei ist besonders interessant, weshalb und wie diese Materialien bei der Anwendung degradieren, da dies in einer zukünftigen Anwendung auschlaggebend dafür ist, wie oft eine Batterie nachgekauft werden muss. Für die Degradation gibt es viele Ursachen, allerdings gilt es herauszufinden, welche Ursachen den größten Einfluss haben. Mögliche Ursachen sind unter Anderem, dass das Material zu stark geladen oder entladen wird, wie das Material mit der Elektrolytlösung interagiert oder wie das Material auf Temperatur, Druck und mechanische Einwirkung reagiert. Da Radikale ein ungepaartes Elektron besitzen, kann das Material mit EPR-Spektroskopie untersucht werden, wobei EPR für electron paramagnetic resonance steht. Durch die EPR-Spektroskopie lassen sich über das verwendete Material unglaublich viele Informationen gewinnen, welche dann wiederum genutzt werden können, um das Material weiter zu optimieren. In dieser Arbeit wird die Degradation eines neuen Materials mithilfe von CW-EPR-Spektroskopie in-situ untersucht, wobei CW für continuous wave steht. Im Prinzip wird eine elektrochemische Zelle mit einem CW-EPR-Spektrometer spektroskopiert, während zeitgleich Potentiale an dieser angelegt werden, was dann zur Degradation des Materials führt. Bei Messungen des Materials kann durch diese In-situ-Messung viel Zeit gespart werden, da es sehr zeitaufwendig ist, nach jedem Spektrum die Probe dem Spektrometer zu entnehmen, den Ladungszustand der Probe zu verändern und diese dann wieder in das Spektrometer hineinzuschlieben. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Probe im Laufe der Messung nicht bewegt werden muss. Allerdings treten dabei

1 Einführung

auch viele Probleme auf, die im Laufe dieser Arbeit ebenso angegangen werden. Bei dem besagten Material handelt es sich um polymer-Di-TEMPO-Nickel-Salen (pDiTS). Dies ist ein vielversprechendes, nitroxylhaltiges Batteriematerial, dessen Degradation in dieser Arbeit untersucht wird. Dieses Batteriematerial basiert auf TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy), welches ein sehr stabiles Radikal ist. Die Preise für TEMPO-Derivate sind mit steigender Produktion gesunken.[14] In [14] wird aufgeführt, dass sich Besonders das TEMPO-Derivat TEMPOL (4-Hydroxy-TEMPO) hervortut, welches im Jahre 2022 laut dem Sigma-Aldrich mit einem Reinheitsgrad von 97% in 25g-Päckchen für 49,9 Euro verkauft wurde. Ein Jahr zuvor soll dieses Päckchen noch 295,5 Euro gekostet haben. Wenn die Preise für TEMPO-Derivate weiter sinken und die Lebensdauer der darauf basierenden Materialien erhöht wird, besitzt die daraus resultierende ORB das Potential, andere Arten von Batterien ebenso preislich auszustecken. Das ist der Grund wieso das Erforschen der Degradation so ein Wichtigkeit besitzt und im Folgenden untersucht wird.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Organischen Batterie

2.1.1 Batterietypen

Die wohl populärste Batterie der heutigen Zeit ist die Lithium-Ionen-Batterie, die sich vor allem für ihre hohe Energiedichte und ihre lange Lebensdauer auszeichnet. Bei einer herkömmlichen Lithium-Batterie besteht die Anode aus Graphit, welches eine Interkalation von Lithium zulässt. Für die Kathode wird LiCoO₂ verwendet.[17] Die Lithium-Batterie ist im Allgemeinen also anorganischen Ursprungs. Organische Batterie hingegen basieren auf organischen Verbindungen, die bei der Funktionsfähigkeit der Batterie eine zentrale Rolle spielen. Laut [4] liegt eine organische Batterie dann vor, wenn mindestens eine Elektrode Redox-aktives Material besitzt. Von einer voll-organischen Batterie spricht man laut [4], wenn dies auf beide Elektroden zutrifft. Es gibt zahlreiche Möglichkeiten eine organische Batterie umzusetzen. Die gängigsten Varianten sind, Elektroden aus organischem Material zu verwenden (Polymer-Batterie) oder einen Film mit organischem Material auf die Elektroden zu deponieren. Organische Batterien bei denen nur eine Elektrode aus organischem Material bestehen, werden in dieser Arbeit als Hybrid-Batterien bezeichnet. In dieser Arbeit geht es um die vielversprechenden organischen Batterien auf der Basis von organischen Radikalen, da diese einzigartige Eigenschaften mit sich bringen. Theoretische Berechnungen zeigen, dass eine organische Batterie auf der Basis organischer Radikale mit ihrer Lebensdauer und ihrer Energiedichte in die Nähe der Größenordnung einer Lithium Batterie kommen kann [15][9][13], weshalb sie eine mögliche Alternative für diese darstellen könnte. In der Abbildung 2.1 ist der Auf- und Entladevorgang einer Polymer-Batterie, sowie einer Hybrid Polymer/Li-Ion-Batterie veranschaulicht.

2 Theoretische Grundlagen

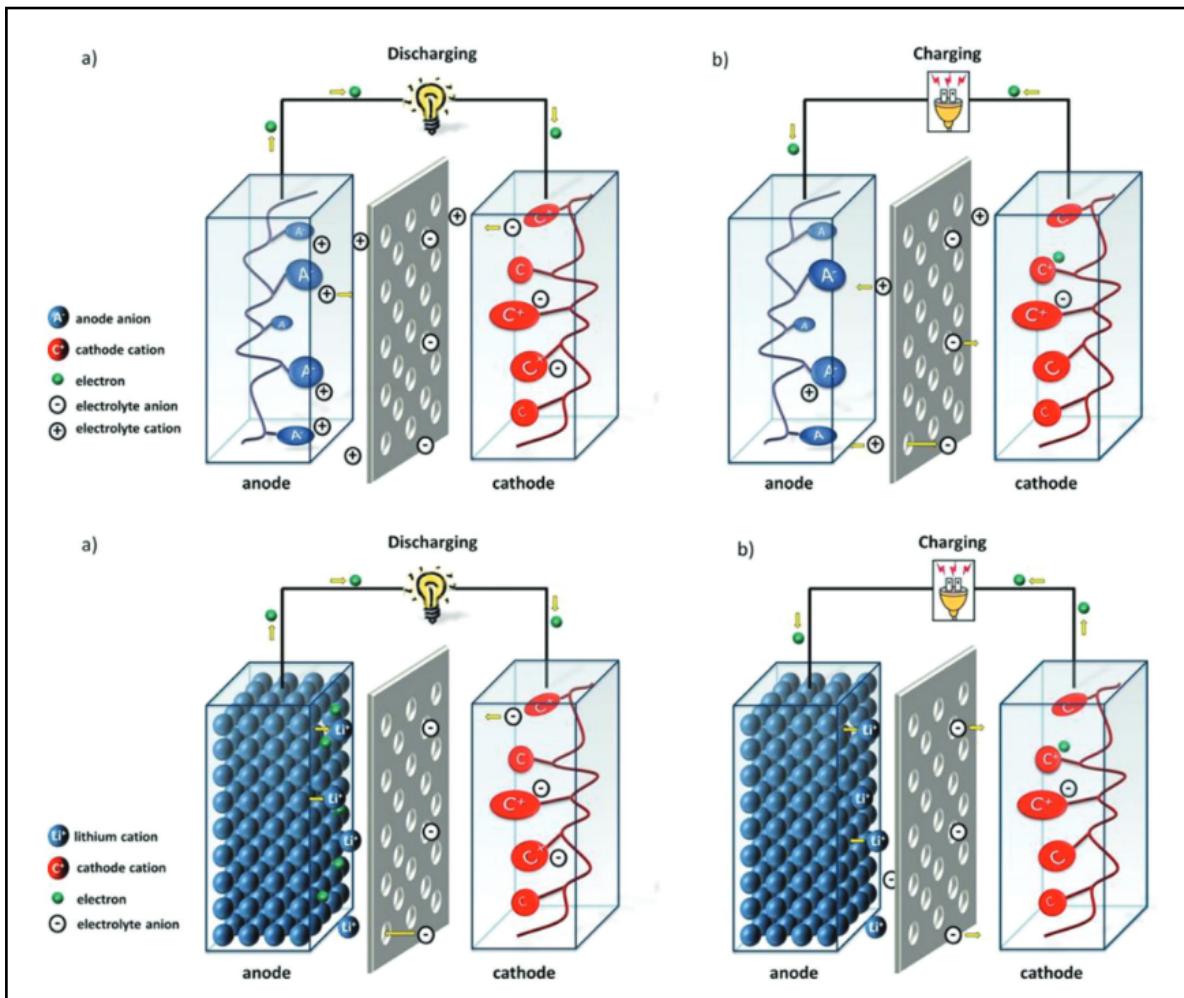


Abbildung 2.1: Oben: Schematische Darstellung einer Polymer-Batterie. a) Entladevorgang b) Aufladevorgang. Unten: Schematische Darstellung einer Hybrid Polymer/Li-Ion-Batterie a) Entladevorgang b) Aufladevorgang. Entnommen aus [5]

2.1.2 Batterien auf der Basis von Nitroxyl-Radikalen

Das Grundprinzip von einer Batterie auf der Basis von Nitroxyl-Radikalen oder kurz „ORB“ (Organic radical battery) ist, durch Redox-Reaktionen von organischen Radikalen ein elektrochemisches Potential zu erzeugen. Gebräuchlich ist, ein geeignetes Batteriematerial für eine ORB durch elektrochemische Prozesse an der Kathode, an der Anode oder sogar an beiden Elektroden in Form eines Films zu deponieren. Dabei wird häufig die Kathode gewählt, da es deutlich schwerer ist, ein geeignetes Material für die Anode zu finden. Sogenannte „Hybrid ORB/Li-ion-Batterien“ umgehen das Problem, indem die Anode aus Li-ion-Batterien verwendet wird. In dieser Arbeit wird lediglich deponiertes Batteriematerial auf der Kathode betrachtet, während auf der Anode kein Film vorhanden ist. Das ausgewählte Material für eine ORB beeinflusst maßgeblich wichtige Eigenschaften der Batterie, wie z.B. Kapazität, Energiedichte, Leistung und Selbstentladung. In dieser Arbeit basiert die ORB auf Nitroxyl-Radikalen, welche im Molekül (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) vorkommen. Diese Struktur ist für ein Radikal verhältnismäßig stabil. Ein Nitroxid kann, wie in der Abbildung 2.2 visualisiert ist, entweder zu einem Oxoammonium-Kation oxidiert werden oder zu einem Hydroxylamin-Anion reduziert werden. In dieser Arbeit geht es vor allem darum wie die Kathode das Nitroxid - Oxoammonium-Kation - Redoxpaar nutzt um ein chemisches Potential zu erzeugen. Die Anode nutzt hingegen das Nitroxid - Hydroxylamine-Anion - Redoxpaar um ein chemisches Potential zu erzeugen, allerdings ist dies wie oben erwähnt, nicht so einfach umsetzbar, da das Redox-Verhalten dieses Paares nicht reversibel ist, was wiederum verhindert, dass die Batterie viele Zyklen durchlaufen kann.[2][11] Um ein Polymer zu erhalten, müssen die TEMPO-Moleküle miteinander verbunden werden. Die einzelnen, sich wiederholenden Grundbausteine dieser Polymer-Struktur werden als Monomere bezeichnet. Die Hauptkette dieser Verbindung wird Backbone genannt, und beeinflusst ebenso die oben genannten Eigenschaften. Das gewählte Backbone ist ausschlaggebend dafür, wie eng die Radikale aneinander gepackt sind, was die Ladungsdichte des Materials beeinflusst. Zudem besitzt das Backbone einen direkten Einfluss auf die Leitfähigkeit des Materials, da die Elektronen sich im Material durch sogenanntes „electron hopping“ verschieben und die Richtung des Transports sowie die Höhe der Potentialbarriere von der Struktur des Backbones abhängen. Ebenso gibt es auch ORB, die auf TEMPO basieren, bei denen kein Polymer gebildet wird. Die TEMPO Moleküle befinden sich hierbei z.B. in einer leitfähigen Struktur aus Steinkohle.

2.1.3 Zusammenhang mit EPR-Spektroskopie

Um die ORB zu laden oder zu entladen, muss das Nitroxyl-Radikal oxidiert werden (laden) oder das Oxoammonium-Kation reduziert werden (entladen). Das Nitroxid besitzt ein ungepaartes Elektron und ist deshalb im EPR-Spektrum sichtbar, während das Oxoammonium-Kation kein Signal gibt. Je mehr Nitroxide sich im Film befinden, desto stärker ist das Signal. Im Gegensatz dazu führt viel Oxidation der Nitroxide dazu, dass das Signal verschwindet. Mit Hilfe von EPR-Spektroskopie können also Spektren von verschiedenen Ladungszuständen der Batterie aufgenommen werden, wodurch es also möglich ist Momentaufnahmen (Begrenzt durch Zeit des Scans) des Ladungszustandes der Batterie zu machen, um Verschiedenstes über das Batteriematerial zu lernen. Da EPR-aktive Bestandteile des Films, je nach Struktur, unterschiedliche Signale besitzen und das Gesamtsignal die Überlagerung dieser Signale darstellt, können Rückschlüsse über die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile des Films gezogen werden. Zudem ist es möglich mithilfe der quantitativen EPR die Anzahl der Spins abzuschätzen. Es wird in dieser Arbeit also die EPR-Spektroskopie verwendet, weil die Degradation von nitroxylhaltigen Batteriematerialien dadurch sichtbar gemacht werden kann. In der Abbildung 2.3 ist eine ORB mit deponiertem Film auf der Kathode dargestellt, die das elektrochemische Potential zwischen Nitroxid und Oxoammonium-Kation nutzt. Zudem wird Zusammenhang zwischen dem Signal und dem Ladungszustand veranschaulicht. Wie in der Abbildung ersichtlich ist, kann ein Oxoammonium-Kation im Spektrum nicht gesehen werden, ein Nitroxid hingegen schon, da es ein ungepaartes Elektron besitzt. Beim Oxidieren des Films verschwindet das Signal, da der Film nun immer weniger Nitroxide besitzt, die mit ihrem ungepaarten Elektron einen Beitrag zum Signal leisten.

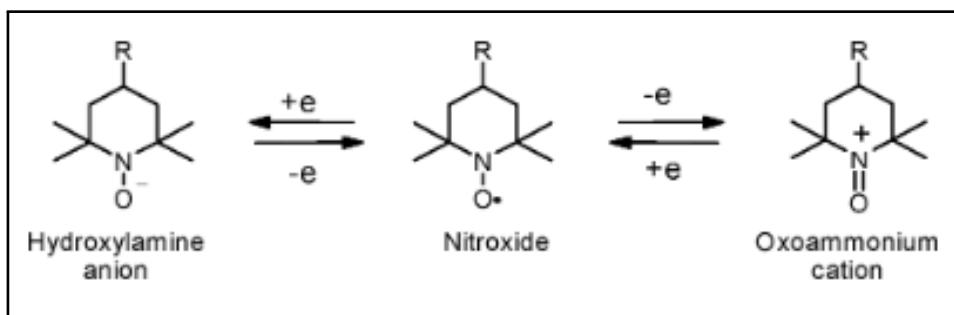


Abbildung 2.2: Zusammenhang zwischen dem Hydroxylamine-Anion, dem Nitroxid und dem Oxoammonium Kation. Entnommen aus [2]

2.1 Grundlagen der Organischen Batterie

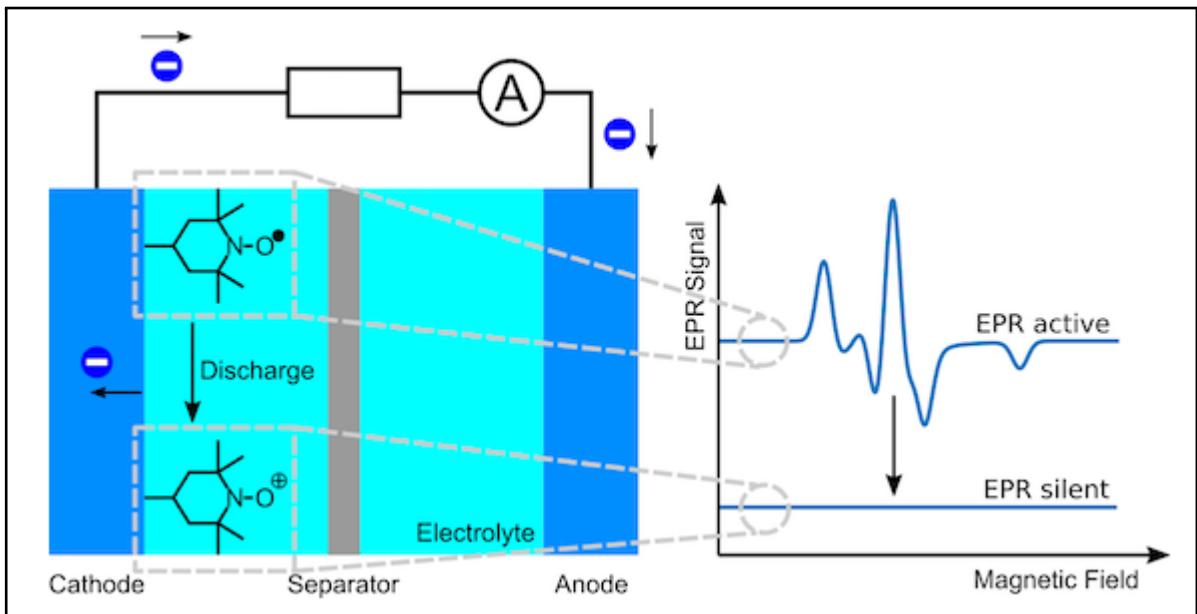


Abbildung 2.3: EPR-Eigenschaften einer ORB mit deponiertem Film auf der Kathode. Diese Batterie basiert auf dem elektrochemischen Potential zwischen Nitroxid und Oxoammonium-Kation. Entnommen aus [1]

2 Theoretische Grundlagen

2.1.4 Zyklische Voltammetrie

Die Zyklische Voltammetrie oder Cyclovoltammetrie ist ein Verfahren bei dem ein Startpotential an eine elektrochemische Zelle angelegt wird, welches dann linear ansteigt oder linear fällt, bis es das Endpotential erreicht, ab welchem sich das Potential dann mit gleicher Rate wieder zum Startpotential zurück begibt. In Abbildung 2.4 wird der Vorgang im Fall eines anfänglich steigenden Potentials nochmal veranschaulicht. Die zyklische Voltammetrie spielt bei der Deposition des Polymerfilms eine zentrale Rolle. Sie ist nicht nur ein Verfahren zur Analyse des Materials, sondern ermöglicht überhaupt das ein Film deponiert werden kann.

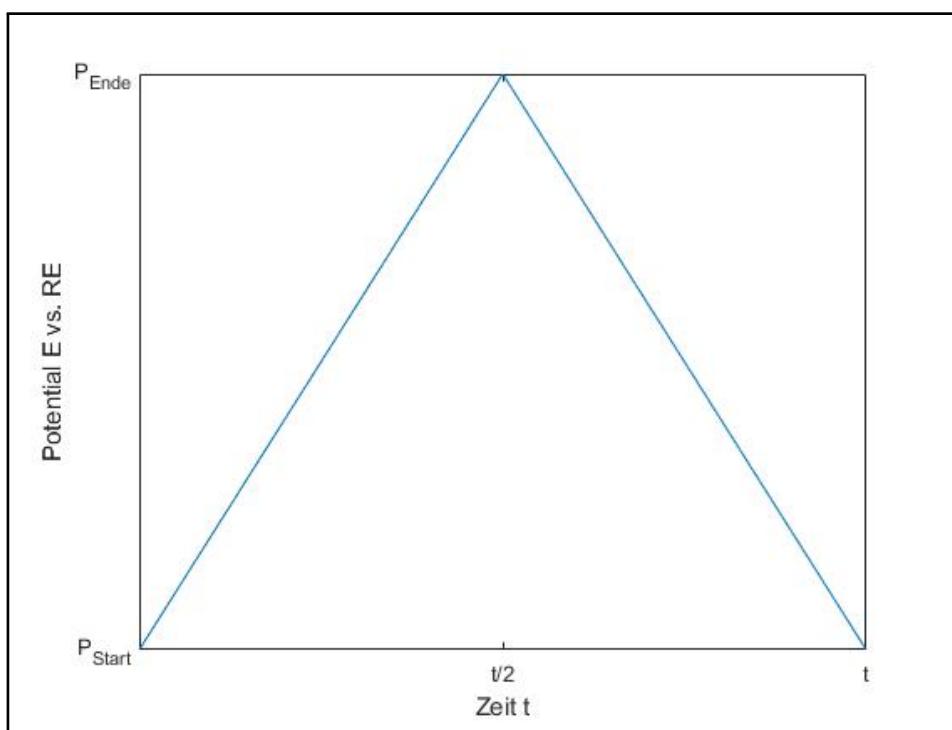


Abbildung 2.4: Veranschaulichung der zyklischen Voltammetrie mit anfänglich steigendem Potential. Verfahren startet bei P_{Start} , steigt linear bis P_{Ende} , welches es bei $\frac{t}{2}$ erreicht. Danach fällt das Potential auf P_{Start} zurück.

Der folgende Teil des Unterkapitels basiert auf der Beschreibung aus [14]. Die Abbildung 2.5 ist ebenso aus [13] entnommen und zeigt eine durchgeführte Deposition von pDiTS, bei der mit Hilfe einer EQCM-Analyse Rückschlüsse auf die Struktur des Polymer-Films gezogen werden. Um eine solche Deposition auf der Kathode durchzuführen, benötigt es ein Drei-Elektroden-System (Kathode, Anode und Referenzelektrode), welches sich in einer Elektrolytlösung mit gelösten Monomeren (in diesem Fall: DiTS) befindet. Dies wird in 3.1.3 genauer erläutert.

2.1 Grundlagen der Organischen Batterie

In der Abbildung 2.5.A sieht man die EQCM-Analyse während der Deposition, wobei EQCM für Electrochemical quartz crystal microbalance steht. Es wurde aufgezeichnet wie sich die Masse des Films durch zyklische Voltammetrie aufbaut. Zudem kann man in der Grafik ein sogenanntes CV-Diagramm sehen, wobei CV für Cyclovoltammetrie steht. Diese CV-Kurve ist für eine PDiTS-Polymerisation charakteristisch. Der Peak A ist der sogenannte Oxidations-Peak (Aufladen), während der Peak A' der sogenannte Reduktions-Peak (Entladen) ist. Diese Peaks sind reversibel, wogegen der Peak B der sogenannte irreversible anodische Peak ist. Dieser entsteht aufgrund von oxidativen Kopplungen der NiSalen-Fragmente, wodurch sich NiSalen-zentrierte-Radikalkationen bilden die später das Polymer PDiTS bilden.[11][14][8]. Dies ist der Grund wieso der Peak B in dieser Arbeit auch als Polymerisations-Peak bezeichnet wird. Auffällig in dieser Abbildung ist, dass die Massenzunahme vorallem in dem Potentialbereich vor den Peaks stattfindet. Das bedeutet, dass beim Polymerisations-Peak zwar die Grundlage für die entstehende Polymerkette geschaffen wird, da die Bestandteile entstehen, allerdings können diese Bestandteile sich bei niedrigeren Potentialen deutlich besser zusammensetzen und so zum eigentlichen Polymer werden. Während der Oxidations -und Reduktions-Peak mit jedem Zyklus wachsen, nimmt der Polymerisations-Peak mit jedem Zyklus ab. Das lässt sich damit erklären, dass die Polymerschicht immer dicker wird und damit viele Monomere nicht mehr nah genug an die Kathode kommen um dort zu kopplungsfähigem Material zu werden. Das Oxidations -und Reduktions-Peak zunehmen erklärt sich dadurch, dass ein dickerer Film mehr Nitroxyl-Radikale besitzt, die oxidiert werden können. Dieser Prozess ist reversibel, weshalb der Reduktions-Peak ebenso wachsen muss. Die Abbildung 2.5.B erklärt wieso die Masse vorallem im Bereich niedriger Potentiale zunimmt. Die oxidative Kopplung führt zu einer Anhäufung positiver Ladungen an der Elektrode bzw. dem Film, wodurch die Coulomb-Abstoßung zunimmt, die eine Polymerisation verhindert. Dies wird in [14] als Coulomb-Schild bezeichnet. Wenn nun das Potential wieder verrringert wird führt das zu einer Entladung des Films, wodurch das Coulomb-Schild abnimmt. Dies ist der Bereich in dem der Film am deutlichsten an Masse gewinnt. Dies beschreibt einen Zyklus der zyklischen Voltammetrie, auf den weitere Zyklen folgen können um den Film wachsen zu lassen. Dieses benötigte Wechselspiel zwischen steigendem und fallendem Potential ist also der Grund, wieso die zyklische Voltammetrie ein nützliches Verfahren darstellt um diesen Polymer-Film zu deponieren.

2 Theoretische Grundlagen

Da es nicht offensichtlich ist, welche Grenzen bei der zyklischen Voltammetrie festgelegt werden sollten um eine optimale Deposition durchzuführen, wurde in Abbildung 2.5.C untersucht wie die CV-Diagramme bei unterschiedlichen Potentialen aussehen:

- (i) Es wurde der Bereich so gewählt, dass der Polymerisations-Peak nicht erreicht wird, dadurch findet keine oxidative Kopplung statt, weshalb keine NiSalen-zentrierte Radikalkationen entstehen. Es kann also keine Polymerisation stattfinden. Bestätigt wird dies dadurch, dass Oxidations- und Reduktions-Peak nicht anwachsen.
- (ii) Hier wurden die Grenzen so gewählt, dass die Deposition wie in der vorigen Erklärung stattfindet.
- (iii) Die Grenzen liegen in diesem Beispiel so, dass der Oxidations -und Polymerisations-Peak im Bereich liegen, während der Reduktions-Peak abgeschnitten ist. Das bedeutet, dass der Film sich nie genug entladen kann um das Coulomb-Schild aufzulösen.
- (iv) Hier wird der Film zu stark oxidiert. Der zu stark oxidierte Teil führt zu einer geringeren Leitfähigkeit, wodurch die Oxidation weiterer Monomere verhindert wird.

2.1 Grundlagen der Organischen Batterie

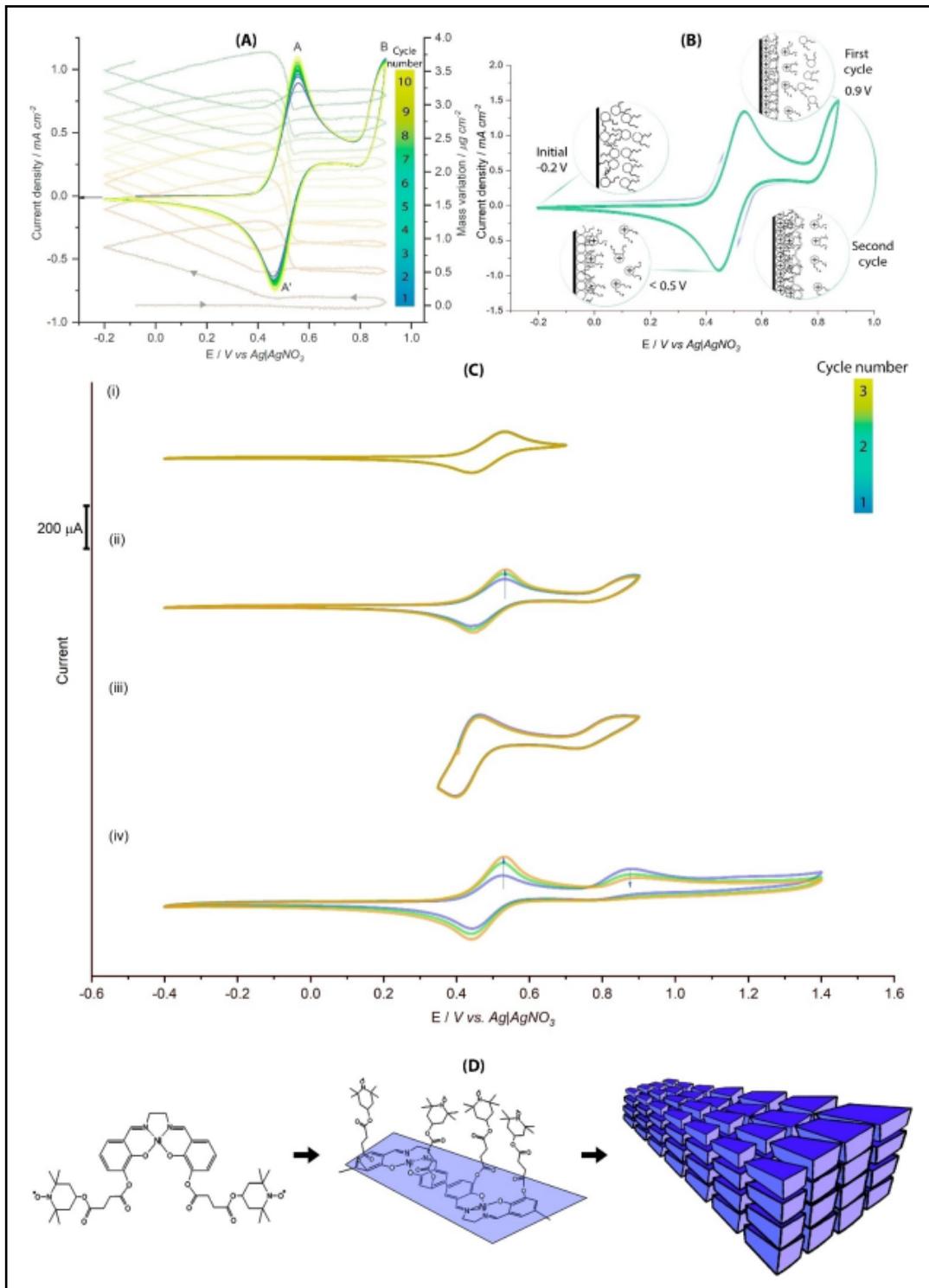


Abbildung 2.5: Deposition eines PDiTS-Films mit Hilfe zyklischer Voltammetrie A) EQCM-Analyse bei einer Deposition B) Ablauf der Elektropolymerisation und Coulomb-Schild C) Wahl verschiedener Grenzen für die Elektropolymerisation D) Veranschaulichung wie die Bestandteile sich stapeln. Entnommen aus [13]

2.2 Elektronenspinresonanz

2.2.1 Zeeman-Effekt

Der Zeeman-Effekt beschreibt den Einfluss eines äußeren Magnetfeldes auf ein ungepaartes Elektron. Dieses ungepaarte Elektron befindet sich entweder im Zustand Spin up oder Spin down. Ohne ein äußeres Magnetfeld sind diese Zustände energetisch nicht zu unterscheiden. Bei Existenz eines äußeren Magnetfeldes wird sich nun einer der beiden Zustände als energetisch günstiger herausstellen. Wird nun das Magnetfeld weiter verstärkt, so nimmt die Energiedifferenz zwischen den beiden Spin-Zuständen zu. Wird dem Elektron im energetisch niedrigeren Spin-Zustand nun genau die Energie zugeführt, die der Energiedifferenz entspricht, ändert sich der Spin-Zustand. Genauso kann dieses Elektron im energetisch höheren Spin-Zustand auch Energie in Höhe der Energiedifferenz abgeben, um in den energetisch niedrigeren Spin-Zustand zu fallen. Das Elektron kann also durch Absorption und Emission von elektromagnetischen Wellen seinen Spin-Zustand ändern, solange die Energie $h\nu$ der Energiedifferenz entspricht. Die Energiedifferenz in Abhängigkeit vom Magnetfeld wird über folgende Formel berechnet:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0 \quad (2.1)$$

mit h dem Plankschen Wirkungsquantum, ν der Frequenz der elektromagnetischen Welle, g dem g -Faktor, μ_B dem Bohrschen Magneton und B_0 dem Magnetfeld.

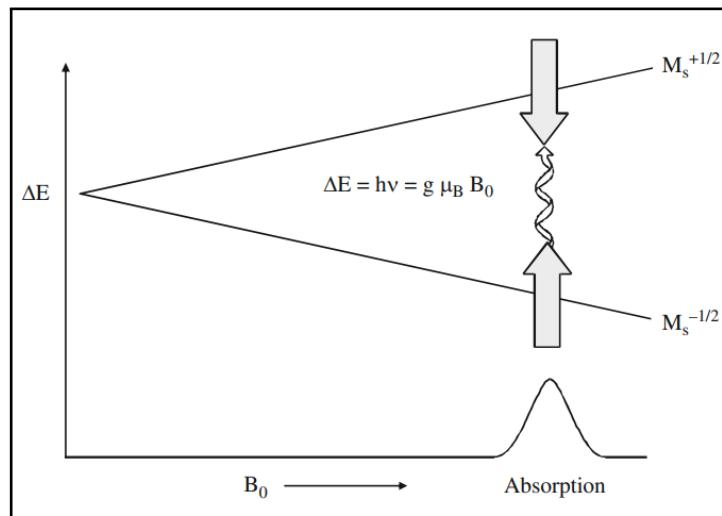


Abbildung 2.6: Die Energiedifferenz ΔE zwischen den Spin-Zuständen in Abhängigkeit des Magnetfeldes B_0 . (aus [3])

2.2.2 Linienverbreiterung

Wie in Abbildung 2.6 ersichtlich, kann die Form der gezeigten Absorption nicht allein durch den Zeeman-Effekt erklärt werden, schließlich würde man erwarten, dass es lediglich eine Absorptionslinie gibt und zwar dort, wo B_0 die Gleichung 2.1 erfüllt. Allerdings ergibt sich aufgrund der Heisenbergschen Energie-Zeit-Unschärfe bereits eine verbreiterte Absorptionskurve, da Energie und Zeit im Allgemeinen nicht gleichzeitig beliebig genau gemessen werden können. In diesem Fall bezieht sich Zeit auf die Lebensdauer des angeregten Zustands. Daraus ergibt sich die sogenannte natürliche Linienbreite, die das Minimum der möglichen Breite darstellt. Von Linienverbreiterung spricht man dann, wenn die Absorptionskurve über die natürliche Linienbreite hinaus verbreitert wird. Mögliche Verbreiterungen resultieren ebenso aus dipolaren Wechselwirkungen, Hyperfein-Effekten sowie der Austauschwechselwirkung. Die Austauschwechselwirkung ergibt sich aus Berechnungen der Quantenmechanik und besagt, dass nicht ununterscheidbare Teilchen einen anderen Einfluss auf die Energie eines physikalischen Systems haben, als wenn diese voneinander unterscheidbar wären. Dieser Energieunterschied resultiert aus einem zusätzlichen Term, dem Austauschintegral. Wichtig ist hierbei noch, dass die Austauschwechselwirkung ebenso zu einer Verschmälerung führen kann. Da in dieser Arbeit Polymer-Ketten untersucht werden in denen Radikale sich direkt nebeneinander befinden können, spielt hier die Austauschwechselwirkung als Effekt eine größere Rolle. Ebenso spielt auch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine wichtige Rolle bei der Entstehung der verbreiterten Linie. Die Wechselwirkungsenergie der wechselwirkenden magnetischen Dipole hängt davon ab, wie die zugehörigen magnetischen Dipolmomente orientiert sind, welchen Abstand diese zueinander haben und welchen Betrag sie haben. Werden Nitroxide also dicht gepackt wechselwirken die Elektronenspins miteinander. Interessant hierbei ist, dass die Wechselwirkung zu Null gemittelt wird, wenn die beobachtete Spezies sich schnell genug bewegt.[6]

2 Theoretische Grundlagen

2.2.3 Hyperfein-Aufspaltung

Der Kern eines Atoms kann ein magnetisches Kernmoment besitzen, welches mit dem Elektron wechselwirkt. Zum einen erzeugt das magnetische Kernmoment ein Magnetfeld, welches mit dem magnetischen Moment des Elektrons wechselwirkt, zum anderen wechselwirkt das magnetische Kernmoment mit dem vom Elektron verursachten Magnetfeld am Kernort. Dadurch kommt es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus, die sogenannte Hyperfeinaufspaltung. Da in dieser Arbeit mit Polymeren gearbeitet wird, ist hier noch anzumerken, dass die Nachbaratome ebenso einen Einfluss auf die Hyperfein-Aufspaltung haben. Durch den Einfluss von Stickstoff mit dem Kernspin $I = 1$ ergibt sich eine Aufspaltung in jeweils drei Linien. Wichtig bei dem Wechsel der Zustände, ist die Beachtung der Auswahlregeln. Es gilt $\Delta M_S = \pm 1$ und $\Delta M_I = 0$. Dadurch ergeben sich genau drei möglich Übergänge.

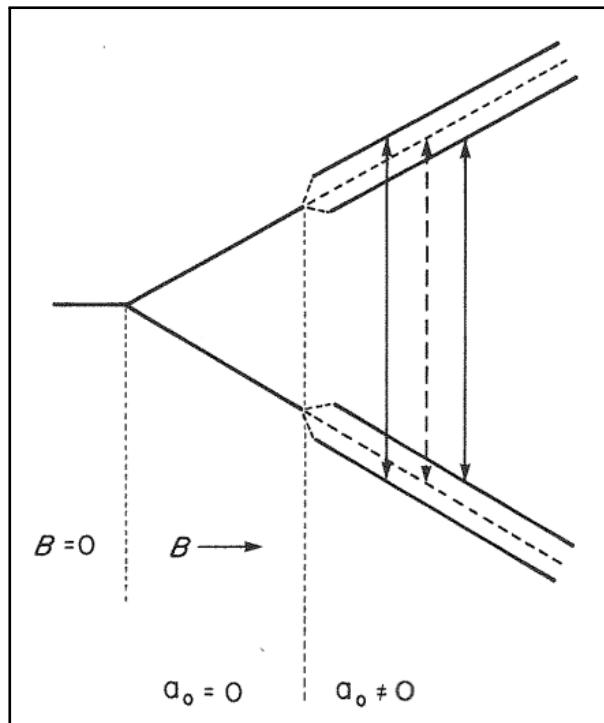


Abbildung 2.7: Kombination aus Zeeman-Effekt und Hyperfeinaufspaltung, mit $I=1$. In diesem Beispiel stellen die gleichlangen Doppelpfeile die Energiedifferenz ΔE dar, die überbrückt werden muss damit Übergänge induziert werden. In diesem Fall gibt es also drei Werte für das Magnetfeld, bei denen die Resonanzbedingung erfüllt ist. Entnommen aus [16]

2.2.4 Landé-Faktor und g-Matrix

Der Landé-Faktor ist das Verhältnis zwischen dem gemessenen magnetischen Moment und dem magnetischen Moment, dass lediglich aus dem Bahndrehimpuls resultiert. Für ein Elektron erhält man:

$$\frac{\vec{\mu}_s}{\mu_B} = g_s \frac{\vec{s}}{\hbar} \quad (2.2)$$

Dabei ist μ_s das magnetische Moment eines Elektrons, welches parallel oder antiparallel zu seinem Spin ausgerichtet ist. Der Landé-Faktor wird im folgenden als g-Faktor bezeichnet. Genau genommen besitzt der g-Faktor die Form einer 3x3 Matrix und wird deshalb auch als g-Matrix bezeichnet. Die g-Matrix ist symmetrisch, d.h. es gilt $g_{ij} = g_{ji}$. Die g-Matrix ist diagonalisierbar, d.h. es kann immer ein Koordinatensystem gewählt werden, sodass die g-Matrix nur noch Elemente auf der Diagonalen besitzt. Wenn diese Elemente alle gleich sind, also $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$, kann der g-Faktor als Skalar geschrieben werden. In diesem Fall spricht man von einem isotropen magnetischen Moment, also der Richtungsunabhängigkeit des magnetischen Moments. Die g-Matrix findet also nur dann Anwendung wenn eine Richtungsabhängigkeit vorliegt, d.h. wenn das magnetische Moment anisotrop ist. Liegt allerdings Anisotropie vor, muss der g-Faktor als Matrix betrachtet werden.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Probenmaterial

Bei dem verwendeten Material an dem die Messungen durchgeführt werden, handelt es sich um polymer di-TEMPO-Nickel-Salen (pDiTS). Diese Polymerstruktur besteht aus einer Aneinanderkettung von DiTS, den sogenannten Monomeren. Das Besondere an dieser Struktur ist, dass pDiTS ein leitfähiges Backbone besitzt. In Abbildung 3.1 sind die Bestandteile von pDiTS und deren zugehörige EPR-Signale zu sehen, sowie das EPR-Signal von pDiTS selbst. Dieses Vorwissen über die Form der EPR-Signale ist wichtig um in späteren Messungen gemessene EPR-Signale abgleichen zu können.

3 Experimentelle Grundlagen

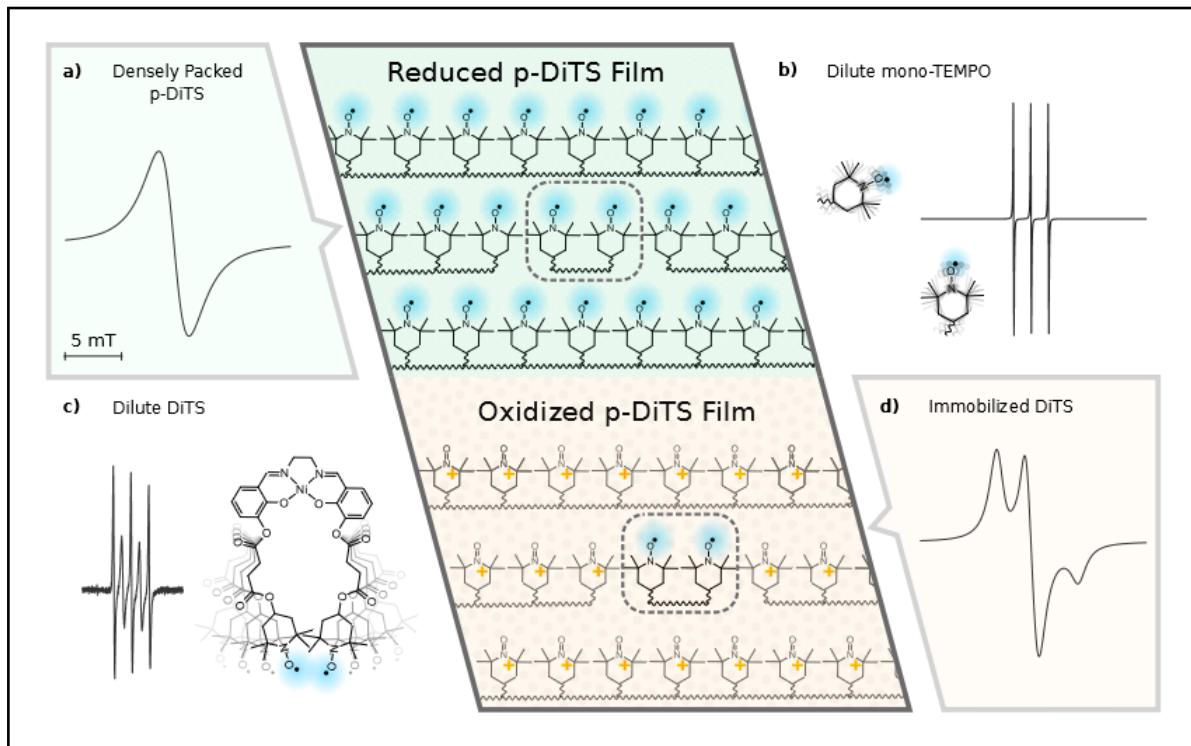


Abbildung 3.1: PDiTS und die zugehörigen Bestandteile in verschiedenen Umgebungen mit ihrem EPR-Signal. a) Dicht gepackt gibt es lediglich eine verbreiterte Linie, aufgrund der dipolaren Wechselwirkungen, sowie der Austausch-Wechselwirkung b) Aufgrund des Stickstoff-Atoms gibt es eine Hyperfein-Aufspaltung in drei Linien, woraus drei Übergänge folgen. Dazu liegt eine Anisotropie von g und A vor. c) Spektrum beweglicher Monomere, welches dadurch entsteht, dass sich in der Struktur zwei Nitroxyl-Gruppen so nah kommen, dass durch die Austauschwechselwirkung eine Fünf-Linien-Struktur entsteht. d) Dieses Spektrum zeigt ein immobilisiertes DiTS, zudem liegt eine Anisotropie von g und A vor.
Entnommen aus [10]

3.1.2 Batterie-Zelle

Substrat

Um die eigentliche Probe, also einen pDiTS-Film überhaupt deponieren und an ihr Messungen durchführen zu können, bedarf es einer Vorbereitung. Wie in der Abbildung 3.3 ersichtlich, handelt es sich bei unserem Substrat um ein Drei-Elektroden-System. Die Kathode, auf der sich der Film befindet, wird auch als Arbeitselektrode (WE=Working electrode) bezeichnet, während die Anode ebenso Gegenelektrode (CE=Counterelectrode) genannt wird. Die dritte Elektrode wird als Referenzelektrode bezeichnet. Als Material für die Kathode und Anode wurde Gold verwendet, da Gold eine hohe Leitfähigkeit besitzt und ein Edelmetall ist, weshalb es korrosionsbeständig ist. Da Gold nicht gut an der Quarzplatte haftet wurde eine dünne Chrom-Schicht auf die Quarzplatte gedampft, welche besser auf dem Quarz haftet als Gold. Das Gold kann nun auf die Chrom-Schicht gedampft werden und haftet somit auch besser. Für die Referenzelektrode wurde als Material Silber-Silberchlorid oder Silber verwendet. Um die Chloridschicht der Silber-Silberchlorid-Elektrode zu realisieren wird ein Silberdraht in Kalium-Chlorid getaucht und an den Draht ein positives Potential angelegt, wodurch Silber oxidiert und die Silber-Ionen an der Oberfläche mit Chlorid reagieren. Da sie in ähnlichen Experimenten vielfach genutzt wird, ist es aus Gründen der Vergleichbarkeit vorteilhaft die Silber-Silberchlorid-Elektrode zu wählen. Die Referenzelektrode wird benötigt um einen Referenzpunkt (Ausgangspunkt des Potentials) zu erhalten, da die elektro-chemischen Eigenschaften der Umgebung wechselhaft sind. Die Verbindung von Silber an der Oberfläche des Drahtes, mit Chlorid führt dann zu Silberchlorid (AgCl). Um einen Vergleich der Stabilität in der Elektrolytlösung (0.1 Molar) zwischen der Elektrode aus Silber und der Silber-Silberchlorid-Elektrode zu erhalten wurde folgende Messung durch geführt. In der Abbildung 3.2 kann man sehen, dass die Leerlaufspannung zwischen einer Referenzelektrode (Ag/AgNO_3) und einer Silber-Elektrode gemessen wurde, sowie ebenfalls die Leerlaufspannung zwischen der selbigen Referenz mit einer Silber-Silberchlorid-Elektrode bestimmt wurde. Dabei befand sich sowohl die Silber-Elektrode, als auch die Silber-Silberchlorid-Elektrode auf dem Substrat. Die Schicht beider Elektroden war also sehr dünn.

3 Experimentelle Grundlagen

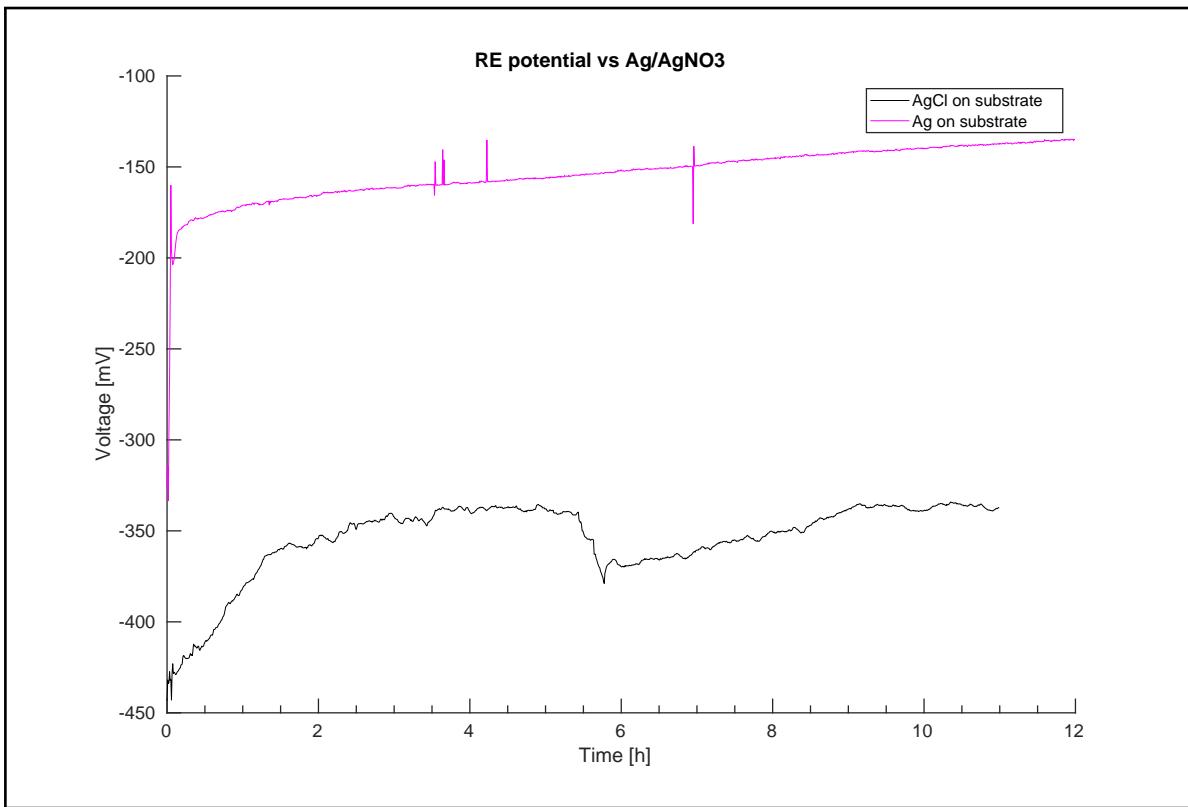


Abbildung 3.2: Stabilitätsvergleich zwischen der Silber-Silberchlorid-Elektrode und der Silber-Elektrode

In Abbildung 3.2 wirkt die Elektrode aus Silber stabiler, als die Silber-Silberchlorid-Elektrode, weswegen in den Messungen eine Elektrode aus Silber verwendet wurde. Allerdings bezieht sich diese Grafik auf ein voriges Modell des Substrates, bei dem eine sehr dünne Silberschicht auf die Quarzplatte gedampft wurde (mit dazwischenliegender Chromschicht). Mittlerweile wird die Referenzelektrode auf der Rückseite des Substrates in Form eines Drahtes befestigt (siehe Abbildung 3.3) und ist deutlich dicker. Es liegt die Vermutung nah, dass die Silber-Silberchlorid-Elektrode im vorigen Modell nur deshalb so instabil war, weil die erzeugte Chloridschicht nicht dick genug war und weil die Silberschicht nicht dick genug war, wodurch sich Instabilitäten ergaben. Beim vorigen Modell ließ sich häufig nach der Reaktion die entstandene Silber-Silberchlorid-Elektrode wegwaschen, was nicht gewollt ist.

Konstruktion

Um die folgende Konstruktion in einem EPR-Röhrchen mit 4mm Innen-Durchmesser zu realisieren, muss platzsparend gearbeitet werden. Die oben genannte Quarzplatte, auf der sich die Elektroden befinden, wurde wie in Abbildung 3.3 zu sehen, aus Stabilitätsgründen an einen Halter (Connector) geklebt. Dieser Halter ist ein zurechtgeschliffenes Stück aus Leiterplatten-Material (PCB), welches doppelseitig mit Kupfer beschichtet ist. Als Verbindungsstück zwischen Halter und Substrat werden sehr dünne Silberdrähte verwendet, die mit Zinn festgelötet werden. Die Kabel, welche die Verbindung zum Potentiostaten herstellen werden mit Zinn an den Halter gelötet und sind damit ebenfalls mit den Elektroden des Substrates verbunden. Wie in Abbildung 3.3 zu sehen ist, wird ein, am unteren Ende, verformtes EPR-Röhrchen verwendet. Dies wird bewerkstelligt, indem das Quarzglas am unteren Ende stark erwärmt wird, wodurch es leichter zu verformen ist und im inneren des EPR-Röhrchens ein Vakuum erzeugt wird, sodass sich durch den Druck das Material nach Innen zieht. Diese Modifikation des Röhrchens führt zu einem geringeren Volumen des benötigten Elektrolytes um die Elektroden abzudecken. Wieso das von großer Relevanz ist, wird in 3.2.2 erläutert. Die ganze Konstruktion (ohne Elektrolyt) wurde mehrfach ohne deponierten Film mit dem Spektrometer gemessen um herauszufinden, ob die Konstruktion ein Signal erzeugt. Es konnte kein Unterschied zwischen der Messung der Konstruktion und dem Background festgestellt werden, weshalb angenommen werden kann, dass diese Konstruktion zu keinen Hintergrundsignalen führt.

Elektrolytlösung

Die Elektrolytlösung wird durch das Auflösen des Salzes Et_4NBF_4 (Tetraethylammonium tetrafluoroborate) in Acetonitril (ACN) gewonnen. Die Salzkonzentration beträgt 0.1 Molar. Die Elektrolytlösung für das modifizierte EPR-Röhrchen besitzt eine Salzkonzentration von 1 Molar. Die Salzkonzentration im modifizierten EPR-Röhrchen besitzt hingegen eine deutlich höhere Salzkonzentration um die Leitfähigkeit zu erhöhen.

3 Experimentelle Grundlagen

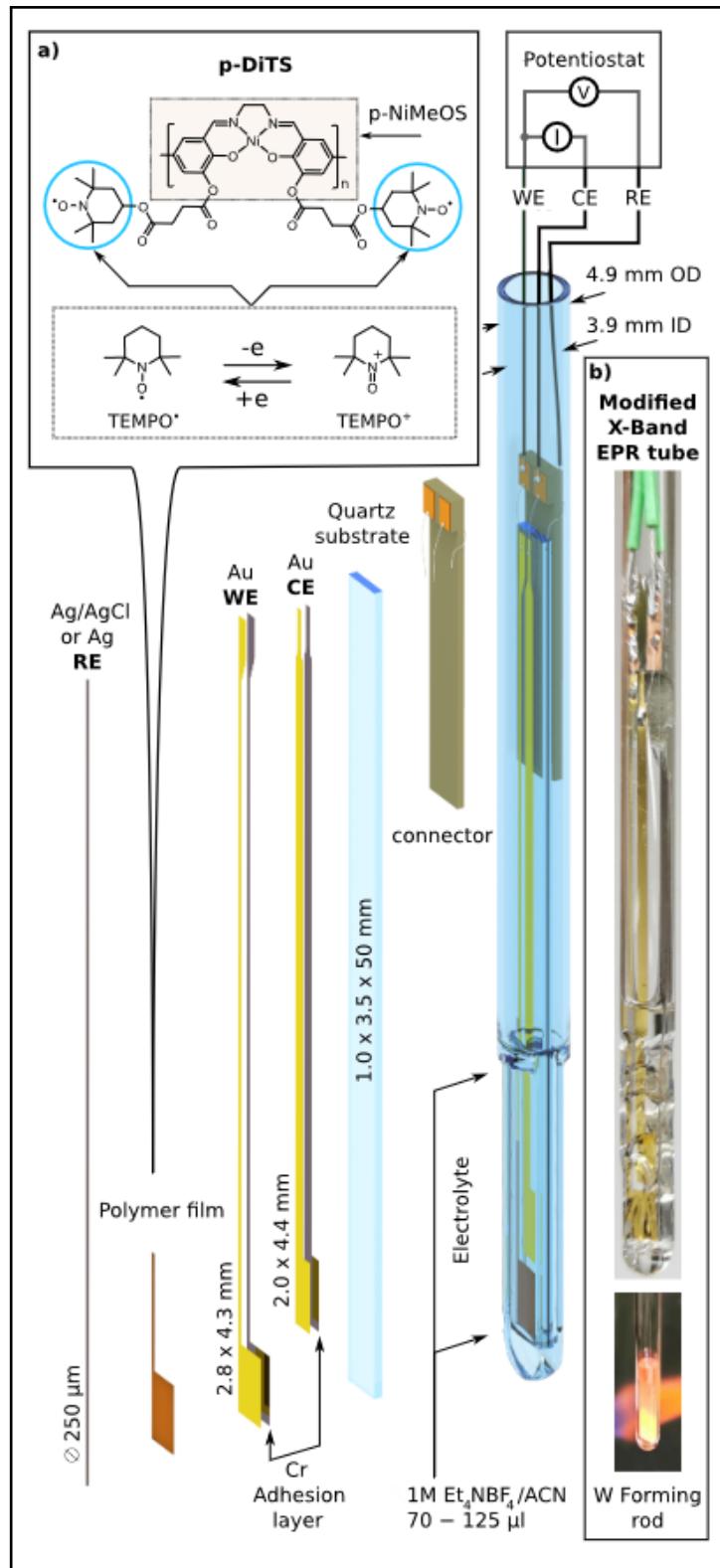


Abbildung 3.3: Das Substrat und sein Aufbau in einem modifizierten EPR-Röhrchen mit Elektrolyt, sowie die dazugehörige Verkabelung mit dem Potentiostaten. a) Prinzip der Oxidation/Reduktion des p-DiTS-Films auf dem Substrat. b) Foto der Modifikation des EPR-Röhrchens und des Substrates. Entnommen aus [10]

3.1.3 Deposition

Um einen pDiTS-Film auf die Arbeitselektrode zu deponieren, wurde das Substrat (Abbildung 3.3) in ein Gemisch aus Elektrolytlösung und Monomer-Pulver (0.001 Molar) getaucht. In der Monomer-Lösung wird eine Ag/AgNO₃-Referenzelektrode und eine Gegenelektrode aus Platin verwendet. Da die Deposition in einem größeren Behältnis stattfinden kann, kann hier die stabilere Ag/AgNO₃-Elektrode genutzt werden. Die Ag-AgNO₃-Elektrode ist ein Gläschen, in dem sich ein Silberdraht in Silbernitrat befindet und an dessen Ende sich eine Membran befindet. Diese Elektrode nimmt also deutlich mehr Platz ein und wäre für eine Anwendung im EPR-Röhrchen nicht geeignet. Um zu verhindern, dass sich während der Deposition etwas auf der Gegenelektrode des Substrates absetzt, wird die Platin-Elektrode verwendet. Platin bietet sich an, da es durch Erhitzung leicht zu reinigen ist.

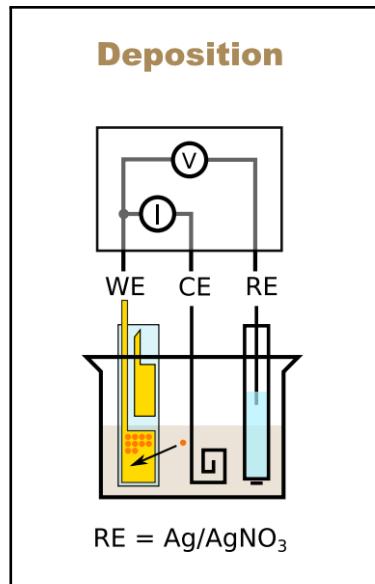


Abbildung 3.4: Der Aufbau für die Deposition, entnommen aus [10]

Durch zyklische Voltammetrie lagern sich nun die Monomere (DiTS) an der Arbeitselektrode an und bilden Polymerketten (pDiTS). Für die Deposition von pDiTS wurde die zyklische Voltammetrie im Bereich von -50mV bis 900mV durchgeführt, wobei eine Änderungsrate von 50 mV/s eingestellt wurde. Je nach Zustand der Referenzelektrode kann es zu Abweichungen des eingestellten Potentialbereichs kommen. Diese eingestellten Werte wurden auf Grundlage von [13] ausgewählt. Je mehr die Zyklen durchgeführt werden, umso dicker wird die Polymerschicht, wobei der Film durch andere Effekte, wie z.B. der Coulombabstoßung und dem steigenden Abstand zur Arbeitselektrode, mit jedem Zyklus tendenziell weniger dazugewinnt, bis schlussendlich kaum noch weiterer Film deponiert wird. Die Anzahl der Zyklen wurde auf 50 festgesetzt und bei jeder Messung beibehalten.

3 Experimentelle Grundlagen

Nicht alle Monomere die an dem Substrat haften tragen zu der Bildung von pDiTS bei und müssen daher entfernt werden, da diese ebenfalls ein EPR-Signal verursachen. Noch dazu besitzt der Film sogenannte Poren, in denen Monomere feststecken können. Um übrig geblieben Monomere zu entfernen wird die Probe gereinigt, indem folgender Zyklus durchgeführt wird. Zuerst wird das Substrat mit ACN abgespült, dann wird es in Propylenkarbonat getaucht um die Poren zu öffnen, dann wird es wieder in ACN getaucht und zum Schluss wird es ins Elektrolyt getaucht. Dieser Zyklus kann mehrfach wiederholt werden um möglichst viele Monomere zu lösen. In den folgenden Messungen wurden drei Zyklen durchgeführt. Ebenso wurden noch drei sogenannte Reinigungszyklen durchgeführt. Bis auf die Monomerlösung ist der Aufbau für die Reinigungszyklen mit dem Aufbau für die Deposition identisch. Statt der Monomerlösung befindet sich das Substrat im Elektrolyt. Nun wird wie bei der Deposition zyklische Voltammetrie mit den gleichen Einstellungen durchgeführt. Diese Reinigungszyklen wurden ebenso drei mal ausgeführt. Zum Schluss wird bei gleichem Aufbau noch für fünf Sekunden ein konstantes Potential von 900mV angelegt. Dies tut man um nochmal möglichst viele Monomere aus dem Polymer-Film zu entfernen.

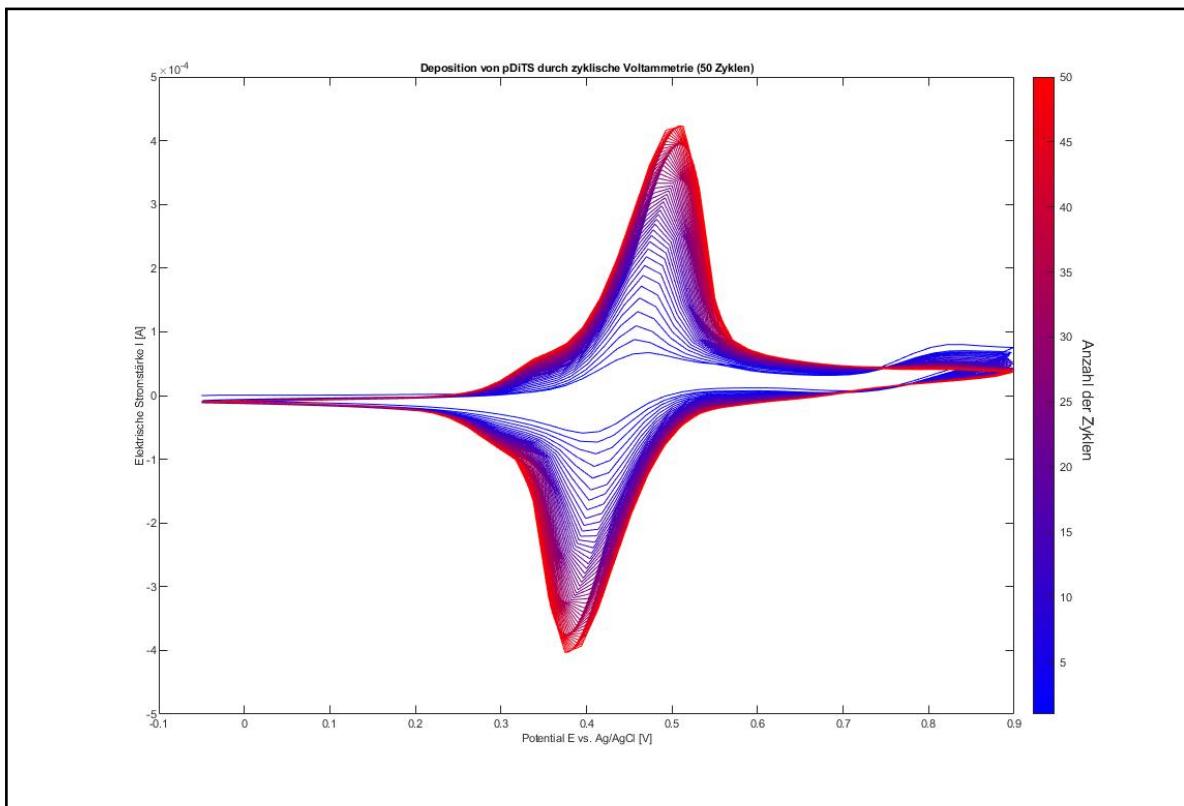


Abbildung 3.5: Deposition von pDiTS durch zyklische Voltammetrie (50 Zyklen)

3.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

3.2.1 Aufbau

Alle Messungen in dieser Arbeit wurden am Magnettech MS5000 durchgeführt. Der Magnettech ist ein Tisch-Spektrometer, welches im Vergleich zu anderen EPR-Spektrometern sehr Benutzerfreundlich ist. Das liegt daran, dass der Magnettech MS5000 automatisiert läuft, wo hingegen bei anderen Spektrometern mühsame Vorarbeit geleistet werden muss. Wie in der Einführung beschrieben wird in dieser Arbeit CW-EPR-Spektroskopie (Continuous-Wave) durchgeführt. Es folgt nun eine Übersicht über den allgemeinen Grundaufbau eines Spektrometers, wobei bis auf D, alle Punkte die Komponenten der Mikrowellenbrücke beschreiben.

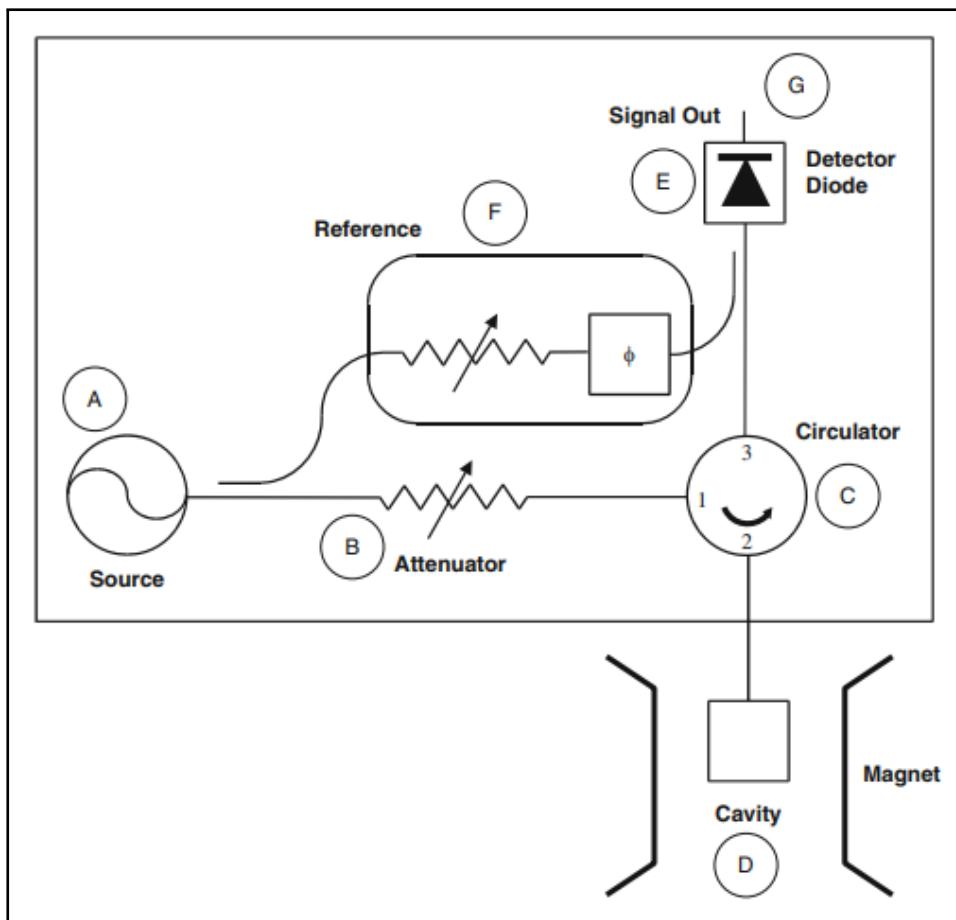


Abbildung 3.6: Allgemeiner Grundaufbau eines EPR-Spektrometers. Der Innere Rahmen zeigt die Bestandteile der Mikrowellenbrücke. Entnommen aus [3]

3 Experimentelle Grundlagen

- (A) Die Mikrowellenquelle: Von der Mikrowellenquelle aus werden Mikrowellen durch zwei Mikrowellenkabel geleitet.
- (B) Das Dämpfungsglied: Das Dämpfungsglied regelt die Mikrowellen-Leistung, die bei der Probe ankommen soll.
- (C) Der Zirkulator: Der Zirkulator leitet die Mikrowellen die vom Dämpfungsglied kommen zur Kavität und Mikrowellen die von dort reflektiert werden Richtung Detektor.
- (D) Die Kavität: In der Kavität befindet sich die Probe und das Magnetfeld, dessen Stärke vom Abstand der Magneten abhängt, der sich von außen regeln lässt.
- (E) Der Detektor: Einfallende Mikrowellenstrahlung wird von einer Detektor-Diode detektiert und in Strom umgewandelt.
- (F) Referenz-Arm: Da die Detektor-Diode bei einem bestimmten Diodenstrom optimal funktioniert, wird dieser Diodenstrom durch eine bestimmte Mikrowellen-Leistung aus dem Referenz-Arm erzeugt. Das Dämpfungsglied wird also auf die Detektor-Diode abgestimmt. Damit sich, aus der Kavität reflektierten Mikrowellen, mit den Mikrowellen aus dem Referenz-Arm an der Detektor-Diode kombinieren können muss zusätzlich noch die Phase angeglichen werden. Die Mikrowellen aus dem Referenz-Arm werden also noch in ihrer Phase angepasst.

3.2.2 Resonanzkavität

Die Resonanzkavität ist ein Hohlraum in den das EPR-Röhrchen mit der Probe eingeführt wird. Die Abmessungen dieses Hohlraums müssen in der Größenordnung der Wellenlänge des Wechselfeldes liegen, welche für ein X-Band (9.5GHz)-Spektrometer wie dem Magnettech etwa bei 3cm liegt.[6] In Abbildung 3.9 ist dargestellt wie die Felder in der Resonanzkavität liegen. Um in der Resonanzkavität stehende Wellen zu bilden muss die Resonanzfrequenz der Kavität gefunden werden. Dies wird als Abstimmen bezeichnet.

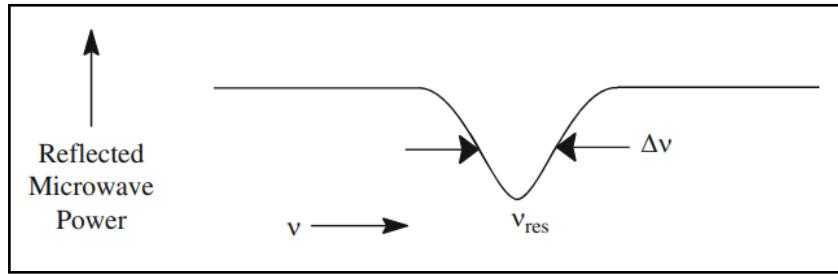


Abbildung 3.7: Reflexion von Mikrowellen in der Kavität. Entnommen aus [3]

In diesem Zustand werden kaum Mikrowellen reflektiert, wodurch die Energie der Mikrowellen im Resonator gespeichert ist, siehe Abbildung 3.7. Gebildete Mikrowellen, werden zu einem kleinen Teil von den Wänden der Resonator absorbiert, wo sie zu einer Erwärmung führen. Dem Resonator lässt sich eine Impedanz zuordnen. Die Zuleitung der Mikrowellen wird durch eine Iris gesteuert und eine Schraube dient als Blende, siehe Abbildung 3.8. Wenn beide Impedanzen aufeinander abgestimmt sind gilt der Resonator als kritisch gekoppelt. Wird nun eine Probe in die Resonanzkavität gebracht, absorbiert diese mehr Mikrowellen, wodurch sich die Impedanz des Resonators ändert, weshalb sich ein Ungleichgewicht einstellt. Nun werden Mikrowellen zur Brücke reflektiert und treffen auf den Detektor.

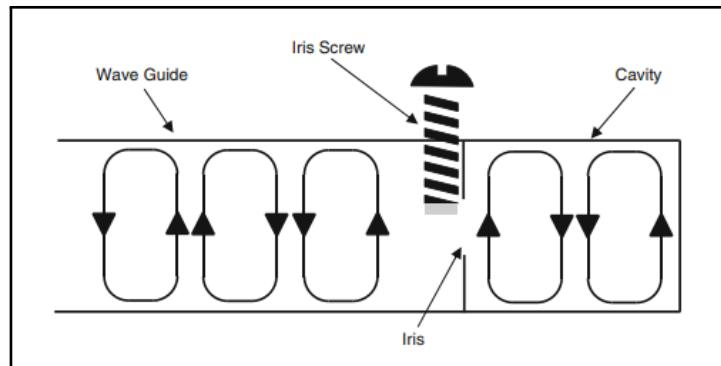


Abbildung 3.8: Zuleitung der Mikrowellen in die Kavität. Entnommen aus [3]

3 Experimentelle Grundlagen

Die kritische Kopplung wird von dem Magnettech MS5000 automatisch ausgeführt. Der Mikrowellenresonator ist so gebaut, dass sich der magnetische Feldanteil der erzeugten Wechselfelder an der Probe konzentriert, während gleichzeitig die elektrische Komponente im möglichst geringen Maße an der Probe auftritt. Da die elektrische Komponente des Feldes mit elektrischen Dipolen der Probe wechselwirkt, würde sonst ein erheblicher Mikrowellenverlust auftreten, der vermieden werden soll.[6]

Das Maß für die Dämpfung in einem Schwingkreis wird Gütefaktor genannt. Ist der Gütefaktor sehr groß, spricht das für eine schwache Dämpfung. In der EPR-Spektroskopie ist der Gütefaktor bzw. der Q-Faktor ein Maß für den Verlust, welcher möglichst gering gehalten werden soll. Auch hier gilt, dass ein hoher Q-Faktor für einen geringen Verlust steht. Spektren mit stark unterschiedlichen Q-Faktoren sind schwer zu vergleichen, da der Energieverlust zu einer nicht zu vernachlässigenden Änderung der Spektrums führt. Gerade bei polaren Lösemitteln, die in der EPR-Spektroskopie untersucht werden, stellt es eine große Herausforderung dar, den Resonator kritisch zu koppeln. Die zugehörige Formel aus [6] ist:

$$Q = \frac{\omega_0 L}{R} \quad (3.1)$$

ω_0 ist hierbei die Mikrowellenfrequenz, L ist die Induktivität und R ist der ohmsche Anteil der Impedanz.

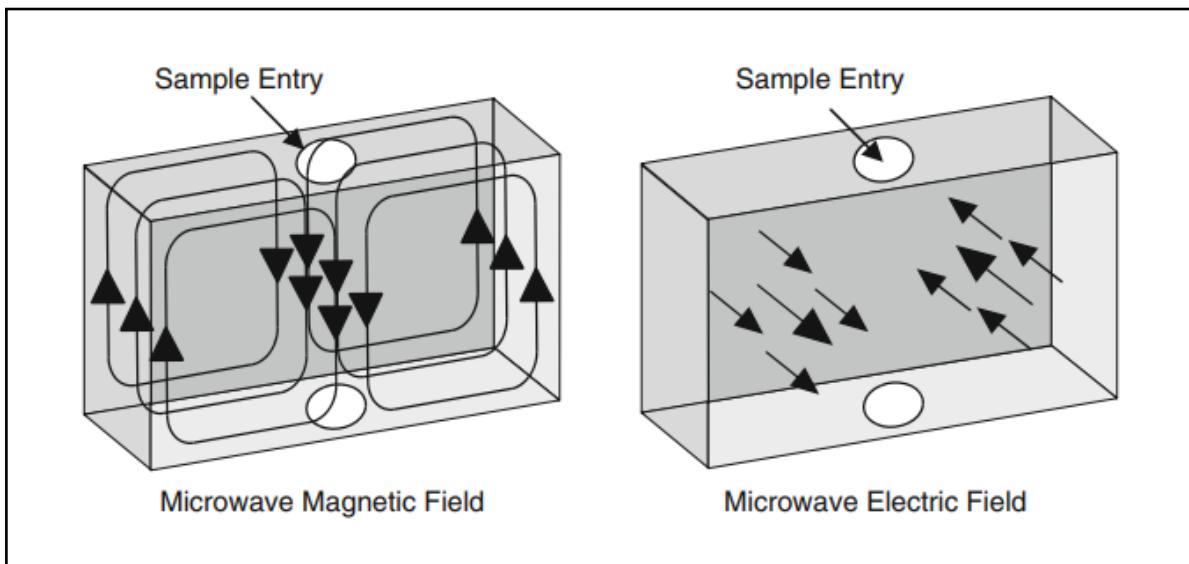


Abbildung 3.9: Feldverteilung in der Kavität. Entnommen aus [3]

3.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

Wird nun allerdings ein polares Lösungsmittel verwendet, wie in diesem Fall ACN, so wechselwirkt die elektrische Komponente mit dem elektrischen Dipolmoment der Moleküle, was zu einem Energieverlust führt. Der Q-Faktor ist dementsprechend sehr klein, also die Resonanzgüte sehr gering. Wenn sich das Probenröhrchen mit dem Elektrolyt im Zentrum befindet, kann der Resonator nicht kritisch koppeln, d.h. es musste eine Position gefunden werden, bei der der Resonator kritisch koppeln kann. Wenn sich der Film genau zentral in der Mitte des Resonators befand, musste er noch etwa 4 mm nach oben verschoben werden, damit der Resonator kritisch koppeln konnte.

3.2.3 Modulationsamplitude

Da aufgrund der Detektor-Diode ein Rauschen in das Signal mit eingeht wird das Signal mit einer bestimmten Frequenz moduliert, damit sich die Empfindlichkeit erhöht. Dafür wird ein Zusatzfeld mit 100kHz außerhalb des Resonators moduliert. Das hat die Folge, dass die eingestellte Modulationsamplitude die Form des resultierenden Spektrums beeinflusst. Das angezeigte Spektrum stellt nun die Ableitung des eigentlichen Absorptionsspektrum dar. Da das Magnetfeld sich laufend verändert nimmt es keine exakten Werte an, sondern schwankt in dem Bereich ΔB . Die Modulationsamplitude (Schwankung der Mikrowellenenergie) lässt sich am Gerät einstellen und ist die Breite ΔE , woraus sich dann das angezeigte Spektrum $\frac{\Delta E}{\Delta B}$ bilden lässt.[6] In Abbildung 3.10 wird die Modulation veranschaulicht.

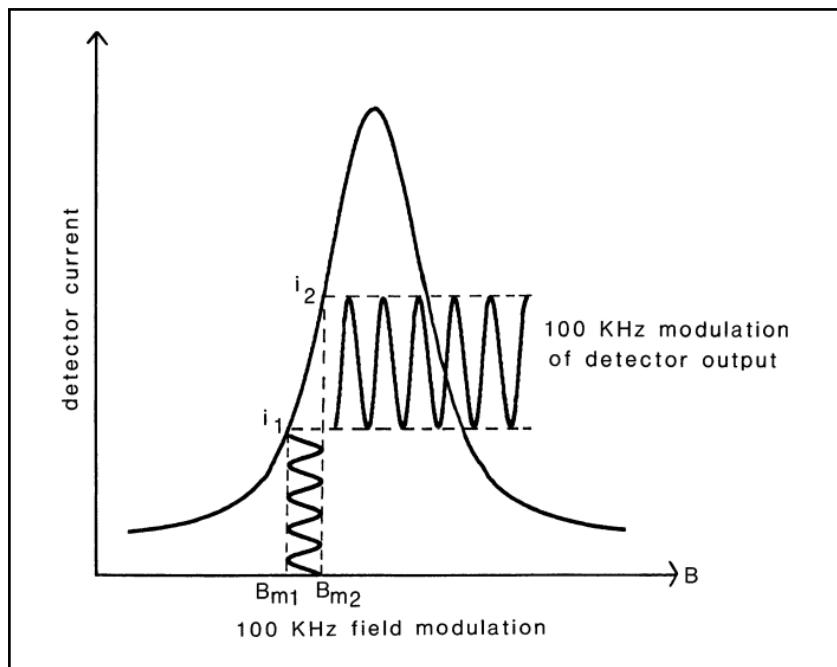


Abbildung 3.10: Veranschaulichung der Feldmodulation. Entnommen aus [3]

3 Experimentelle Grundlagen

Wie groß die Modulationsamplitude sein soll hängt von der Linienbreite des Signals ab. In Abbildung 3.11 sieht man auf der linken Seite wie das Vergrößern der Modulationsamplitude erst zu einer Erhöhung des detektierten Signals führt und dann zu einer Verzerrung und Verbreiterung führt. Im rechten Beispiel wird verdeutlicht, dass eine zu hohe Modulationsamplitude dazu führen kann, dass bestimmte Feinheiten bei der Detektion verschwinden können, die man mit einer niedrigeren Modulationsamplitude aufgezeichnet hätte.

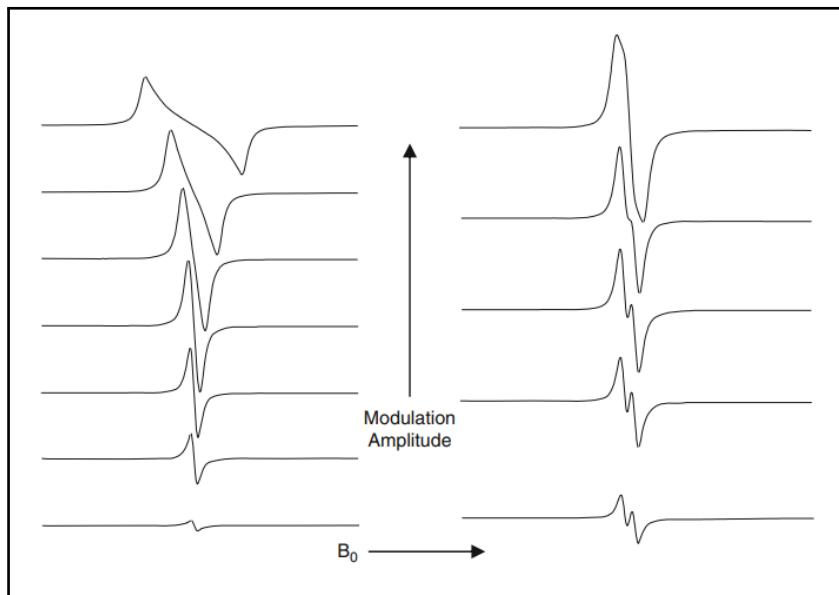


Abbildung 3.11: Einfluss der Modulationsamplitude auf das resultierende Signal. Entnommen aus [3]

Laut [3] stellt es einen guten Kompromiss zwischen diesen Effekten dar, wenn eine Modulationsamplitude gewählt wird, die der Breite des Signals entspricht (Peak zu Peak), wenn dieses bei niedriger Modulationsamplitude aufgenommen wurde. Da in dem untersuchten Polymer-film kleinere Signale ebenso detektiert werden sollen ist es sinnvoll die Modulationsamplitude so zu wählen, dass diese der Breite des kleinsten Signals entspricht. In diesem Fall ist dies das Signal von TEMPO, welches in 3.1.b zu sehen ist. Es hat sich die Modulationsamplitude von 0.3 mT ergeben.

3.2.4 Relaxation und Sättigung

Durch die Absorption von elektromagnetischen Wellen kann ein Elektron seinen Spin-Zustand wechseln, wodurch sich das magnetisches Moment des Elektrons ändert. Allerdings ist dieses bestrebt wieder in den energetisch niedrigeren Spin-Zustand zu fallen

3.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

und dabei wieder seine Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abzugeben. Die Relaxationszeit ist die Zeit, die ein Elektron nach der Anregung benötigt um von dem energetisch höheren Spin-Zustand wieder in den energetisch niedrigeren Spin-Zustand zu fallen. Theoretisch kann die Probe so stark mit Mikrowellen bestrahlt werden, sodass sich alle Spins im energetisch höheren Spin-Zustand befinden und eine Erhöhung der Mikrowellen-Leistung nicht zu einem Anstieg des Signals führen. Dies wird als Sättigung bezeichnet. Wenn die Signalamplitude proportional zu der Wurzel der Mikrowellenleistung ansteigt, ist in diesem Bereich keine Sättigung vorhanden. In Abbildung 3.12 sieht man das Ergebnis einer Power-Series. Eine Power-Series ist eine Messreihe bei der zu verschiedenen Mikrowellenleistungen Spektren erstellt werden um die Probe auf Sättigung zu prüfen. Für die Abbildung 3.12 wurde ein Maximum für jedes Spektrum bestimmt und im Anschluss eine Ausgleichsgerade berechnet. Wie in Abbildung 3.12 zu sehen ist, befinden sich im untersuchten Bereich alle Messpunkte ungefähr auf einer Linie. Das Signal steigt also in diesem Bereich linear an, wenn \sqrt{P} größer wird. Eigentlich sollte der Fit durch den Ursprung gehen, allerdings könnte aufgrund des Hintergrundsignals diese Verschiebung in der Grafik auftauchen, da durch ein Hintergrundsignal das Maximum niemals Null wird. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Ergebnissen anderer Spektrometer sind alle Spektren mit einer Mikrowellen-Leistung von 19 dB, also etwa 1.3 mW aufgenommen worden. Bei diesem Wert sollte keine Sättigung vorliegen.

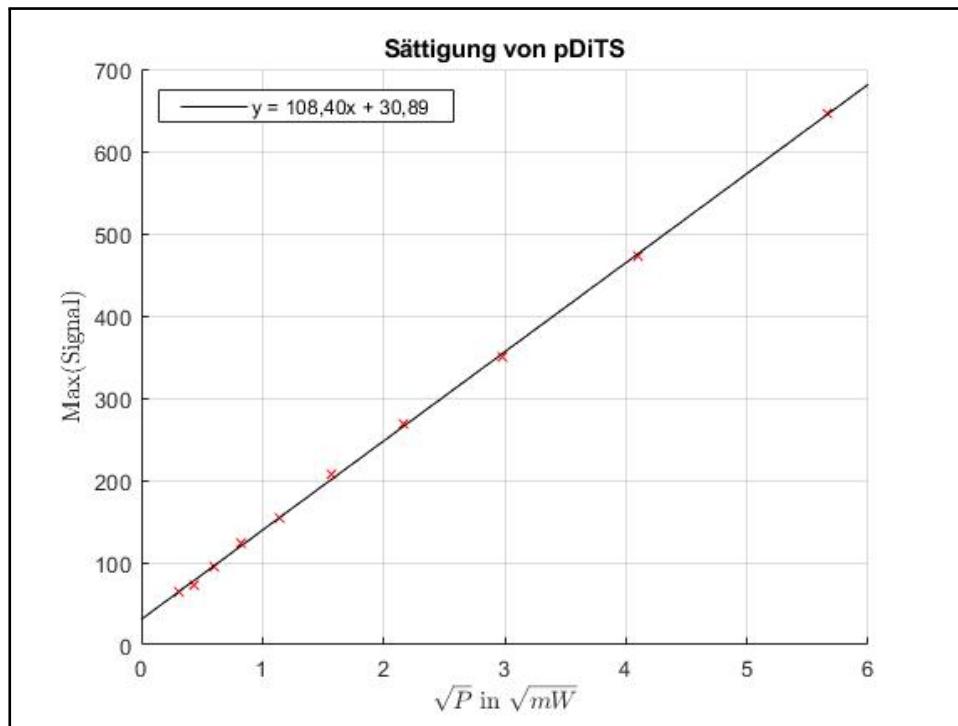


Abbildung 3.12: Das Ergebnis einer Power-Series

3 Experimentelle Grundlagen

3.2.5 Quantitative EPR

Um beim Spektroskopieren quantitative Ergebnisse zu erhalten wird die sogenannte Quantitative EPR betrieben. In dieser Arbeit spielt die quantitative Analyse der Probe eine große Rolle, da es in der Erforschung neuer ORB's von großem Interesse ist, wieviele Spins sich in der Probe aufhalten. Aus einem Spektrum lässt sich berechnen wieviele Spins sich in der Probe aufhalten. Dazu muss das Doppel-Integral eines Spektrums berechnet werden. Das liegt daran, dass das Spektrum die erste Ableitung der Absorptionskurve ist und die Absorptionskurve, die Kurve ist, die integriert werden muss um Rückschlüsse auf die Anzahl der Spins zu ziehen. Zudem wird noch eine Probe, gleichen Materials benötigt, bei der die Spin-Anzahl bekannt ist. Diese Referenzprobe ist für diese Arbeit TEMPO in Toluol. Das Programm, welches die Spektren korrigiert und die Spins zählt stammt von Domenik Spallek, wurde leicht abgeändert und nutzt Programme aus der Spin-counting-Toolbox von Christopher Engelhard. Das Programm ist im Anhang der Arbeit zu finden.

$$DI = c \cdot \underbrace{[G_R \cdot C_t \cdot n]}_{\substack{\text{Normierte} \\ \text{Einstellung} \\ \text{des} \\ \text{Spektrometers}}} \cdot \underbrace{\left[\frac{\sqrt{P \cdot B_m \cdot Q \cdot n_B \cdot S \cdot (S+1) \cdot n_S}}{f(B_1, B_m)} \right]}_{\substack{\text{Messbare} \\ \text{Parameter} \\ \text{Bestimmt} \\ \text{durch} \\ \text{EPR} \\ \text{Bildgebung}}} \quad (3.2)$$

Mit der Gleichung 3.2 lässt sich die Anzahl der Spins einer Probe berechnen, von der ein Spektrum aufgenommen wurde. Wenn das Integral bekannt ist muss die Gleichung nur nach n_S umgestellt werden. Bei den Normierten Einstellungen des Spektrometers steht G_R für die Empfängerverstärkung, C_t für die Wandlungszeit und n für die Anzahl an Scans. Bei den messbaren Parametern steht P für die Mikrowellen-Leistung in W, B_m für die Modulationsamplitude in Gauss, Q für den Q-Faktor, n_B für den temperaturabhängigen Boltzmann Faktor, S für den Gesamtspin und n_S für die Anzahl an Spins. Der Divisor $f(B_1, B_m)$ und der Transferfaktor c wurden bereits bestimmt und übernommen, weshalb beide als $T = 3.64177 \cdot 10^{-13}$ zusammengefasst werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Präprozessierung und Fehlerbetrachtung

Alle folgenden Messungen wurden am Magnetech ESR5000 durchgeführt. Der große Vorteil des Magnetech ESR5000, anderen EPR-Spektrometern gegenüber besteht darin, dass das Gerät eigenständig kritisch koppelt. An den meisten anderen EPR-Spektrometern ist das eine sehr mühsame Arbeit. Zudem ist die zugehörige Software ESR-Studio sehr benutzerfreundlich. Diese Software ermöglicht ein schnelles Einstellen von Messparametern ohne größeren Aufwand und ist bei der Auswertung der Daten behilflich, indem direkt nacheinander ausgeführte Messungen direkt miteinander verrechnet werden und das zugehörige resultierende Spektrum sowie die Rohdaten als xml-Datei ausgegeben werden. Bei den hier dargestellten Messungen handelt es sich immer um die ausgegebenen resultierenden Spektren. Um Messungen mit kalten Temperaturen durchführen zu können, muss ein dafür geeigneter Behälter mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden und von unten an die dafür vorgesehene Stelle, an den Magnetech sachgemäß angeschlossen werden (unter Berücksichtigung des Heizstabes). Mehr Einzelheiten zum sachgemäßen Anschließen können aus dem Benutzerhandbuch des Magnetech ESR5000 entnommen werden. Die Temperaturen in der Nähe der Probe können dann mit der Software eingestellt werden.

Es handelt sich bei allen Messungen um sogenannte *in situ* Messungen, da das an der elektrochemischen Zelle angelegte Potential mithilfe eines Potentiostaten erzeugt wird, während sich die Probe im Resonator des Spektrometers befindet. Die Probe bleibt also am Ort während der Potentiostat Einfluss auf den Ladezustand ausüben kann (Bei Gefrierung der Probe ist der Einfluss sehr begrenzt). Bei dem Potentiostaten handelt es sich um den Keithley 2450, der die Messungen als csv-Datei ausgibt.

Da die Messdauer relativ lang ist, wurde ein Programm verwendet, welches mit dem Potentiostaten und ESR-Studio interagiert, sodass Beides aufeinander abgestimmt werden konnte und so nach einigen Voreinstellungen die Messung automatisiert laufen konnte. Dieses Programm heißt EMRE, stammt von Ilia Kulikov und ist in der Programmiersprache Python geschrieben worden. Alle folgenden Spektren in diesem Kapitel sind bereits mit Programmen, in der Programmiersprache Matlab bearbeitet worden um Korrekturen durchzuführen. Zu diesen Korrekturen gehört die Korrektur der Backline, die Korrektur der Frequenz und die Reduzierung der Datenpunkte mittels Interpolation auf 1000 Datenpunkte, um Spektren miteinander verrechnen zu können,

4 Ergebnisse und Diskussion

diese sichtbarer zu machen und um sie besser miteinander vergleichen zu können. Da es zwischen den Spektren Unterschiede in der Mikrowellenfrequenz gibt, bei der diese augenommen wurde führt das zu einer Verschiebung längst der B-Feld-Achse. Um Spektren miteinander vergleichen zu können sollte eine Frequenzkorrektur durchgeführt werden. Dazu wird eine Referenzfrequenz festgelegt auf die jedes Spektrum genormt wird. In dieser Arbeit ist die Referenzfrequenz $\nu_{neu} = 9.4\text{GHz}$.

$$B_{neu} = \frac{\nu_{neu}}{\nu_{alt}} \cdot B_{alt} \quad (4.1)$$

Das Signal kann sich aufgrund technischer Gegebenheiten des Spektrometers von der B-Feld-Achse entfernen. Diese Verschiebung ist meist von linearer Gestalt und wird korrigiert indem zwischen den ersten Datenpunkten und den letzten Datenpunkten eine Ausgleichsgerade gelegt wird und diese vom Spektrum abgezogen wird. Neben der Probe nimmt das Spektrometer auch ein Hintergrundsignal (Background) auf, dieses kann nach der Frequenzkorrektur vom Spektrum abgezogen werden (Background-Korrektur). Diese Korrektur wird relevanter, wenn das zu analysierende Signal kleiner ist.

Wenn bei Notwendigkeit, eine Korrektur des Backgrounds sowie eine Korrektur des Q-Faktors durchgeführt wurde, wurde dies an der Grafik vermerkt. Die besagten Programme stammen von Domenik Spallek, der diese auf Basis der SpinCounting-Toolbox von Christopher Engelhard erstellt hat und wurden leicht abgeändert.

Es wurde für alle Messungen eine Modulationsamplitude von 0.3 mT eingestellt (siehe 3.2.3), sowie eine Mikrowellen-Leistung von 19 dB, also etwa 1.3 mW (siehe 3.2.4). Die Proben werden aus Gründen der Vergleichbarkeit alle in die gleiche Richtung ausgerichtet (Die Seite der Quarzplatte auf der sich die Elektroden befinden wird im Uhrzeigersinn um 90° von einem weggedreht wenn man vor dem Gerät steht). Der Film wurde entweder genau in der Mitte des Resonators positioniert (0 mm) oder 4 mm nach oben gezogen. Bei keiner Angabe befand sich die Probe bei 0 mm. Da bekannt ist, bei welcher Stärke des Magnetfelds, die Resonanzbedingung erfüllt ist, wurde der Bereich 327 mT - 347 mT eingestellt.

Einschätzung des Fehlers

Bei der Herstellung der Probe bis zur eigentlichen Messung müssen zudem viele Fehlerquellen beachtet werden, um diese wenn möglich zu vermeiden. Der bei der Präparation der Probe entstehende Fehler, ist schwer zu quantifizieren und Bedarf einer eigenen Untersuchung. Dazu zählt die Herstellung des Elektrolyts, die Herstellung der Monomerlösung, die Deposition und die Reinigungszyklen. Bei jeder Herstellung von Monomerlösung und Elektrolytlösung, gibt es leichte Abweichungen in der jeweiligen

4.2 Potentialabhängige Degradation

Zusammensetzung. Außerdem evaporieren beide Lösungen mit der Zeit und verändern so ihre Zusammensetzung. Das liegt daran, dass das ACN schwindet, während das Salz und die Monomere in der Lösung bleiben. Da bei jeder Deposition die Monomerlösung in einer anderen Zusammensetzung vorliegt, nimmt dies vermutlich Einfluss auf die Struktur des Films. Zudem befinden sich die Elektroden bei jedem Depositionsvorgang in unterschiedlichen Höhen, sie besitzen verschiedene Abstände zueinander und sie können in unterschiedliche Richtungen gedreht sein. Da die Arbeitselektrode in der Höhe leicht variieren kann, führt das dazu, dass auf dem schmaleren Teil der Elektrode ebenso ein Film deponiert wird, der dementsprechend zur Messung beiträgt. Bei den Reinigungszyklen wurde das Substrat in unterschiedliche Flüssigkeiten getaucht, wobei hierbei die Zeiten der Eintauchzeit variieren.

Ebenso ist das Einführen des Substrats in das modifizierte EPR-Röhrchen sehr fehleranfällig, da der modifizierte verengte Teil des EPR-Röhrchens den Film zerkratzen kann. Außerdem liegt das Substrat genaugenommen ein wenig in der Schieflage, während es sich im EPR-Röhrchen befindet. Dieser Effekt ist im modifizierten EPR-Röhrchen geringer, da es hier weniger Bewegungsspielraum gibt. Eine weitere Fehlerquelle ist das Befüllen des modifizierten EPR-Röhrchens mit der Elektrolytlösung, da hier die Menge variieren kann. Da das Röhrchen wahrscheinlich verunreinigt ist, wird es vor dem Einführen in das Spektrometer mit einem Fusselfreien Tuch abgewischt, welches davor mit Ethanol getränkt wird. Wird das modifizierte EPR-Röhrchen mit Inhalt nun in das Spektrometer eingeführt ist die Ausrichtung und Höhe ebenfalls nicht exakt. Während die Richtung allein mit dem Auge abgeschätzt wurde, ist bei der Höhe ein Lineal als Hilfsmittel verwendet worden.

Für diese Arbeit wird beim zählen der Spins von einem Fehler von $\pm 20\%$ ausgegangen. Dieser Wert wurde von Domenik Spallek übernommen.

4.2 Potentialabhängige Degradation

Bei den folgenden zwei Messungen wird untersucht, wie die elektrochemische Zelle auf unterschiedliche Potentiale reagiert und wie sich dies im EPR-Spektrum zeigt. Besonders interessant für diese Arbeit ist hierbei, Informationen über die Degradation des Materials bei verschiedenen angelegten Potentialen zu gewinnen. Der Potentialbereich, den es zu untersuchen gilt, wird so gewählt, dass er den Oxidations-Peak und den Reduktions-Peak beinhaltet. Da nun die Silber-Elektrode als Referenzelektrode verwendet wird, muss ein anderer Potentialbereich als bei der Deposition verwendet werden. Bei beiden Messungen wurde der Potentialbereich 200 mV - 1200 mV gewählt. Das Startpotential liegt bei 200 mV und wird bis 1200 mV in Schritten um 100 mV erhöht. Hat das Potential 1200 mV erreicht, wird es in Schritten um 100 mV verringert. Dies ähnelt einem Zyklus der zyklischen Voltammetrie, allerdings ist die Änderungsrate nicht konstant, da zwischen

4 Ergebnisse und Diskussion

den Potentialstufen unterschiedlich viel Zeit benötigt wird. Dies liegt unter Anderem an der unvorhersehbaren Zeit, die der Magnettech ESR5000 benötigt um kritisch zu koppeln. Im Prinzip wird versucht, den Film bei verschiedenen Potentialen, je nach Ausgangslage, zu oxidieren oder zu reduzieren. Beim Oxidieren wird der Film aufgeladen und beim Reduzieren entladen. Hierbei handelt es sich nicht um ein Laden oder Entladen im herkömmlichen Sinne, da kein konstanter Strom vorliegt.

4.2.1 Potentialabhängige Degradation bei kalten Temperaturen

Nah des Gefrierpunktes ist der Energieverlust durch die Elektrolytlösung, aufgrund von Mikrowellenabsorption, nicht mehr so groß, da durch die Gefrierung die thermischen Bewegungen der Moleküle unterdrückt werden. Das heißt, der Q-Faktor ist deutlich höher und das Problem der verlorenen Sensitivität durch die Elektrolytlösung wird umgangen. Durch die kalten Temperaturen verändert sich zudem das Verhältnis zwischen den Spins im energetisch höheren Zustand und den Spins im energetisch niedrigeren Zustand. Das liegt daran, dass hier die Boltzmann-Verteilung gilt, welche von der Temperatur abhängig ist. Allerdings bedeutet eine Gefrierung auch eine Einschränkung des Ladungstransports, die eine Oxidation oder Reduktion des Films nicht mehr zulässt. Aus diesem Grund muss bei der Auswertung des Signals die Temperatur berücksichtigt werden. Um dieses Problem zu umgehen, wird das Potential angelegt, wenn die Elektrolytlösung noch nicht gefroren ist und wird erst dann langsam abgekühlt. Wenn die Elektrolytlösung gefroren ist werden die Spektren aufgenommen. Das Potential bleibt auch beim Einfrieren permanent angelegt, da man verhindern möchte dass sich der Film selbst entlädt, bevor die Elektrolytlösung vollständig gefroren ist. Da der Salzgehalt den Gefrierpunkt der Elektrolytlösung stark beeinflusst, wurde hier eine Temperatur gewählt, die deutlich unter dem Gefrierpunkt von ACN liegt. Der Gefrierpunkt von reinem ACN liegt bei etwa 228.15 K, die eingestellte Zieltemperatur liegt bei 180 K. Es wurden bei jeder Gefrierung 10 Spektren aufgenommen, die mit der zum Magnettech ESR5000 zugehörigen ESR-Studio Software zu einem resultierenden Spektrum verarbeitet wurden. Insgesamt wurden 21 resultierende Spektren gemessen die in Abbildung 4.1 zu sehen sind (Das Spektrum zum Potential 1200 mV wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit zweimal dargestellt). Die Probe aus dieser Messung wurde 4 mm aus dem Zentrum des Resonators gezogen, da aufgrund der Automatisierung ein Dummy-Spektrum erstellt werden musste, weswegen das Spektrometer kritisch koppeln musste. Dies ist bei Raumtemperatur aufgrund der Elektrolytlösung in der Mitte des Resonators nicht möglich.

In Abbildung 4.1 lässt sich sehr gut erkennen, wie sich die Signalintensität der verbreiterte Linie bei steigendem Potential entwickelt. Wie erwartet kann man bei höheren Potentialen erkennen, dass die verbreiterte Linie im Vergleich zu den geringeren Potentialen deutlich flacher ist. Um die Größenordnung besser einschätzen zu können, wurden die Spins mit Hilfe der Spincounting-Toolbox gezählt und in Abbildung 4.2 in

4.2 Potentialabhängige Degradation

Tabellenform und grafisch veranschaulicht.

In Abbildung 4.2 lässt sich beim Oxidieren von 200 mV bis 700 mV ein linearen Anstieg erkennen, der beim Reduzieren von 900 mV bis 200 mV mit ähnlicher Steigung ebenso zu beobachten ist. Auch in dem Bereich, in welchem der Film fast vollständig oxidiert ist (ab 900 mV beim Oxidieren und bis 1100 mV beim Reduzieren), lässt sich ein linearer Anstieg erkennen. Zudem sieht man, dass sich beim Oxidieren die Anzahl der Spins von etwa 700 mV bis 900 mV stark reduzieren. Ab 700 mV lädt sich die elektrochemische Zelle also auf. Beim Reduzieren findet der rückläufige Vorgang von etwa 1100 mV bis 900 mV statt. Ab 1100 mV wird die elektrochemische Zelle also entladen. Vor 700 mV beim Oxidieren und nach 900 mV beim Reduzieren ist die elektrochemische Zelle also im ungeladenen Zustand. Im Bereich zwischen 900 mV bei der Oxidation und 1100 mV bei der Reduktion ist die elektrochemische Zelle im geladenen Zustand.

Allerdings ist es fragwürdig, weswegen das erste Spektrum, weniger Spins besitzt, als das letzte Spektrum. Eine Theorie ist, dass der lineare Anstieg, dadurch verursacht wird, dass im Laufe der Messung die Elektrolytlösung evaporiert und dadurch das EPR-aktive Material in der Lösung näher richtung Resonatorzentrum rückt.

Um zu verstehen, welches Signal die verbreiterte Linie nach der Messung überlagert, wurde die Differenz der beiden 200 mV Spektren gebildet. Nun bleibt nur noch, dass zu untersuchende Signal übrig, welches eine bekannte Form besitzt. In Abbildung 4.3 lässt sich eine ähnliche Form des Spektrums erkennen wie in Abbildung 3.1 (d).

Dabei könnte es sich also um immobilisierte DiTS handeln. Hierbei ist denkbar, dass sich diese DiTS im Film befinden und dort isoliert sind oder das sich eine Art Klumpen mit dem Material bildet und sich in der Elektrolytlösung befindet. Die zweite Möglichkeit wäre mit der oben genannten Theorie vereinbar, nach der sich die Spinanzahl deshalb vergrößert, weil der Spiegel der Elektrolytlösung absinkt und sich dadurch die gleichverteilten Teilchen in der Elektrolytlösung näher am Resonatorzentrum befinden. Unter diesen Umständen lässt sich schwer quantifizieren in welchem Ausmaß sich Bestandteile des Films durch angelegte Potentiale vom Film isolieren.

In Abbildung 4.2 ist die Entwicklung des Q-Faktors über den Verlauf der Messung zu sehen. Dabei ist auffällig, dass dieser während der Messung er einem Abwärtstrend folgt, was erstmal im Widerspruch zu der Annahme steht, dass das Elektrolyt in größeren Mengen evaporiert. Der Q-Faktor müsste mit sinkender Menge der Elektrolytlösung im modifizierten EPR-Röhrchen eher einem Aufwärtstrend folgen. Wieso der Q-Faktor diesem Verlauf folgt ist unklar. Es könnte möglich sein, dass sich Strukturen vom Film lösen, diese in die Elektrolytlösung diffundieren und bei Kontakt mit der Anode Elektronen aufnehmen. Dies würde in diesen Strukturen dazu führen, dass Oxammonium

4 Ergebnisse und Diskussion

Kationen wieder zu Nitroxiden werden und diese wieder ein EPR-Signal geben. Dies würde zu einer Verringerung des verbreiterten Signals führen und erklären wieso die Differenzkomponente zunimmt.

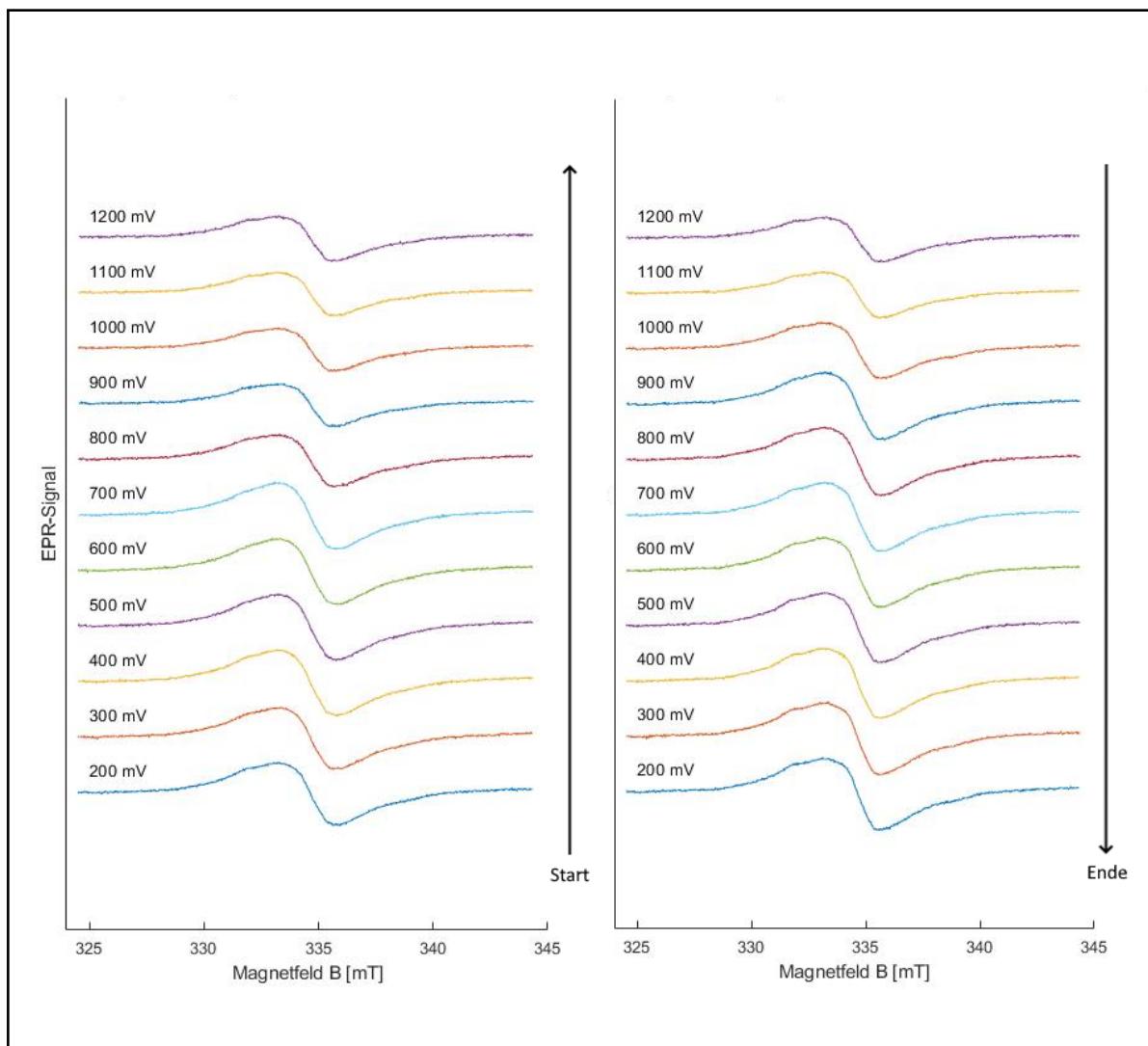


Abbildung 4.1: PDiTS-Spektren bei unterschiedlichen Potentialen bei kalten Temperaturen

4.2 Potentialabhängige Degradation

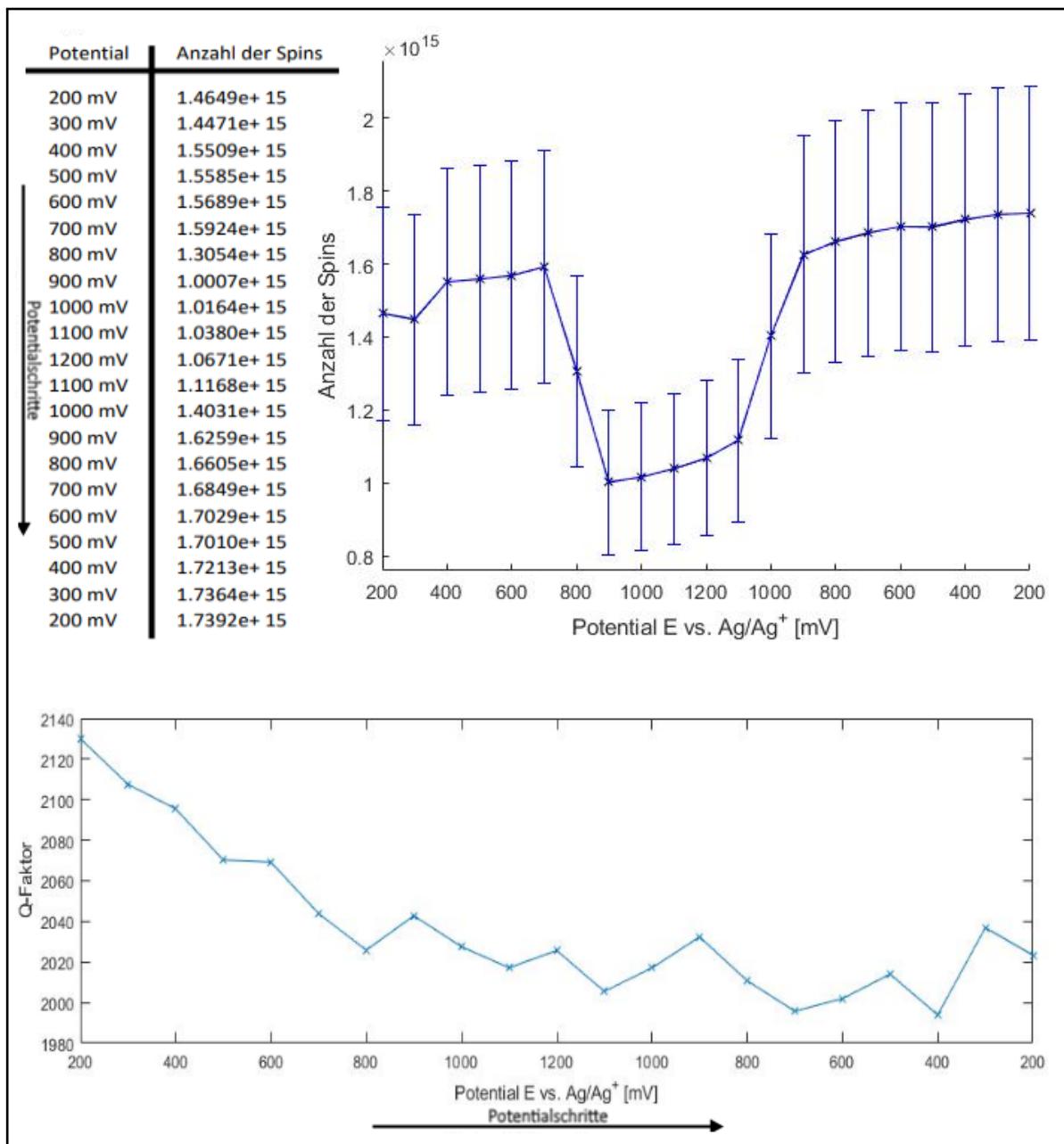


Abbildung 4.2: Q-Faktor und Spin-Analyse mit dem Fehler: $\pm 20\%$

4 Ergebnisse und Diskussion

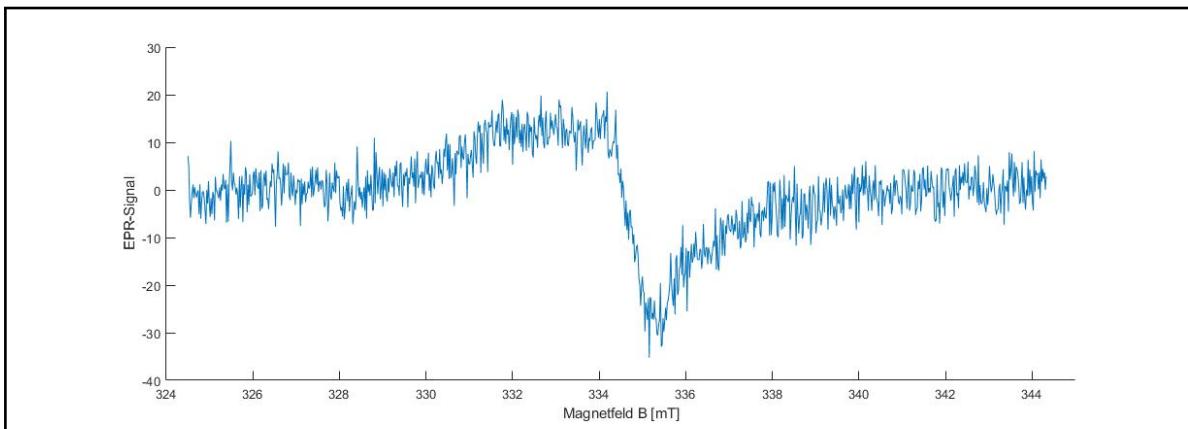


Abbildung 4.3: Spektrum, welches aus der Differenz der beiden 200 mV Spektren resultiert

4.2.2 Potentialabhängige Degradation bei Raumtemperatur

Bei dieser Messung wurde genauso vorgegangen wie oben beschrieben, nur das bei dieser Messung bei Raumtemperatur gemessen wurde, wodurch sich die Messzeit deutlich verkürzt. Zusätzlich wurde bei dieser Messung ein Spektrum in beiden Höhen (0mm und 4mm) ohne Elektrolytlösung aufgenommen, sowie ein Spektrum der Elektrolytlösung nach der Messung. Es lässt sich in Abbildung 4.4 erkennen, dass das erste Spektrum bereits von einem anderen Signal überlagert wird.

Dies könnte daran liegen, dass beim Hineinführen des Substrates, in das modifizierte EPR-Röhrchen, der darauf befindliche Film durch Reibung beschädigt wurde und somit Teile des Films in die Elektrolytlösung diffundieren. Dies würde den Anfangsbestand des Materials erklären, welches das zusätzliche Signal verursacht.

Auch bei dieser Messung lässt sich beobachten, dass mit steigendem Potential die verbreiterte Linie abnimmt und das es ein weiteres Signal gibt, welches im Verlauf der Messung kontinuierlich zunimmt. Dieses Signal wird nicht auf die selbe Art durch steigendes Potential ausgelöscht.

Das liegt vermutlich daran, dass es sich wahrscheinlich um Teile des Films handelt, die als Folge der Degradation in die Elektrolytlösung diffundieren und dort keine Verbindung mehr zum Grundgerüst haben. Somit geben die Nitroxyl-Radikale ihre Elektronen nicht mehr über das Grundgerüst ab und bleiben im Spektrum sichtbar.

4.2 Potentialabhängige Degradation

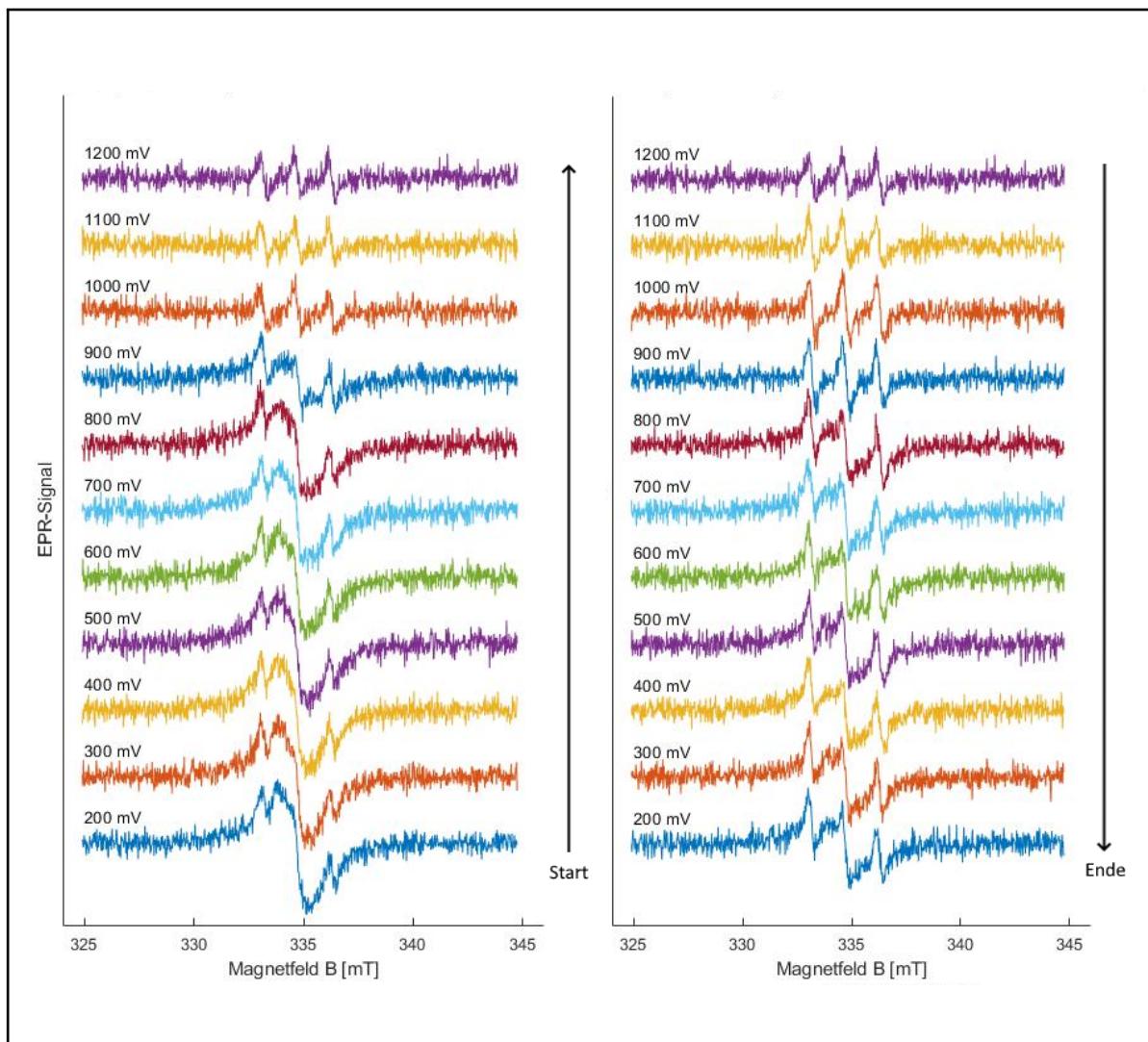


Abbildung 4.4: PDiTS-Spektren bei unterschiedlichen Potentialen bei Raumtemperatur

4 Ergebnisse und Diskussion

Um herauszufinden ob das zusätzliche Signal wirklich von Strukturen stammt, die sich in der Elektrolytlösung befinden, wurde nach der Messung das Elektrolyt separat untersucht. Dazu wurde das Substrat mit der Probe aus dem modifizierten EPR-Röhrchen entfernt und durch eine gereinigte Quarzplatte mit den selben Maßen ersetzt, um eine ähnliche Verdrängung im modifizierten EPR-Röhrchen zu erzeugen. Der Q-Faktor nimmt Werte zwischen etwa 315 und 317 an. Die Unterschiede im Q-Faktor der verschiedenen Spektren sind also sehr gering.

In Abbildung 4.6.c erkennt man die typische Struktur von Mono-TEMPO in Lösung (siehe Abbildung 3.1). Bei dieser Messung erkennt man einen deutlichen Unterschied zwischen dem ersten und letzten Spektrum. Das verbreiterte Signal ließ sich kaum wieder herstellen. Im Vergleich zu der Messung bei kalten Temperaturen ist hier die Intensität des Signals deutlich geringer, das Signal-Rausch-Verhältnis sichtbar kleiner und die Degradation deutlich stärker.

Letzteres lässt sich dadurch erklären, dass durch das Einfrieren der Ladungtransport weitestgehend unterdrückt wurde und damit die Degradation durch das Potential weitestgehend minimiert wurde.

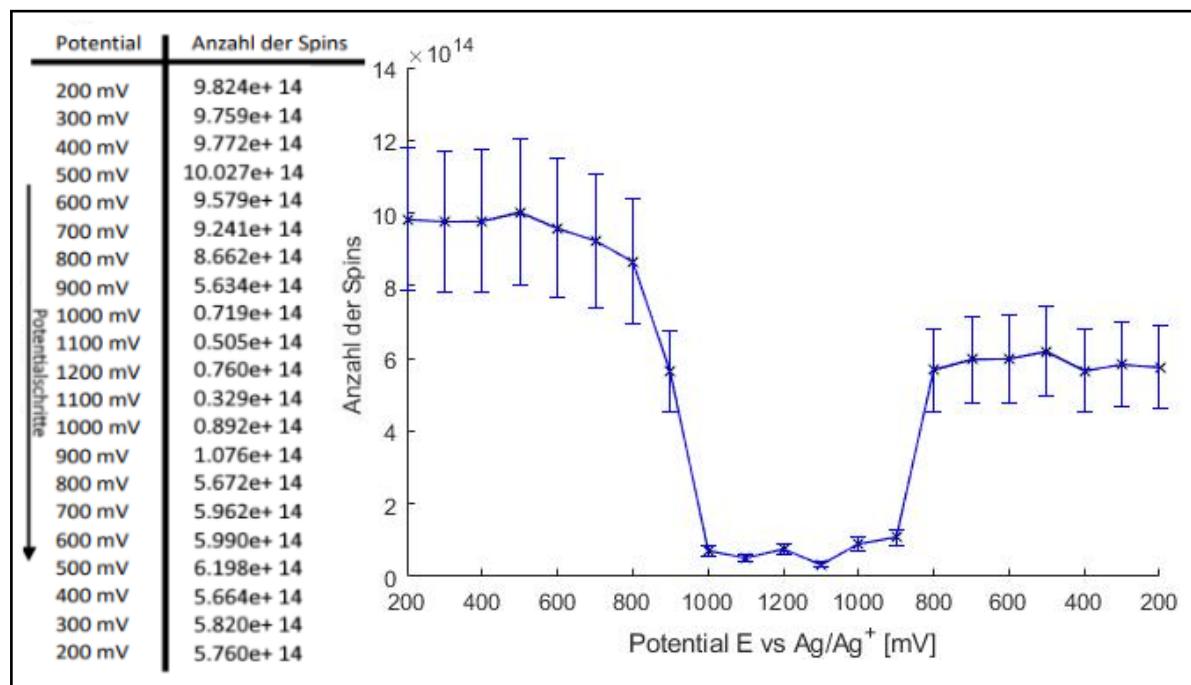


Abbildung 4.5: Spin-Analyse mit dem Fehler: $\pm 20\%$

4.2 Potentialabhängige Degradation

In Abbildung 4.5 sieht man einen Abwärtstrend der Spin-Anzahl im nicht oxidierten Zustand. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass sich die Zunahme der Spin-Anzahl bei der vorigen Messung (Abbildung 4.2) nicht durch die Evaporation von der Elektrolytlösung erklären lässt, da bei dieser Messung dieser Effekt deutlich stärker sein müsste.

Die Spektren mit trockenem Film (siehe Abbildung 4.6) wurden aufgenommen, damit der Einfluss der Höhe auf die errechnete Spin-Anzahl untersucht werden kann. Mit Hilfe der Spektren des trockenen Films lässt sich ein Faktor bestimmen, welcher diesen Einfluss quantifizieren kann, sodass eine realitätsnähere Aussage zu der Spinanzahl in der Probe gemacht werden kann. Der Faktor F_h der den Einfluss der Höhe korrigiert wird berechnet, indem die Anzahl der Spins bei einer Messung, während sich die Probe im Resonatorzentrum (0 mm) befindet, mit der Anzahl der Spins bei einer Messung, nachdem die Probe sich 4 mm über dem Resonatorzentrum befand ins Verhältnis gesetzt wird. Dies wird für die Spektren vor der Messung, sowie für die Spektren nach der Messung getan und der Durchschnitt errechnet. Bei dieser Berechnung wird lediglich der relative Fehler von 20% (aus der Zählung der Spins) betrachtet und entsprechend der Regeln der Fehlerfortpflanzung behandelt. Um ein brauchbares Ergebnis zu erhalten müsste eine größere Messreihe durchgeführt werden. Der hier errechnete Faktor ist nicht repräsentativ.

$$F_h = \frac{\frac{Spins_{Davor,0mm}}{Spins_{Davor,4mm}} + \frac{Spins_{Danach,0mm}}{Spins_{Danach,4mm}}}{2} = \frac{\frac{4.2089 \cdot 10^{15} \pm 20\%}{1.7499 \cdot 10^{15} \pm 20\%} + \frac{2.3352 \cdot 10^{15} \pm 20\%}{0.8803 \cdot 10^{15} \pm 20\%}}{2} \approx 2.5 \pm 0.5$$

4 Ergebnisse und Diskussion

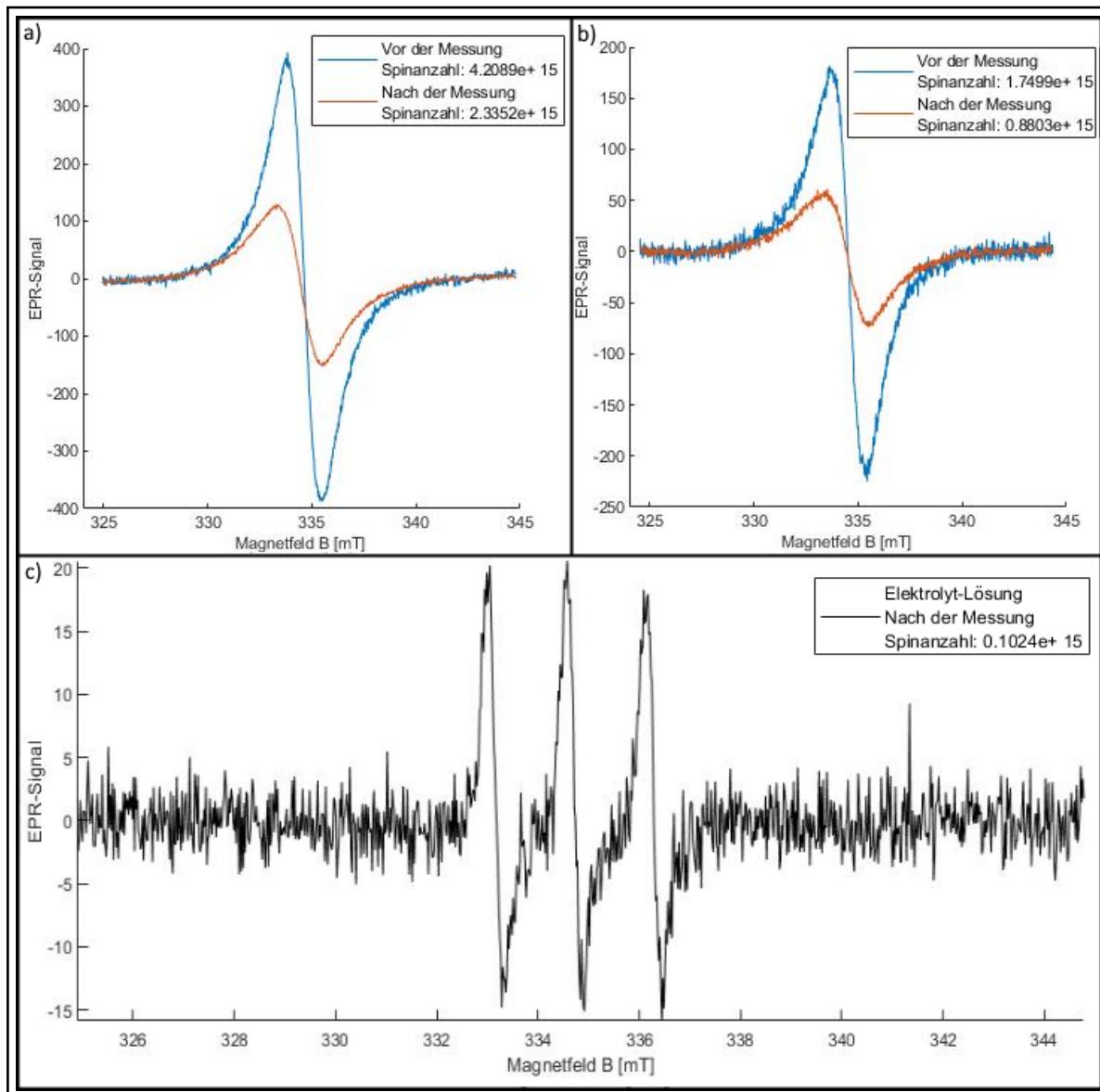


Abbildung 4.6: Spektren von pDiTS ohne Elektrolytlösung vor und nach der Messreihe aus Abbildung 4.4. und das Spektrum der Elektrolytlösung nach der Messung. a) 0 mm und Q-Faktor-Korrigiert b) 4 mm und Q-Faktor-Korrigiert

4.3 Degradation bei zyklischer Voltammetrie

Bei dieser Messung wurde die Degradation des Films untersucht, während dieser mit Hilfe von zyklischer Voltammetrie immer wieder oxidiert und reduziert wurde. Das Potential ändert sich dabei mit einer Scan-Rate von $50 \frac{mV}{s}$ und durchläuft insgesamt 80

4.3 Degradation bei zyklischer Voltammetrie

Zyklen. Der Bereich, der während eines Zyklus durchlaufen wird wurde auf 200 mV bis 1 V festgelegt. Besonders wichtig bei der Wahl der Grenzen ist, dass sich Oxidations -und Reduktions-Peak im gewählten Bereich befinden. Bei der Deposition befindet sich neben dem Oxidations-Peak bei höheren Potentialen der Polymerisations-Peak, der hier möglichst außerhalb des Bereichs liegen soll. Das liegt daran, dass hier ein mehrfaches Auf -und Entladen des Films untersucht werden soll (nicht im klassischen Sinne, da der Strom nicht konstant ist) und dafür nur die reversiblen Prozesse relevant sind. Nach jedem Zyklus wurde ein Spektrum mit einer Scan-Dauer von 600 s aufgenommen. Die restlichen Einstellungen entsprechen den Einstellungen der anderen Messungen.

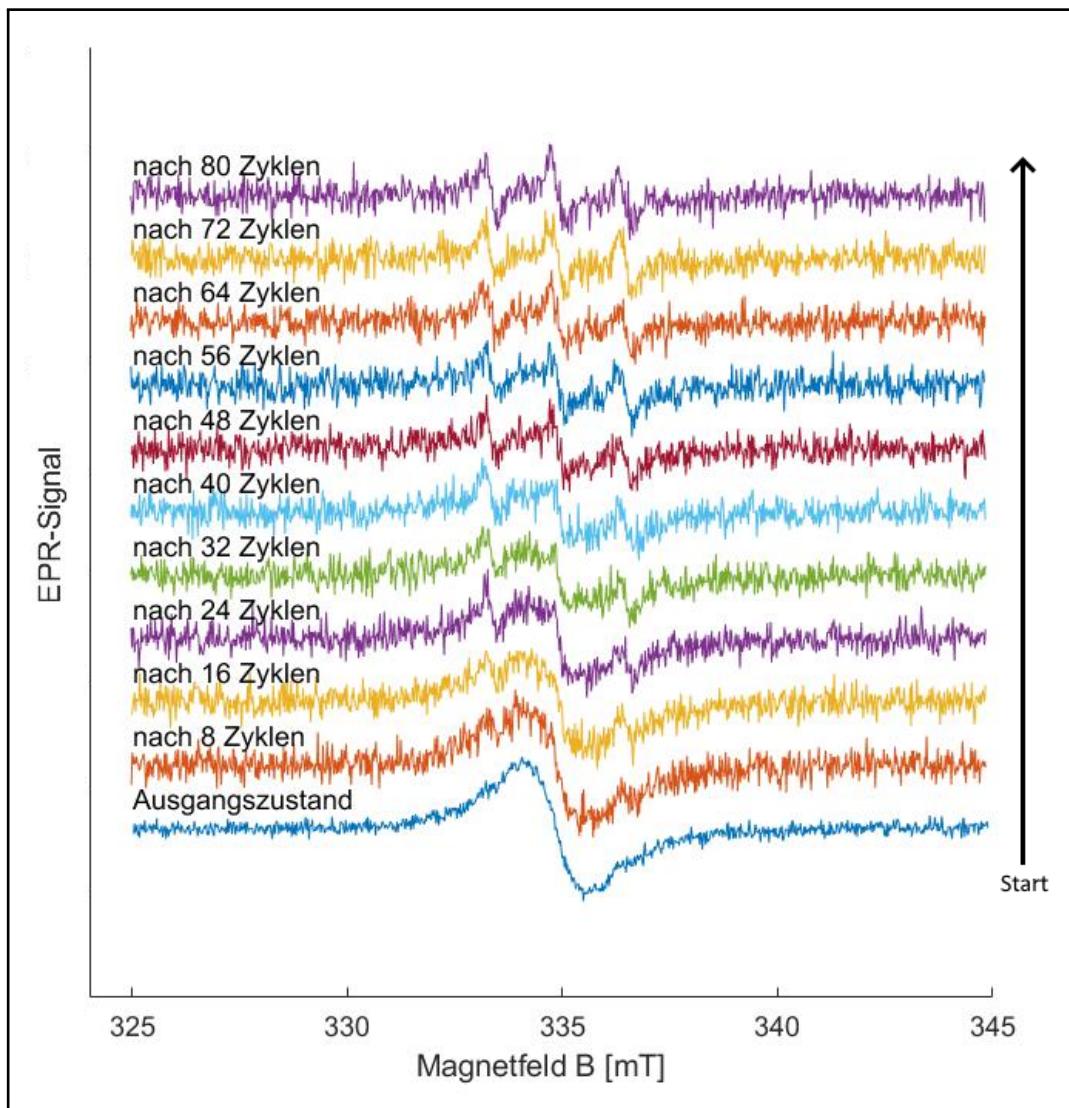


Abbildung 4.7: Spektren von pDiTS nach durchgeföhrten Degradationszyklen

4 Ergebnisse und Diskussion

Bei dieser Messung wurden wieder Spektren des trockenen Films auf beiden Höhen aufgenommen und die Elektrolytlösung nach der Messung spektroskopiert. Ebenfalls sieht man in 4.7, dass das Spektrum des Augangszustands mit anderen Einstellung gemessen wurde. All die genannten Spektren wurden mit den bekannten Einstellungen aus 4.2 aufgenommen. Zu dieser Messung wurde nach jedem Zyklus mit Hilfe des Potentiostaten ein CV-Diagramm aufgenommen.

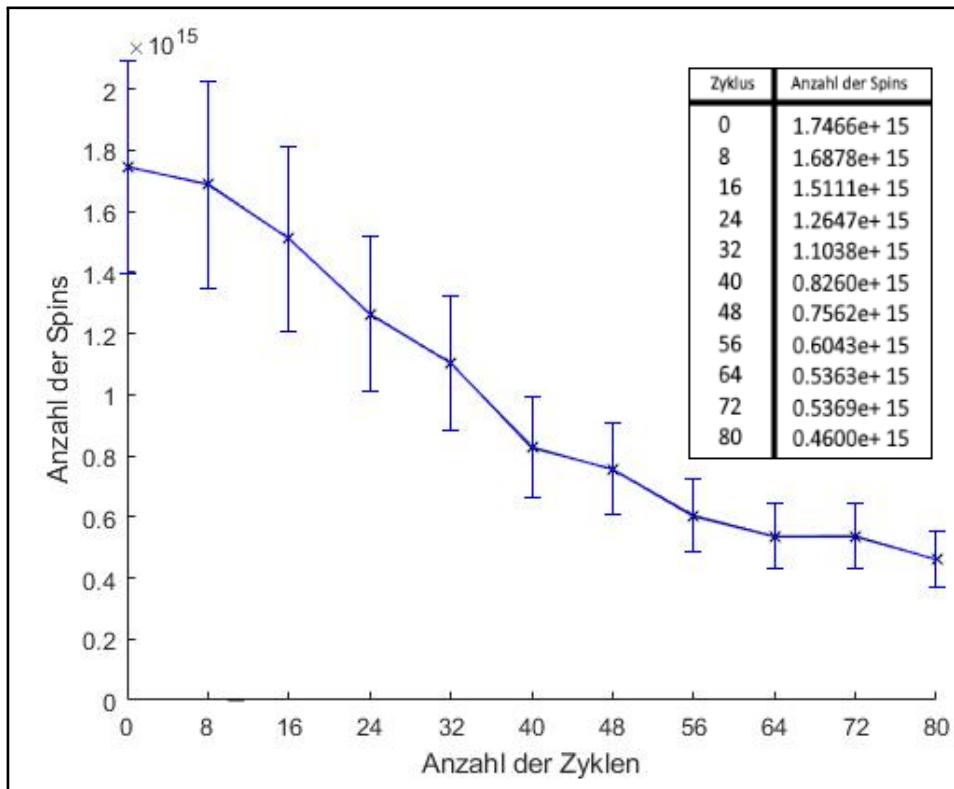


Abbildung 4.8: Spin-Analyse der Degradationsmessung mit dem Fehler: $\pm 20\%$

In Abbildung 4.7 lässt sich erkennen, dass die verbreiterte Linie mit mehr Zyklen abnimmt bis sie gänzlich verschwindet, während das Drei-Linien-Signal weiter zunimmt. Die Q-Faktoren der gezeigten Spektren liegen zwischen 321 und 314. In Abbildung 4.8 ist ein deutlicher Abwärtstrend der Spin-Anzahl zu sehen. In Abbildung 4.9.a und 4.9.b sind die Spektren vom trockenen Film auf verschiedenen Höhen zu sehen, wobei a vor der Degradation aufgenommen wurde und b danach. Die Form von 4.9.b sieht deutlich anders aus als die Spektren in 4.6.b.

Dies könnte daran liegen, dass hier eine viel stärkere Degradation stattfand, was dazu führt, dass die wenigen freien Elektronen im Film kaum noch Nachbar-Elektronen haben und somit keine Austauschwechselwirkung stattfindet. Die wenigen Nitroxyl-Radikale

4.3 Degradation bei zyklischer Voltammetrie

befinden sich allerdings immer noch in der Struktur des Film und sind daher immobil, weswegen das magnetische Moment anisotrop ist und eine ähnliche Form entsteht wie in 3.1.d gezeigt.

Auch bei dieser Messung lässt sich das Drei-Linien-Signal deutlich im Spektrum der Elektrolytlösung erkennen (siehe 4.9.d). Die CV-Kurve in Abbildung 4.9.c zeigt jeden Zyklus während der Messung. Die Zyklen werden im Anhang dieser Arbeit nochmal in 10er-Sets dargestellt um den Verlauf besser nachvollziehen zu können. Hier wird das bereits besprochene Problem (siehe 3.1.2) mit der Ag/Ag^+ -Referenzelektrode nochmal klar. In diesem Fall verursacht diese eine Verschiebung des Potentials, was dazu führt, dass sich der Oxidations-Peak weiter zu höheren Potentialen bewegt und sich der Oxidations-Peak dadurch irgendwann nicht mehr im Bereich befindet. Das bedeutet, dass bei höheren Zyklen der Film immer weniger oxidiert wird. Das hat vermutlich auch einen Einfluss auf die Degradation. Der Peak bei 200 mV lässt sich dadurch erklären, dass nach einem Zyklus 600 Sekunden lang ein Spektrum aufgenommen wird und der Film in der Elektrolytlösung ein elektrochemisches Gleichgewicht anstrebt. Nach der Aufnahme des Spektrums legt der Potentiostat zu Beginn des nächsten Zyklus wieder ein 200 mV Potential an, wodurch schlagartig Ladungen transportiert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

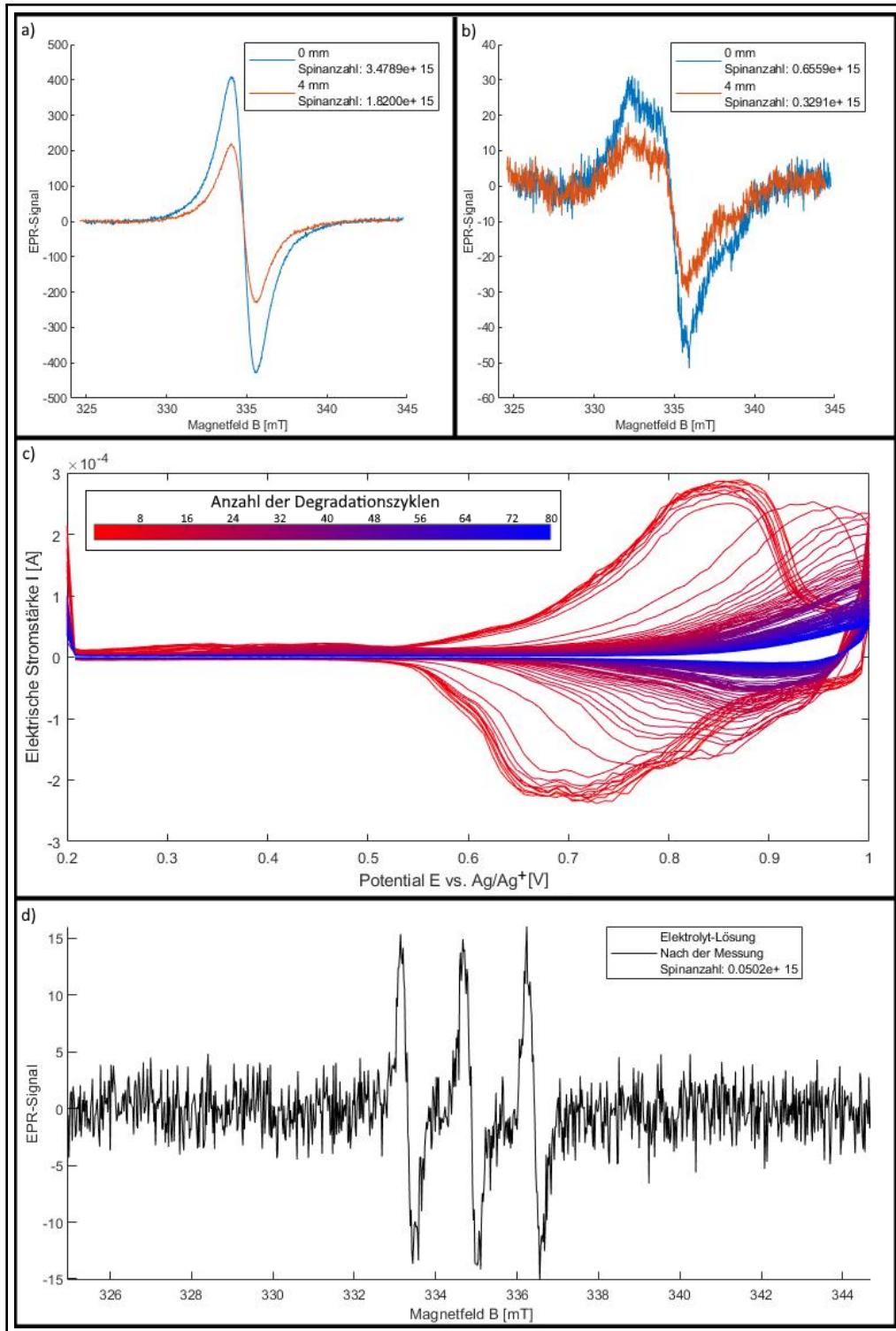


Abbildung 4.9: Degradationsanalyse von pDiTS a) Spektrum ohne Elektrolyt vor den Degradationszyklen bei 0mm und 4mm und Q-Faktor-Korrigiert. b) Spektrum ohne Elektrolyt nach den Degradationszyklen bei 0mm und 4mm und Q-Faktor-Korrigiert. c) CV-Diagramm der Degradationszyklen (zyklische Voltammetrie) d) Spektrum der Elektrolytlösung nach der Degradation

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Degradation des kathodischen Batteriematerials polymer-Di-TEMPO-Nickel-Salen (pDiTS) erfolgreich mithilfe von CW-EPR-Spektroskopie in-situ untersucht. Es ist also möglich, mit dem in dieser Arbeit gezeigten Aufbau der Batteriezelle, pDiTS mit CW-EPR-Spektroskopie zu untersuchen, während dieses als funktionierender Bestandteil der Batteriezelle agiert. Dafür musste darauf geachtet werden, dass die Batteriezelle aufgrund der Elektrolytlösung ein Stück aus dem Resonator gezogen wird. Dieses kann durch einen spezifischen Korrekturfaktor der in dieser Arbeit berechnet wurde korrigiert werden. Zudem konnte in diesem Aufbau zyklische Voltammetrie betrieben werden. Denkbar sind nun also auch Analysen anderer kathodischer ORB-Materialien mit gleichem Aufbau.

Es konnten in dieser Arbeit viele Informationen über die Degradation des Batteriematerials (pDiTS) gewonnen werden. Zum Beispiel konnte in allen Messungen gezeigt werden, wie sich Bestandteile des Polymer-Films lösen und als zweite Komponente im Spektrum auftauchen. Es wurde zudem herausgefunden, dass es kein Problem darstellt bei der Gefrierung der Elektrolytlösung, das an die Batteriezelle angelegte Potential zu halten um den Ladungszustand zu stabilisieren. Zudem konnte gezeigt werden, dass durch die Gefrierung, der Q-Faktor deutlich erhöht werden kann, da so die polaren Eigenschaften der Elektrolytlösung umgangen werden können.

In dieser Arbeit traten leider auch Probleme auf, die es zu lösen gilt. Fragwürdig ist, wieso in der Messung mit kalten Temperaturen, die Anzahl der Spins im Laufe der Messung zunehmen. Zudem wurde die Wahl der Referenzelektrode als großes Problem erkannt. Ein großes Problem besteht ebenso darin den Fehler richtig einzuschätzen, da es viele Fehlerquellen gibt, die schwer zu quantifizieren sind. Viele Fehler könnten in Zukunft durch Vereinheitlichung vom verwendeten Material verringert und messbar werden. Zum Beispiel sind die modifizierten-EPR-Röhrchen unabdingbar, jedoch sind diese immer Einzelstücke, weshalb jedes modifizierte-EPR-Röhrchen separat untersucht werden müsste.

Der nächste Schritt in der Analyse von pDiTS sollte es sein, dass Material im klassischen Sinne aufzuladen, also mit konstantem Strom zu oxidieren. Interessant wäre ebenso eine Analyse eines neuen Batteriematerials.

Literaturverzeichnis

- [1] Prof. Dr. Jan Behrends. *Batterien auf der Basis organischer Radikale*. Website der AG Behrends: <https://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-behrends/forschungsthemen/index.html>. Entnommen am 20.07.2022.
- [2] Lucienne Bugnon u. a. „Synthesis of Poly(4-methacryloyloxy-TEMPO) via Group-Transfer Polymerization and Its Evaluation in Organic Radical Battery“. In: *Chemistry of Materials* 19.11 (2007), S. 2910–2914. DOI: 10.1021/cm063052h.
- [3] Gareth R. Eaton u. a. *Quantitative EPR* .. Berlin Heidelberg: Springer Science Business Media, 2010. ISBN: 978-3-211-92948-3.
- [4] Christian Fribe, Alexandra Lex-Balducci und Ulrich S. Schubert. „Sustainable Energy Storage: Recent Trends and Developments toward Fully Organic Batteries“. In: *ChemSusChem* 12.18 (2019), S. 4093–4115. DOI: 10.1002/cssc.201901545.
- [5] Martin D. Hager u. a. „Polymer-Based Batteries—Flexible and Thin Energy Storage Systems“. In: *Advanced Materials* 32.39 (2020), S. 2000587. DOI: 10.1002/adma.202000587.
- [6] Prof. Dr. Gunnar Jeschke. *Einführung in die ESR-Spektroskopie*. Website der ETH-Zürich: https://ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/chab/physical-chemistry/epr-dam/documents/basicEducation/skripts/epr_skript_mainz_1998.pdf. Entnommen am 11.09.2022.
- [7] Jae-Kwang Kim. „Micro-fibrous organic radical electrode to improve the electrochemical properties of organic rechargeable batteries“. In: *Journal of Power Sources* 242 (2013), S. 683–686. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.169.
- [8] Kenichiro Koshika u. a. „An Aqueous, Electrolyte-Type, Rechargeable Device Utilizing a Hydrophilic Radical Polymer-Cathode“. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 210.22 (2009), S. 1989–1995. DOI: 10.1002/macp.200900257.
- [9] Kenichiro Koshika u. a. „An ultrafast chargeable polymer electrode based on the combination of nitroxide radical and aqueous electrolyte“. In: *Chem. Commun.* (7 2009), S. 836–838. DOI: 10.1039/B818087C.
- [10] Ilia Kulikov u. a. „Spins at work: probing charging and discharging of organic radical batteries by electron paramagnetic resonance spectroscopy“. In: (Apr. 2022). DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-zctv6.
- [11] PC Mandal u. a. „Electrochemical oxidation and reduction of nitroxides: A cyclic voltammetric and simulation study“. In: (2002).

Literaturverzeichnis

- [12] Anatoliy A. Vereshchagin u. a. „Key Features of TEMPO-Containing Polymers for Energy Storage and Catalytic Systems“. In: *Energies* 15.7 (2022). ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en15072699.
- [13] Anatoliy A. Vereshchagin u. a. „The Fast and the Capacious: A [Ni(Salen)]-TEMPO Redox-Conducting Polymer for Organic Batteries“. In: *Batteries & Supercaps* 4.2 (2021), S. 336–346. DOI: 10.1002/batt.202000220.
- [14] Anatoly A. Vereshchagin u. a. „Novel highly conductive cathode material based on stable-radical organic framework and polymerized nickel complex for electrochemical energy storage devices“. In: *Electrochimica Acta* 295 (2019), S. 1075–1084. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.149.
- [15] Alexandru Vlad u. a. „Melt-Polymerization of TEMPO Methacrylates with Nano Carbons Enables Superior Battery Materials“. In: *ChemSusChem* 8.10 (2015), S. 1692–1696. DOI: 10.1002/cssc.201500246.
- [16] John Weil. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, Second Edition*. Bd. 48. Jan. 2007. ISBN: 978-0471-75496-1. DOI: 10.1063/1.2808029.
- [17] Hyun Deog Yoo u. a. „On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion“. In: *Materials Today* 17.3 (2014), S. 110–121. ISSN: 1369-7021. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.02.014.