



Doctoral Thesis

Die Erzeugung von Radikalen in dielektrischen Flüssigkeiten mittels Feldemission

Author(s):

Höhener, Alfred

Publication Date:

1973

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089151> →

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. Nr. 4924

A

Die Erzeugung von Radikalen in dielektrischen
Flüssigkeiten mittels Feldemission

A B H A N D L U N G

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N
H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

A L F R E D H O E H E N E R
dipl. Nat.wiss. ETH Zürich
geboren am 7.1.1943
von Thal (St. Gallen)



Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent
Prof. Dr. R. R. Ernst, Korreferent

Summary

It was investigated if the fieldemission process can be used to generate radicals in inert solvents. In the first part, calculations of the necessary field strength (point-plate-electrode), the dependence of geometrical factors (radius of the emitter, distance of the electrodes) and of the expected emission currents (Fowler-Nordheim-Theory) are presented. The following part describes the adaption of the results to the construction of a high-voltage cell, which could be used in an ESR-spectrometer, the preparation of the solvents and the cycling system.

In the experimental part, first experiments are described which show the current-voltage dependence. There were three regions found: dark current, field emission region with changes of the current up to five orders, space charge limited region. Results for Cyclohexan and Dimethoxyaethan are given. Secondly the optimisation of the ESR-spectrometer with a PDP 8I data aquisition system is described, including measuring of the field with a magnetometer. Specially all parameters are discussed and starting from the substance parameter a scheme for the determination of the other parameter is developed.

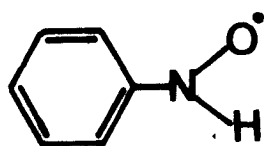
The ESR-results show that radicals generated in an electrochemical reduction process are different from the radicals generated in high fields. In the later process, starting from nitrobenzene at least four different radicals are produced. The most stable is a condensation product, an azoxybenzeneradical. The structure of which was inferred from comparison of the magnetic constants and simulation of the spectrum.

In appendix A, the influence on the line shape by modulation and simultaneous saturation of the line is discussed. Results are graphically given in terms of constant normalized modulation amplitude and variable saturation-parameter, and constant saturation and variable modulation amplitude. A criterion for the best Intensity-linewidth ratio is deduced.

In appendix B, the maximum attainable signal-noise ratio in the summation of time-dependent signals is calculated. The results for two cases are graphically presented:

1. Exponentially decaying signal,
 2. Transient in the chain of exponentially decaying signals.
- Practical rules for optimal measurements are given.

Das Phenylnitroxid selber dürfte über das Nitrobenzolanion, Nitrosobenzolanion und einer Wasserstoffabstraktion des Lösungsmittels gebildet werden. Fig. 4.85 e



Figur 4.85 e Phenylnitroxid

4.9 Zusammenfassung der Resultate

Es wurden folgende Radikale beobachtet:

- Nitrobenzolanion
- Nitrosobenzolanion
- Kohlenstoffradikal
- Oxyazoradikal
- Unbekannte Spezies

In den elektrolytischen Experimenten wurden nur die ersten beiden Radikale erhalten, während ohne Elektrolyt nur die andern Radikale gefunden wurden. Das Oxyazoradikal wurde dabei sowohl mit Fluss unter Benutzung des Datensystems, als auch mit den stationären Experimenten nachgewiesen. In beiden Fällen dauerte es einige Stunden bis die Radikale gesehen werden konnten. Im Gegensatz zu den elektrolytisch erzeugten Radikalen waren sie langlebig. Ein bedeutender Unterschied war die benötigte Konzentration an Nitrobenzol. Mit Elektrolyt wurde bei gleichem Nitrobenzolanteil eine Linienverbreiterung beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass es in Anwesenheit von hohen Feldern auch ohne Elektrolyt zu einer Radikalbildung kommt. Wie die verkohlten Rückstände und das ESR-Signal beweisen, wird das Lösungsmittel oder Nitrobenzol (oder beide) an der Spitze zersetzt. In den fortlaufenden Reaktionen wird in diesem System schliesslich

ein stabiles Oxyazoradikal gebildet. Der Ladungstransport selber dürfte in diesem System über die Anionen des Nitrobenzols, bzw. Nitrosobenzols stattfinden, deren stationäre Konzentration ist aber so gering, aus Raumladungsgründen, dass sie selber nicht nachgewiesen werden können.