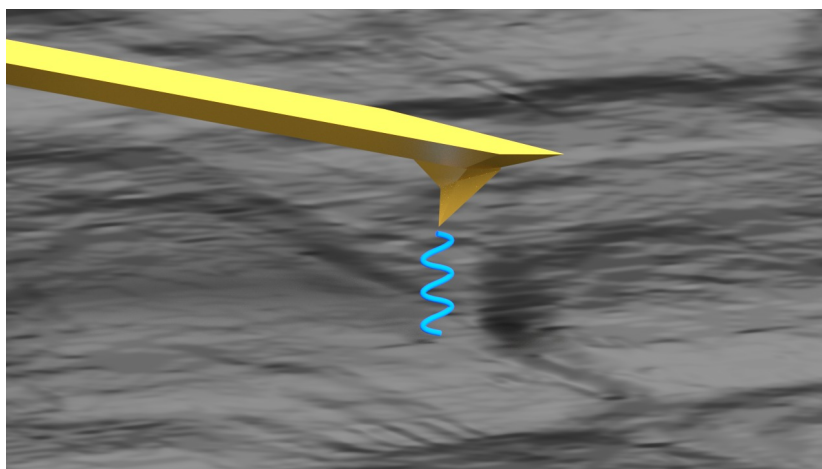


Electrochemische impedantie spectra met Atomic Force Microscope

Bram Heijblok

30 mei 2019



Bestemd voor:

Project Naam:	Electrochemische impedantie spectra met Atomic Force Microscope
Auteur:	Bram Heijblok
Organisatie:	Technische Universiteit Delft
Faculteit:	Reactor Instituut Delft (RID)
Onderzoeksgroep:	Storage of Electrochemical Energy (SEE)
Bedrijfsmentor:	W.J. Legerstee
Onderwijsinstelling	De Haagse hogeschool Delft
Eerste Examinator:	D.D. Land
Tweede Examinator:	J.B. Oostinga

Contactgegevens

Contactgegevens stagebedrijf

Bedrijf: RID Technische Universiteit Delft
Adres: Mekelweg 15
NL-2629 JB
Delft The Netherlands
Contactpersoon: Walter Legerstee
Web: <https://www.tudelft.nl/>

Contactgegevens stagiair

Naam: Bram Heijblok
E-mail: Bramheijblok@live.nl
Telefoon: +31 – (0) 6 – 81774639

Contactgegevens school

Bedrijf: De Haagse Hogeschool
Faculteit Technologie, Innovatie & Maatschappij
Opleiding Technische Natuurkunde
Adres: Gebouwnummer 40
Rotterdamseweg 137
NL-2628 AL Delft
The Netherlands
Web: www.haagsehogeschool.nl
Telefoon: +31 – (0) 15 – 260 62 00
Fax: +31 – (0) 15 – 260 62 01

Voorwoord

Deze scriptie betreft Electrochemische Impedantie Spectra (EIS) metingen met een Atomic Force Microscope (AFM) en is geschreven voor batterijonderzoek binnen de onderzoeksgroep Storage of Electrical Energy. De onderzoeksgroep is gehuisvest in het Reactor Instituut Delft (RID). Bij het RID zijn vele onderzoeksmethoden om materialen van batterijen te onderzoeken. De AFM moet dit uitbreiden.

In opdracht van de heer Legerstee ben ik bezig geweest om de EIS technieken met AFM te onderzoeken. Graag wil ik de heer Legerstee bedanken voor de vrije interpretatie van de opdracht in tegenstelling tot een afgekaderde opdracht. Dit gaf mij de vrijheid om zelf te bedenken wat ik met de opstelling wilde doen om EIS meetbaar te maken. Hieruit zijn vele metingen gekomen waarbij de heer Legerstee altijd even enthousiast was over de resultaten. Dit enthousiasme gaf de afstudeerplek een fijne onderzoek sfeer waarbij ieder resultaat graag gedeeld werd.

De afstudeeropdracht is uitgevoerd samen met Mark Boekel en Steven Boonstra. Hierbij heeft Steven Boonstra veel geholpen met het leren werken met de AFM en het werken in een glovebox. Mark Boekel en ik hebben nauw samengewerkt bij de onderzoeken uitgevoerd met de AFM. Graag wil ik Mark hiervoor bedanken.

Voor de gezellige sfeer wil ik naast Mark Boekel ook Sven Tesselaar bedanken. Sven Tesselaar had weinig met mijn onderzoek te maken maar hij was regelmatig bij onze opstelling te vinden om met z'n drieën te praten over van alles en niets.

Voor het neerzetten van een leesbare scriptie wil ik de volgende personen bedanken; Astrid Heijblok, Dennis Heijblok, Derek Land, Frank Wolkenfelt, Gijs Wassenaar en Walter Legerstee. Deze mensen hebben, soms met geringe inhoudelijk kennis, mijn scriptie doorgelezen en feedback gestuurd. In speciaal mijn moeder (Astrid) die eerst stellig ontkende ook maar iets te kunnen toevoegen aan mijn scriptie.

Om het voorwoord met een cliché af te sluiten wil ik mijn ouders, familie en vrienden bedanken voor alle steun tijdens mijn afstudeerstage.

Bram Heijblok

Samenvatting

Voor het meten van elektrochemische processen van micro- tot nanoschaal wordt een techniek ontwikkeld die elektrochemische impedantiemetingen met een AFM naald mogelijk maken. Hierbij bevindt zich actief materiaal op een AFM naald en worden er metingen verricht in elektrolyt.

Tijdens dit onderzoek is er onderzocht of het mogelijk is om met behulp van een AFM naald impedantiemetingen aan samples en in vloeistoffen uit te voeren. Bij samples wordt een drukkracht gevarieerde meting gebruikt als verificatie. Bij de krachttoename is een afnemende weerstand en toenemende capaciteit waarneembaar. Vervolgens zijn er impedantiemetingen verricht in elektrolyt, een vloeistof situatie. Hierbij is de hoogte van de naald gevarieerd. Bij toenemende afstand in het elektrolyt, is een toenemende weerstand waarneembaar. Beide metingen zijn in lijn met de verwachtingen en dragen bij aan de karakterisatie van impedantiemetingen met de AFM.

Aanvullend op de resultaten van de kwalitatieve metingen zijn er ook metingen uitgevoerd met actief materiaal, lithium, op een AFM naald. Hierbij is elektrochemische batterij werking van een lithium - lithium en lithium - grafiel configuratie gemeten. De reproduceerbaarheid van metingen is echter niet gewaarborgd.

Tegelijkertijd is er onderzoek verricht naar het kathodemateriaal van een magnesium batterij. De batterij heeft na één cyclus significante capaciteitsverliezen. De oorzaak hiervan wordt onderzocht door diverse bewerkingen aan het oppervlak uit te voeren. Vervolgens worden er metingen verricht aan dit oppervlak met een AFM. Er is geen oorzaak van de capaciteitsvermindering gevonden. Wel is gebleken dat het materiaal polyvinylideenfluoride (PVDF) aangetast wordt door het oplosmiddel tetrahydrofuraan (THF). Het PVDF fungeert als bindmiddel voor het kathodemateriaal in een magnesium batterij. Het THF wordt gebruikt om het zout van de magnesium batterij op te lossen.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	1
2	Theorie	3
2.1	Atomic Force Microscope	3
2.2	Elektrochemische batterij	7
2.3	Impedantie spectroscopie	9
2.3.1	Componenten	9
2.3.1.1	Weerstand	10
2.3.1.2	Condensator	10
2.3.1.3	Constant phase element	11
2.3.1.4	Warburg-element	11
2.3.2	Kramer-Kronig analyse	11
2.3.3	AFM equivalent schema	12
2.3.4	Equivalent schema batterij	13
2.3.5	Empirisch model	13
3	Werkwijze	15
3.1	Opstelling, apparatuur en software	15
3.1.1	AFM	15
3.1.2	Potentiostaat	16
3.2	Meet-en werkwijze	17
3.2.1	Instellingen oppervlaktemeting	17
3.2.2	Instellingen impedantiemeting	18
3.2.3	Meetprocedure validatie impedantiespectra	18
3.2.4	Meetprocedure elektrochemische batterijwerking	20
3.2.5	Meetprocedure MXene onderzoek	20
4	Resultaten	23
4.1	AFM impedantie validatie	23
4.1.1	AFM opstelling	23
4.1.2	Locatievariatie	23
4.1.3	Drukkrachtvariatie	25
4.2	AFM elektrochemische impedantie	28
4.2.1	Hoogtevariatie	28
4.2.2	Massatransport	31
4.3	TiC MXene kathode	34
4.3.1	Oppervlakteverandering	34
4.3.2	Stroomdistributie	36
4.3.3	Impedantie spectrum	36
4.3.4	Verandering materiaal	36
5	Conclusie	38

6	Discussie	39
6.1	Aanbeveling	39
	Appendices	43
A	Impedantie resultaten karakterisatie	43
A.1	Componenten in de opstelling	45
A.2	Zilverlijm impedantie	45
A.3	Grafiet impedantie	51
B	Impedantie resultaten batterij	53
B.1	Impedantiemeting elektrolyt	53
B.2	Impedantiemetingen lithium - lithium	53
B.3	Impedantiemetingen lithium - grafiet	58
C	Metingen MXene kathode	59
D	Linear Kramer Kronig analyses	62
E	Dataverwerking Python	64
E.1	Impedance analysis.py	64
E.2	Create_Table.py	65
E.3	Plot_Table.py	69

1 Inleiding

Bij de Technische Universiteit Delft houdt de onderzoeksgroep Storage of Electrical Energy (SEE) zich bezig met energieopslag op diverse schalen, van batterijen in mobiele telefoons tot elektrische auto's. Hiervoor ontwikkelt SEE nieuwe materialen of onderzoekt bestaande materialen om deze vervolgens te verbeteren. De nieuwe materialen moeten de diversere vraag batterijen in de huidige maatschappij opvangen. Voor het onderzoeken van batterijmaterialen beschikt de groep over diverse technologieën om de eigenschappen van de materialen mee vast te stellen [1].

Één van de technologieën die nog in ontwikkeling is binnen de onderzoeksgroep SEE is de Atomic Force Microscope (AFM). De AFM kan van micro- tot nanoschaal metingen uitvoeren aan oppervlakten. Met de AFM moet het mogelijk worden om, op specifieke locaties, batterijwerking te creëren en impedantiemetingen te verrichten. Met de techniek moet aan batterijmateriaal van micro- tot nanoschaal de achteruitgang van batterijwerking gemeten worden. Voor de impedantiemetingen met een AFM is binnen de onderzoeksgroep eerder werk verricht door Myrthe Breedijk [2]. Deze techniek wordt verder ontwikkeld om de impedantie spectra van batterijwerking te meten met een AFM.

Het doel van dit onderzoek is het karakteriseren van impedantiemetingen aan oppervlakte en in vloeistof. In dit onderzoek is een methode ontwikkeld die de basis vormt voor verder onderzoek naar kwantitatieve impedantiemetingen met een AFM aan batterijen. Dit wordt gedaan door eerst de kwaliteit van de metingen te waarborgen. Vervolgens worden er kwalitatieve metingen verricht met behulp van gedefinieerde wijzigingen in de opstelling.

De onderzoeksgroep SEE doet ook onderzoek naar de verbetering van magnesium batterijen. Een magnesium batterij wordt als mogelijke opvolger van de lithium batterij gezien. Magnesium batterijen bevatten materialen die goedkoper zijn om te delven en in grotere getale aanwezig zijn in de aarde ten opzichte van lithium-ion batterijmaterialen. De magnesium batterij heeft ook als voordeel dat het twee elektronen per magnesium-ion kan opnemen. Door dat er twee elektronen per magnesium-ion opgenomen kunnen worden is de verwachting dat de energiedichtheid vergroot wordt. [3]

Binnen de onderzoeksgroep SEE zijn batterijmaterialen aanwezig om elektrochemische batterijwerking met magnesium te realiseren. De capaciteit van deze batterij neemt echter significant af na de eerste keer op- en ontladen. De oorzaak van de afname is nog niet bekend en wordt door de onderzoeksgroep onderzocht. Een hypothese is dat in het te onderzoeken materiaal de elektrische geleiding verslechterd. Onderzoek naar de achteruitgang van dit materiaal wordt tegelijk gedaan met de ontwikkeling van impedantiemetingen met een AFM.

Het te onderzoeken materiaal bestaat uit titaancarbide MXene (Ti_3C_2), polyvinylideenfluoride (PVDF) en Carbon Black (CB). Het materiaal zal bewerkin-

1. INLEIDING

gen ondervinden en aan de hand van kwalitatieve metingen wordt het materiaal onderzocht. Met de AFM worden hoogte, geleidbaarheid en impedantie spectrametingen uitgevoerd.

In hoofdstuk 2 wordt relevante theorie behandeld met betrekking tot AFM, electrochemische batterijwerking en impedantie. In hoofdstuk 3 worden de gebruikte meetconfiguraties en uitvoering van de de metingen toegelicht. De resultaten van deze metingen worden behandeld in hoofdstuk 4. In hoofdstuk 5 zijn de conclusies opgemaakt van het onderzoek. In hoofdstuk 6 staan discussiepunten beschreven.

2 Theorie

In dit hoofdstuk worden theoretische principes beschreven van de meetopstelling en van de analyse van de meetresultaten. Dit zal gedaan worden voor de Atomic Force Microscope (AFM), elektrochemische batterijwerking en elektrochemische impedantie spectroscopie.

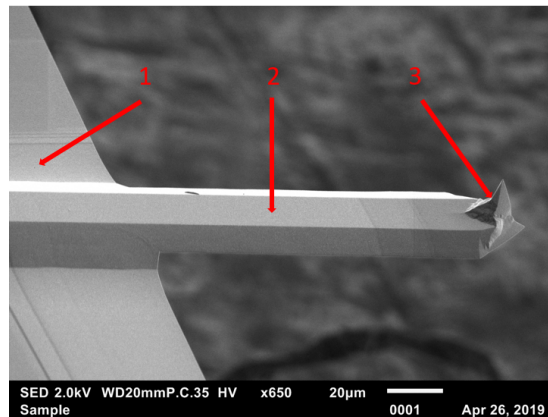
2.1 Atomic Force Microscope

De Atomic Force Microscope (AFM) is een instrument gebaseerd op de scanning probe microscopy (SPM) techniek. SPM houdt in dat er met behulp van een naald over een oppervlak gemanoeuvreerd wordt. Bij de AFM wordt de kracht gemeten tussen het oppervlak en de naald. Door de naald te bevestigen op een cantilever kan de kracht zich uiten in de vorm van verbuiging [4]. De cantilever is op zijn beurt bevestigd op een groter oppervlak, de zogenoemde chip, in Figuur 1 staat een afbeelding van een chip met cantilever en naald.

De verbuiging van de cantilever wordt gebruikt om een hoogte te meten. De cantilever heeft een veerconstante k_{ct} waarmee de verandering in kracht op de naald ΔF_n proportioneel wordt aan de verbuiging Δx_{ct} en dus [4]:

$$\Delta F_n = k_{ct} \Delta x_{ct} \quad (2.1)$$

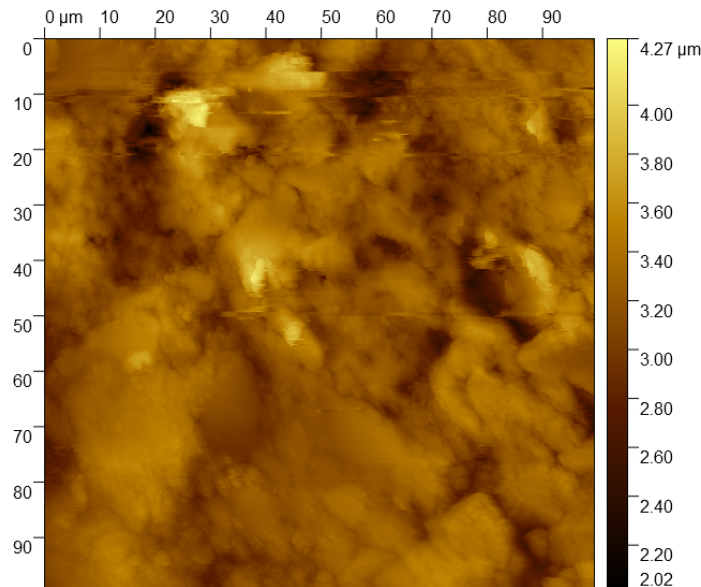
Wanneer Δx_{ct} positief is neemt de verbuiging toe en is dit een indicatie dat het oppervlakte stijgt, bij een negatieve Δx_{ct} daalt het oppervlak.



Figuur 1: Scanning electron microscope (SEM) afbeelding van een chip (1) met daaraan de cantilever (2) en de naald (3). Afbeelding gemaakt in samenwerking met Mark Boekel. Met een schaal van 20 μm is de cantilever ongeveer 125 μm . De naald heeft een hoogte van ongeveer 10 μm .

2. THEORIE

Met behulp van piëzo-elementen krijgt de houder een driedimensionale bewegingsvrijheid om de cantilever te verplaatsen over een oppervlak. De x - en y -as bepalen de locatie van de cantilever. De z -as wordt (bij direct contact) op een constante verbuiging van de cantilever aangestuurd. Door op constante verbuiging aan te sturen wordt voorkomen dat door de verbuiging de cantilever van de chip afbreekt [4, 5]. De verandering in de z -as wordt gebruikt bij het maken van een hoogtekaart. In Figuur 2 is een voorbeeld van een hoogtekaart weergegeven.

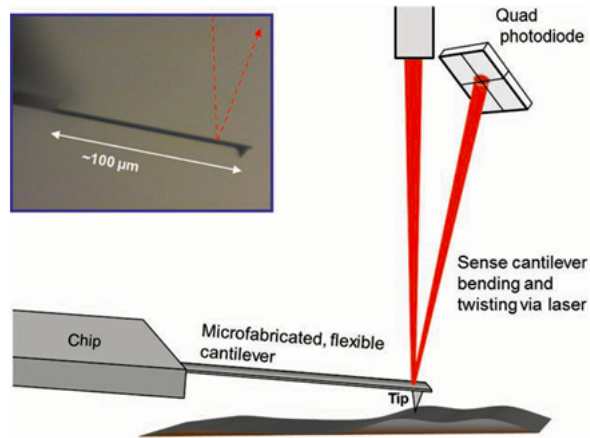


Figuur 2: Hoogte profiel van MXene Titaancarbide (Ti_3C_2). De afbeelding bevat een oppervlakte van 100 bij 100 μm en een hoogte variatie van ongeveer 2 μm .

De verbuiging van de cantilever wordt gemeten door middel van een lasersignaal. Op de achterzijde van de cantilever wordt een laser gericht, het licht van de laser reflecteert van de cantilever af. De reflectie van de laser op de cantilever wordt vervolgens gemeten op een detector dat een tweedimensionaal raster heeft. Wanneer de cantilever verbuigt zal het lasersignaal zicht verplaatsen op de detector wat de verbuiging meetbaar maakt. Naast rechtstaande buiging wordt ook torsie gemeten [4, 5]. In Figuur 3 is het detectiesysteem schematisch weergegeven.

De resolutie van de AFM hangt af van de vorm van de naald. Zogenoemde artifacts kunnen ontstaan wanneer er met onvoldoende resolutie langs een object wordt gemanoeuvreed. Wanneer vorm van de naald kleiner is dan de te meten objecten (dit kan in de vorm van een stijgend oppervlak maar ook dalend) geeft dit geen problemen om het object te meten. Is de naaldvorm groter dan het object (ook hier stijgend of dalend oppervlak) geeft dit beperkingen in het detail

2. THEORIE

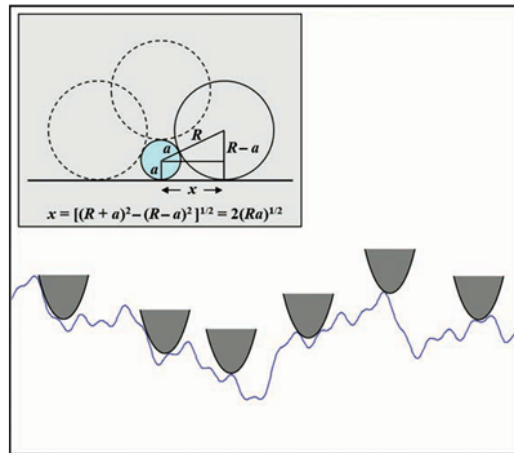


Figuur 3: Schematische weergaven van een laser, cantilever en sensor systeem [5]. De laser reflecteert op de achterzijde van de cantilever. Door de reflectie op de detector met een twee dimensionaal raster te schijnen kan verandering van de cantilever gemeten worden.

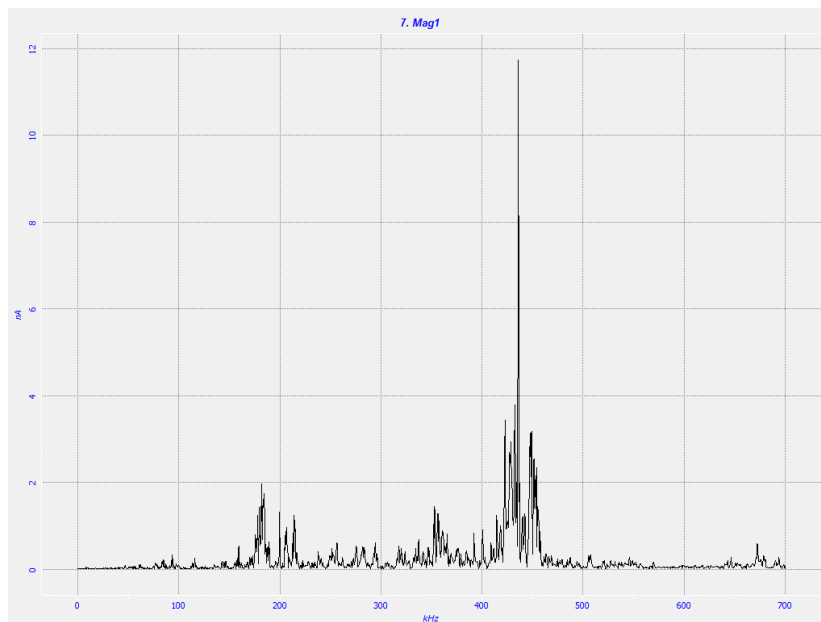
dat zichtbaar wordt op de uiteindelijke afbeelding. Is een naald breder dan een stijgend object dan wordt de minimale grootte van dit object de grootte van de naald. Is een object dalend en vervolgens snel stijgend (een kuil) kan het zijn dat de naald er niet tussen past en een blinde zone creëert [4]. Voorbeelden hiervan zijn weergegeven in Figuur 4.

De AFM heeft diverse methoden om afbeeldingen te maken van oppervlakten. Voor dit onderzoek zijn de directe contact en semi-contact methoden relevant. Bij direct contact wordt (zoals eerder beschreven) de kracht (of te wel verbuiging) constant gehouden tijdens contact met het oppervlak. Bij semi-contact wordt de houder door een piëzo-element in trilling gebracht [4, 5]. De frequentie van de trilling zit bij de oscillatie frequentie van de cantilever. Bij de oscillatie frequentie is de amplitude (uitwijking) van de cantilever het grootst en wordt waargenomen door het lasersignaal op de detector, weergegeven in Figuur 5. Wanneer de houder over het oppervlak beweegt kunnen diverse krachten (zoals Van der Waals, capillair, elektrostatisch en magnetische krachten [6]) ervoor zorgen dat de amplitude van de cantilever verandert. De amplitude van de cantilever wordt constant gehouden tijdens het bewegen door de houder in de z -richting te variëren.

2. THEORIE



Figuur 4: Voorbeelden van diverse artifacts. De fouten kunnen bestaan uit het missen van informatie in een kuil (bijvoorbeeld de tweede naald van links naar rechts) of een berg die smaller is dan de naald (bijvoorbeeld de derde naald van links naar rechts). In de linker boven hoek staat beschreven dat de fout x een relatie heeft tussen de naald radius r en object radius a . [5]



Figuur 5: Frequentie spectrum met uitwijking van de cantilever in nA. Tussen 400 en 500 kHz is de resonantie frequentie zichtbaar. Het spectrum wordt opgenomen door een piëzo-element in trilling te brengen. Middels de laser en sensor wordt de uitwijking van de cantilever gemeten.

2.2 Elektrochemische batterij

Chemische energie wordt beschreven als de energie die vrij komt bij het reageren van twee materialen. De vrij gekomen energie wordt de Gibbs vrije energie genoemd. Dit proces wordt elektrochemisch genoemd wanneer de reactie gebaseerd is op elektronen uitwisseling. [7]

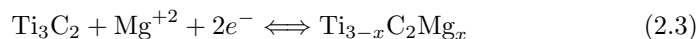
Bij elektrochemische reacties verplaatsen zich ionen (geladen deeltjes) en elektronen tussen twee materialen. Het benutten van deze verplaatsing vindt plaats in een elektrochemische batterij. Een elektrochemische batterij bestaat uit hoofdzakelijk vier onderdelen; positieve elektrode, negatieve elektrode, elektrolyt en elektronen geleider. Hierbij zijn elektrodes materialen waar reacties aan plaats vinden. [8]

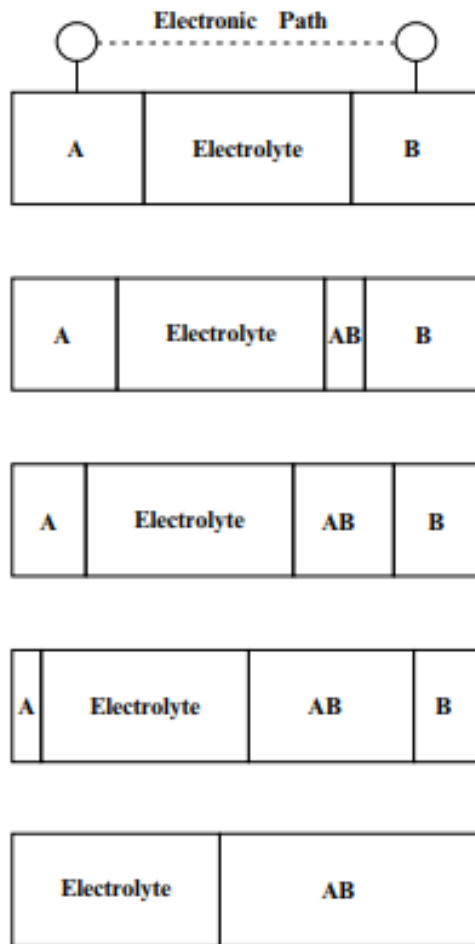
Het elektrolyt in een elektrochemische batterij heeft twee functies; het dragen van ionen tijdens de reactie en de twee elektrode scheiden van elektronengeleiding [8]. Doordat er geen elektronengeleiding plaatsvindt in het elektrolyt kan er ook geen reactie plaatsvinden met enkel elektrolyt en twee elektrode. Wanneer de elektrode middels een elektronengeleider verbonden worden is het mogelijk om elektrochemische processen plaats te laten vinden. Een elektrochemische proces staat schematisch weergegeven in Figuur 6.

Het opladen van een elektrochemische batterij gebeurt door elektronen naar de positieve elektrode te forceren middels aanbrengen van een groot genoeg potentiaal tussen de positieve en negatieve elektroden [7]. Dit forceert elektronen naar de positieve elektrode en maakt het mogelijk om ionen aan het materiaal te binden.

Na het opladen is er een elektrisch potentiaal aanwezig tussen de twee elektroden. Tijdens het gebruik maken van dit potentiaal komen ionen en elektronen los van de positieve elektrode en gaan zich binden aan de negatieve elektrode.

Het elektrochemisch proces wordt in het geheel een redoxreactie genoemd. Een redoxreactie beschrijft de reductie en oxidatie van twee elektroden. Redoxreacties worden weergegeven in formule vorm. De Formule 2.2 (reductie) en 2.3 (oxidatie) is de redoxreactie van een magnesium batterij weergegeven met als negatieve elektrode Magnesium (Mg) en positieve elektrode MXene Titaancarbide (Ti_3C_2).





Figuur 6: Weergaven van een elektrochemisch proces. In het figuur zijn twee materialen (elektrode), A en B, gescheiden door een elektrolyt met A^+ ionen. Middels een elektrische geleider worden elektronen overgedragen van materiaal A naar B. Wanneer dit gebeurt binden ionen van materiaal A zich met materiaal B en vormt een nieuw materiaal; AB. Over een tijds periode groeit deze laag tot, mits de verhouding A en B gelijk is, een gehele AB laag. [7]

2.3 Impedantie spectroscopie

Impedantie is frequentieafhankelijke weerstand Z (Ω) wat ontstaat als gevolg van faseverschuiving tussen de spanning U (V) en de stroom I (I). Het principe wordt gebruikt om bijvoorbeeld elektrochemische circuits te karakteriseren. Door de impedantie te meten bij verschillende frequenties ω (Rad/s) wordt er een spectrum opgenomen. De impedantie wordt bepaald met [9, 10]:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0}{I_0} e^{j\Phi} \quad (2.4)$$

waarbij Φ de hoek is tussen spanning en stroom. De impedantie krijgt hierdoor een reëel deel en imaginair deel en worden weerstand (R of Z') en reactantie (X of Z'') genoemd.

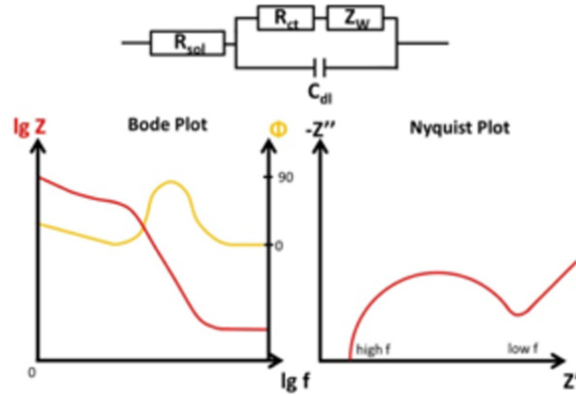
Bij impedantie spectroscopie wordt er een sinusgolf (spanning of stroom) op het te meten systeem gezet. De frequentie van de sinusgolf wordt gevarieerd om de impedantie op verschillende frequenties in kaart te brengen. De veranderingen in impedantie kan gerepresenteerd worden met een Bodediagram of Nyquist diagram. Een Bodediagram heeft op de x -as frequentie (vaak logaritmisch schaal) en y -as amplitude en fase van de vector (impedantie) tussen de spanning en de stroom. In een Nyquist diagram wordt op de x -as de weerstand Z' gezet en op de y -as reactantie Z'' gezet.

In Figuur 7 is een voorbeeld van een Bode en Nyquist diagram weergegeven van een electrochemisch impedantie spectrum. Voor dit onderzoek wordt enkel Nyquist diagrammen gebruikt. In het Nyquist diagram komen karakteristieke eigenschappen van elektrochemische systemen naar voren [9]. Deze eigenschappen zijn te simuleren met een equivalent schema.

2.3.1 Componenten

Binnen de impedantie spectroscopie worden equivalent schema's gebruikt om fenomenen in een Nyquist diagram na te bootsen. In deze paragraaf worden enkele componenten van equivalent schema's behandeld en wordt beschreven wat het gedrag is in een Nyquist diagram. Relevante componenten voor dit onderzoek zijn:

- weerstand
- condensator
- Constant Phase Element
- Warburgh-element.



Figuur 7: Impedantie spectrum van een elektrochemisch systeem. Zowel het Bode diagram (links) als het Nyquist diagram (rechts) is weergegeven. Boven de diagrammen is het equivalent schema weergegeven. In dit equivalent schema is het Warburg element aangegeven met Z_w . [11]

2.3.1.1 Weerstand

Het weerstand component is een component dat enkel reële impedantie (Z') bevat. Dit betekent dat het geen verandering in fase veroorzaakt. Dit wordt als volgt beschreven [9, 12]:

$$Z_R = R \quad (2.5)$$

Een weerstand beschrijft de hinder van potentiaal verplaatsing in een materiaal.

2.3.1.2 Condensator

Een condensator is een component dat enkel imaginaire impedantie (Z'') bevat. De impedantie van een condensator neemt af als de frequentie toeneemt. De stroom ijlt bij een condensator 90° na ten opzichte van de spanning en wordt beschreven met [9, 12]:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.6)$$

Een condensator beschrijft in een electrochemisch systeem veelal de double-layer interface of coating capacitance [12]. Een double-layer interface is een lading dragend materiaal dat ontstaat als een vaste stof een interface heeft met een vloeistof, bijvoorbeeld elektrode en elektrolyt. Een coating capacitance is een niet geleidende stof tussen twee geleidende stoffen.

2.3.1.3 Constant phase element

De constant phase element (CPE) beschrijft de inhomogene eigenschappen van een double-layer interface. Het CPE kan beschreven worden met [9, 12]:

$$Z_Q = \frac{Z_0}{j\omega^n} \quad (2.7)$$

Hierin is n een empirische factor en Z_0 de impedantie van een ideale double-layer interface. Bij $n = 1$ beschrijft de CPE een ideale condensator. Bij $n = 0$ een ideale weerstand. Bij $n = 0,5$ wordt een Warburg-element beschreven [12]. De ideale capaciteit Z_0 neemt voor het bepalen van Z_Q de vorm $\frac{1}{Q_0}$ ($S \cdot s^n$) aan [13].

2.3.1.4 Warburg-element

Een Warburg-element is een component dat specifiek bedoelt is om batterij-schema's te beschrijven. Het Warburg-element beschrijft de massaverplaatsing in een batterij en is een typisch 45° lijn in het Nyquist plot (zie Figuur 7). Massaverplaatsing houdt in dat atomen zich diffundeert in een bepaald materiaal. Een Warburg-element wordt beschreven met [9, 12]:

$$Z_W = \frac{Z_0}{\sqrt{j\omega}} \quad (2.8)$$

Bij de data-analyse van een Warburg-element wordt een Finite length Warburg element gebruikt [13]. Dit element bestaat twee constanten, een weerstand Z_0 (Ω) en een tijdconstanten τ ($\frac{1}{s}$).

2.3.2 Kramer-Kronig analyse

Met behulp van equivalent schema's wordt het gemeten spectrum gesimuleerd en vergeleken met gemeten data. Om te bepalen wat de kwaliteit van de gemeten data is wordt er gebruik gemaakt van de Kramer-Kronig relatie [9]. Voor het valideren van de kwaliteit van de verkregen data in het verslag wordt de Linear Kramer-Kronig Analyse [14] gebruikt. Dit is een versimpeld model van de Kramer-Kronig relatie.

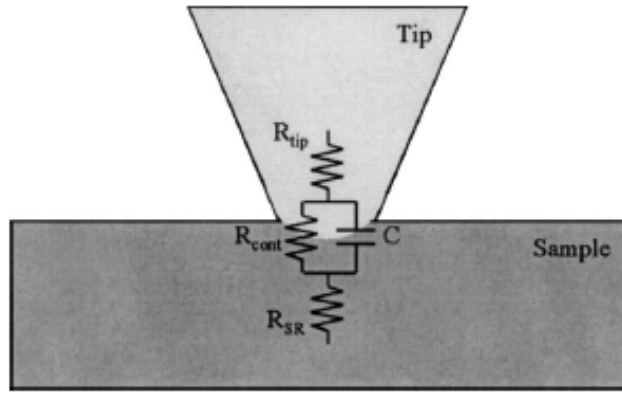
De Linear Kramer-Kronig Analyse maakt gebruik van serie geschakelde RC-circuits (parallele weerstand en condensator). De waarden van de weerstanden en condensatoren worden gefit over de gemeten data. Voor de fit wordt begonnen met drie RC serie schakelingen, uit de fit komt een fout waarde μ . Optimale fit heeft een μ -waarde van 0, bij een waarde van 1 is het een slechte fit. Bij een μ -waarde kleiner dan 0,85 wordt de gemeten data als valide beschouwd.

Als de μ -waarde boven de 0,85 is, wordt er een RC serie schakeling toegevoegd tot een standaard maximum van 10 RC schakelingen. Het aantal gebruikte RC schakelingen wordt aangegeven met M .

2.3.3 AFM equivalent schema

Het equivalent schema van een AFM naald wordt beschreven met weerstanden en een condensator zoals weergegeven in Figuur 8.

De eerste weerstand, R_{tip} (Ω), beschrijft de interne weerstand van de naald. De interne weerstand van de naald wordt als constant beschouwd tijdens metingen.



Figuur 8: Equivalent schema van een AFM naald die een interactie aangaat met een oppervlakte [15]. Hierin staan de diverse componenten die het impedantie gedrag tussen de naald en het sample beschrijven. Uit de theorie wordt gehaald dat enkel R_{tip} constant is. De overige componenten zijn afhankelijk van hoe diep de naald zich in het oppervlakte begeeft.

De weerstand $R_{contact}$ (Ω) en condensator $C_{contact}$ (F) beschrijven de directe interface die de naald maakt met het oppervlak [16]. De weerstand $R_{contact}$ is afhankelijk van het beschikbare reactieoppervlak $A_{reactie}$ (cm^2). De capaciteit $C_{contact}$ is afhankelijk van het contactoppervlak $A_{contact}$ (cm^2) tussen de naald en het te meten oppervlak. Dit is te beschrijven met respectievelijk Formule 2.9 en 2.10 [15].

$$R_{contact} = \frac{R_f^0}{A_{reactie}} \quad (2.9)$$

$$C_{contact} = C_f^0 A_{contact} \quad (2.10)$$

2. THEORIE

De weerstand is afhankelijk van de specifieke Faradaic weerstand R_f^0 ($\Omega \text{ cm}^2$) en de capaciteit van de specifieke interne capaciteit C_f^0 (F/cm^2).

De spreading resistance R_{SR} wordt geassocieerd met een klein volume van materiaal rond de naald bij het contactpunt. Deze weerstand neemt af naarmate de naald dieper in de stof komt. Dit wordt beschreven met de formule [10, 15]:

$$R_{\text{SR}} = \frac{\rho}{4r} \quad (2.11)$$

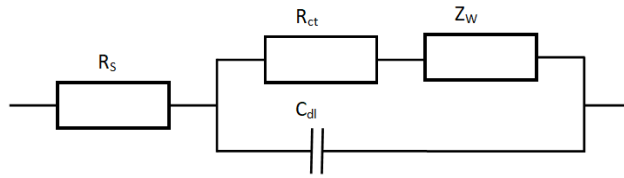
Hierin is ρ ($\Omega \text{ cm}$) de soortelijke geleidbaarheid van het sample en r (cm) de radius van de naald op een bepaalde diepte.

Uit de Formules 2.9, 2.10 en 2.11 is op te maken dat zodra de naald dieper in het oppervlak is de parameters A_{contact} , A_{reactie} en r toenemen. Dit heeft als gevolg dat de weerstand en capaciteit van het gehele systeem naar beneden gaat.

2.3.4 Equivalent schema batterij

Het simpelste equivalent schema van een batterij wordt beschreven met twee weerstanden, een condensator en een Warburg-element [17]. Het equivalent schema is weergegeven in Figuur 9 en wordt een Randles cell genoemd.

Het Randles cell schema beschrijft de elektrolyt weerstand R_s , de double-layer interface capaciteit C_{dl} , de ladingsoverdracht weerstand R_{ct} en massatransport met een Warburg element Z_w [17]. Wanneer de lijn niet exact 45° bedraagt wordt de double-layer capacitance C_{dl} vervangen worden door een CPE.



Figuur 9: Randles equivalent schema gebruikt om het impedantie spectrum van een batterij te analyseren [17]. Dit schema is een simplistisch model dat het impedantie spectrum van een batterij beschrijft.

2.3.5 Empirisch model

Naast fysische modellen kan er ook gebruik gemaakt worden van modellen die niet aan fysische eigenschappen gebonden zijn, empirische modellen. Deze conceptuele modellen kunnen een goede fit met de data opleveren maar moeten niet

2. THEORIE

als (fysische) waarheid worden geïnterpreteerd. Een stelregel voor deze modellen is dat het uit zo min mogelijk componenten moet bestaan om het verloop te beschrijven. [17]

3 Werkwijze

In de werkwijze worden de gebruikte opstellingen beschreven en meet en werkwijze die gehanteerd is beschreven. Bij de opstelling worden ook bijbehorende apparatuur en software benoemd.

3.1 Opstelling, apparatuur en software

Voor de opstelling wordt onderscheid gemaakt tussen de AFM opstelling en de potentiostaat waar impedantie spectra mee worden opgenomen. Bij de uitgevoerde impedantiemetingen worden de twee opstellingen gecombineerd.

3.1.1 AFM

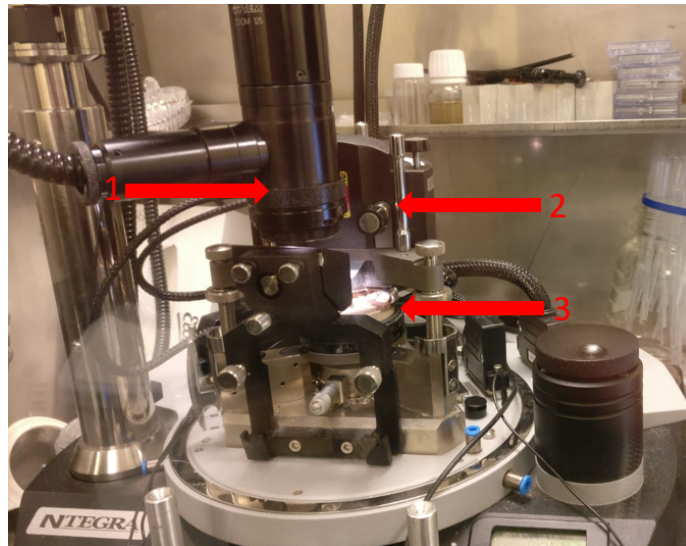
De gebruikte AFM opstelling, weergegeven in Figuur 10, is afkomstig van het bedrijf ND-MDT Spectrum Instruments. Het model is een ND-MDT NTERGA, de software Nova Px 3.4.0 rev. 17658 is gebruikt om het apparaat te bedienen. Het instrument heeft een maximaal x en y bereik van 100 bij 100 μm en een maximale hoogte z van 10 μm [18].

De gebruikte chip is een NANOSENSORSTM CDT-NCHR. De gehele chip is bedekt met een diamant coating voorzien van hoge dotering. De dotering zorgt ervoor dat de gehele chip, dus ook de naald, geleiding heeft. De chip heeft de volgende nominale eigenschappen [19]:

- naald radius: 100 tot 200 nm
- weerstand op platinum oppervlak: $< 10 \text{ k}\Omega$
- resonantie frequentie: 400 kHz
- Veerconstante: 80 N/m

De gehele AFM opstelling is in een glovebox geplaatst, een afgesloten ruimte met een eigen atmosfeer. In een glovebox wordt een overdruk van argon gewaarborgd om chemische reacties met materialen te voorkomen. De druk en zuiverheid van de atmosfeer wordt gereguleerd door diverse pompen met filters.

De te meten samples worden geplaatst in een houder die voor de AFM opstelling bestemd is, ontwikkeld binnen de SEE onderzoeksgroep. In Figuur A.2 is een 3D model van de betreffende houder weergegeven. De houder, met de bijnaam AFMAB (Atomic Force Microscope accessible battery), geeft de mogelijkheid om contact met samples te waarborgen en de mogelijkheid om een vloeistofbad te maken van bijvoorbeeld elektrolyt.

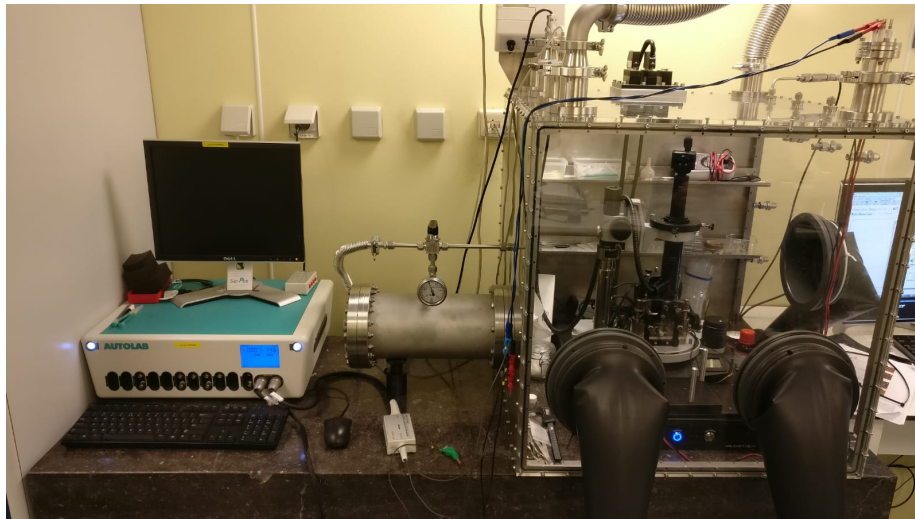


Figuur 10: Gebruikte AFM opstelling in een glovebox met een argon atmosfeer. Hierin is: (1) de microscope om het sample en de cantilever mee te bekijken, (2) de NTEGRA AFM meetkop en (3) de AFMAB samplehouder.

3.1.2 Potentiostaat

Met de potentiostaat worden impedantie spectra opgenomen. De apparatuur is een Autolab PGSTAT302N hoofdstation die impedantie analyses mogelijk maakt. De gebruikte software is Nova 2.1.2 (niet gerelateerd aan AFM software) om de apparatuur uit te lezen. In Figuur 11 is de Autolab opstelling weergegeven naast de AFM opstelling. Relevante specificaties voor dit onderzoek zijn [20]:

- spanning- en stroombron bereik: ± 30 V met ± 2 A
- spanningsmeter: ± 10 V met resolutie 0,2 %
- stroommeter: 10 nA tot 1 A met resolutie 0,0003 % over het gehele bereik
- frequentieband : 10 μ Hz - 1 MHz met een resolutie van 0,003 %.



Figuur 11: De Autolab PGSTAT302N opstelling (links). De kabels worden middels een interface aan de bovenzijde van de glovebox naar binnen gewerkt. De glovebox is aan de rechterzijde van de afbeelding zichtbaar.

3.2 Meet-en werkwijze

Zowel de AFM als de potentiostaat hebben eigen instellingen welke individueel behandeld worden. Hierna worden de gehanteerde meetprocedures beschreven. Hierbij worden relevante equivalent schema's gepresenteerd van de te meten systemen. Voor het uitvoeren van data-analyse wordt er met Python (zie Appendix E) en Gwyddion gewerkt. Gwyddion is een open source programma dat onder andere data afkomstig van de AFM kan verwerken [21].

De component parameters verkregen uit een fit over gemeten data zijn verkregen middels de package Impedance.py [22]. De onnauwkeurigheid van deze componenten is driemaal de standaarddeviatie, deze wordt automatisch verkregen middels de functie "curve_fit". Ook geeft de package mogelijkheid om een Linear Kramer-Kronig analyse uit te voeren over de meetdata. In Appendix D zijn van diverse metingen Linear Kramer-Kronig analyses weergegeven.

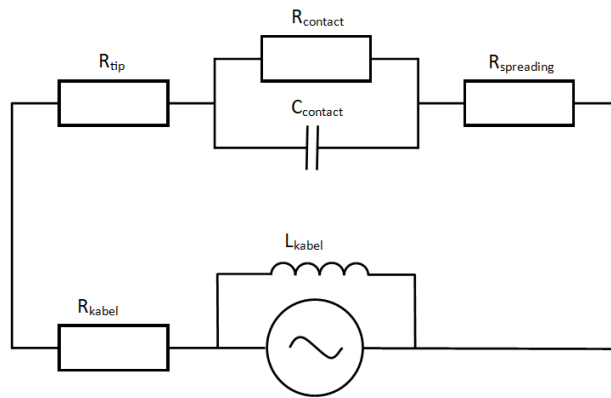
3.2.1 Instellingen oppervlaktemeting

Voor de oppervlaktemetingen wordt de grootte van gebied, resolutie en snelheid aangepast. De twee parameters, gebied en resolutie, zijn aan elkaar gebonden. De ingestelde waarde van de parameters waarborgen een constante afstand tussen meetpunten, wordt het meetgebied vergroot dan moet de resolutie omhoog. Er wordt een snelheid gekozen waarbij de z -as voldoende tijd heeft zich te bewegen. Wordt dit niet gedaan kan een "parachute effect" zich voordoen, hierbij

daalt de chip niet voldoende om het oppervlakte te raken en uit zich visueel in een lineair dalende lijn.

3.2.2 Instellingen impedantiemeting

De impedantiemeting heeft een instelbaar frequentiebereik en aanpasbare amplitude van de aangebrachte golf. Het gebruikte frequentiebereik is 10 Hz tot 100 kHz met een amplitude van 350 mV. Bij afwijkende instellingen wordt dit bij de resultaten aangegeven. Het equivalent schema voor de impedantiemetingen waarbij er contact is met een oppervlak is weergegeven in Figuur 12. Voor metingen in elektrolyt wordt gebruik gemaakt van het equivalent schema uit Figuur 13.

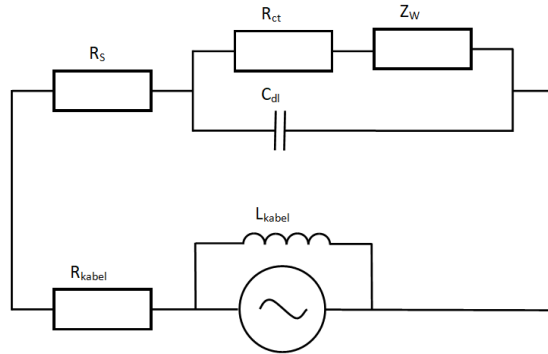


Figuur 12: Equivalent schema voor metingen waarbij de naald contact maakt met het oppervlak. Hierbij wordt een weerstand en inductie van de gebruikte draden verwacht. Voor de naald wordt een schema volgens Figuur 8 verwacht.

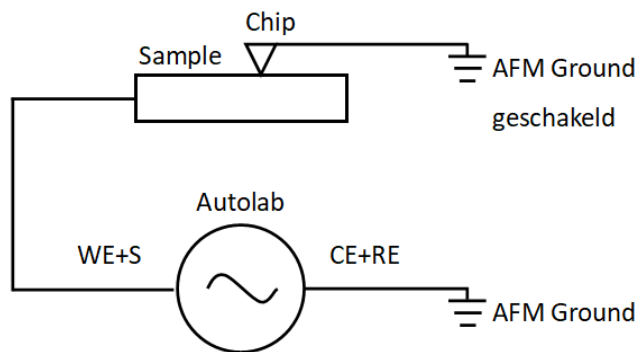
3.2.3 Meetprocedure validatie impedantiespectra

Voor het valideren van de impedantiespectra gemeten met de AFM worden diverse metingen verricht. De metingen moeten de invloed van de apparatuur in kaart brengen en de impedantiemetingen met de naald valideren. In Figuur 14 is het aansluitschema van de impedantiemetingen weergegeven.

Van de oppervlakten die gemeten zijn is een hoogtekaart, spreading resistance kaart en doorbuigingkaart gemaakt. Hiermee wordt bepaald of het oppervlak in hoogte lokaal significant varieert en of er geleiding aanwezig is. Hierbij moet de hoogtevariatie binnen het meetbereik van 10 μm blijven. De oppervlakte figuren van beide oppervlakte staan in Appendix A in Figuur A.6 en A.10.



Figuur 13: Equivalent schema voor metingen waarbij de chip zich in elektrolyt bevindt. Hierbij wordt een weerstand en inductie van de gebruikte draden verwacht. Voor het elektrolyt wordt een schema volgens Figuur 9 verwacht.



Figuur 14: Aansluitingschema voor impedantiemetingen voor karakteriseren van de opstelling. De Autolab beschikt over vier aansluitingen, twee faciliteren de sinus, WE en CE, en twee meten de impedantie, S en RE. De AFM beschikt overeen algemene ground aansluiting. Deze wordt gebruikt om de chip en CE en RE aansluiting te verbinden. De AFMAB beschikt over diverse aansluitingsmogelijkheden naar het sample toe.

Bij de impedantiemetingen worden twee meetreeksen uitgevoerd. De eerste reeks zal bestaan uit metingen voor het zoeken naar onderlinge verschillen in locaties. Vervolgens wordt er een met kracht gevarieerde metingen uitgevoerd om het effect van Formules 2.9, 2.10 en 2.11 in kaart te brengen.

Voor het karakteriseren van de naald wordt er gebruik gemaakt van zilverlijm en grafiet. Van zilverlijm is bekend dat het materiaal geleiding geeft en zal dienen als verificatie waarbij het sample geen hinder geeft. Grafiet wordt gebruikt om te verifiëren dat het materiaal bruikbaar is voor impedantie metingen. Het beoogde doel met grafiet is om het in een elektrochemisch systeem als elektrode te gebruiken.

3.2.4 Meetprocedure elektrochemische batterijwerking

Voor het meten van elektrochemische batterijwerking worden drie configuraties gebruikt. Voor de opstelling wordt eenzelfde configuratie gehanteerd als Figuur 14, echter is er vloeistof aanwezig tussen het sample en de naald. Deze vloeistof is elektrolyt en bestaat uit het oplosmiddel EC/DMC met daarin het zout LiPF_6 . Bij de metingen wordt de chip in het elektrolyt gebracht.

De eerste configuratie bestaat uit een chip in elektrolyt op een RVS sample. Hiermee wordt onderzocht wat de effecten zijn van enkel het elektrolyt bij de impedantiemetingen. Hierbij wordt een equivalent schema als weergegeven in Figuur 9 verwacht. Bij de meting wordt ook een hoogtevariatie in het elektrolyt gemaakt om te onderzoeken welk effect dit heeft op de parameters R_s , C_{dl} , R_{ct} en Z_W .

De tweede configuratie bestaat uit een lithium - lithium met elektrolyt configuratie. Dit houdt in dat er twee lithium elektroden gebruikt worden met daartussen elektrolyt. Hierbij wordt een naald, voorzien van een laag lithium, en een lithium schijf als elektrode gebruikt. Het beoogde doel is hier het elektrolyt te karakteriseren en om massatransport waar te nemen, gesimuleerd met een Warburg-element. De lithiumlaag die aangebracht is op de naald wordt gedaan middels een redox reactie. Deze techniek is in ontwikkeling bij Mark Boekel [23].

De derde configuratie bestaat uit lithium - grafiet met elektrolyt. Hierbij wordt net als bij de tweede configuratie de naald voorzien van een laag lithium. In plaats van een lithiumschijf wordt grafiet als elektrode gebruikt. Er wordt een poging gedaan actief batterijwerking tussen de twee oppervlakte te meten. Hierbij moet massatransport waargenomen worden.

3.2.5 Meetprocedure MXene onderzoek

De meetprocedure van het Titaancarbide (Ti_3C_2) kathodemateriaal, MXene, bestaat uit het meten van diverse bewerkingen aan het oppervlak. Het katho-

3. WERKWIJZE

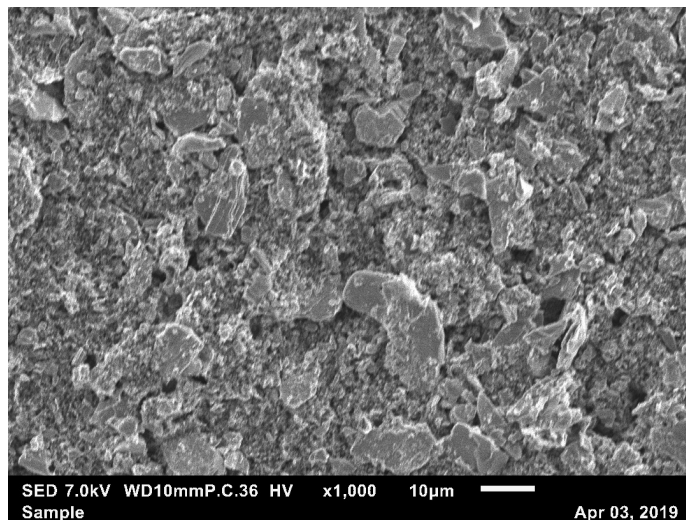
demateriaal bestaat naast Ti_3C_2 ook de uit de materialen Carbon Black (CB) en Polyvinylideenfluoride (PVDF). De materialen worden gebruikt om een geleidende binding te maken met het Ti_3C_2 . De verhouding bedraagt 80 % MXene, 10 % CB en 10 % PVDF. Voor het op- en ontladen van het materiaal wordt als anode magnesium gebruikt. Het elektrolyt bestaat uit het zout $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3$ [24] opgelost in Tetrahydrofuraan (THF).

Het beoogde meetplan staat in Tabel 1 waarin de verschillende bewerkingen staan beschreven met verwachtingen. Van elk stadia wordt een hoogtekaart en geleidingkaart gemaakt. Ook worden er op verschillende punten aan het materiaal impedantie spectra opgenomen.

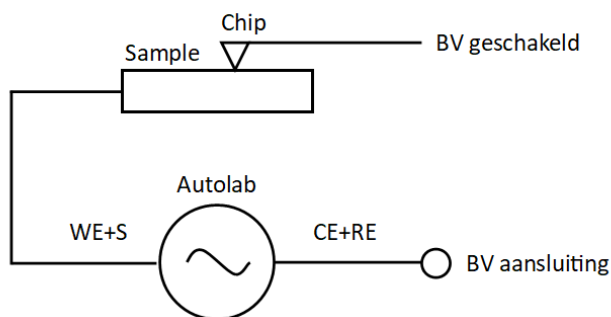
Tabel 1: Beoogde meetplan voor het kathodemateriaal. De behandelingen worden in dezelfde volgorde uitgevoerd als hier staat beschreven. Per stap wordt een omschrijving en verwachting gegeven.

Stap	Omschrijving	Verwachting
Maagdelijk	Het materiaal is enkel in de SEM geweest	Het oppervlak heeft zelfde features als te zien bij de SEM
THF	Het materiaal wordt ondergedompeld in Tetrahydrofuraan (THF) en daarna gedroogd.	De oppervlakte scan zal minimaal zijn aangepast. Mogelijk verandering in spreading resistance meting.
Elektrolyt	Het materiaal wordt ondergedompeld in elektrolyt en vervolgens gedroogd	Het oppervlakte zal veranderd zijn door kristalvorming van gedroogd zout. Ook de spreading resistance zal veranderd zijn.
Charge	De batterij wordt opgeladen.	De interne weerstand zal veranderen door de ionen die in het kathodemateriaal zijn gegaan.
Discharge	De batterij wordt ontladen.	De interne weerstand zal veranderen door de ionen die uit het kathodemateriaal zijn gehaald.

De AFM oppervlaktemeting van de kathode wordt vergeleken met een Scanning Electron Microscope (SEM) afbeelding. In Figuur 15 is een afbeelding van het gemeten oppervlakte weergegeven. Het gebruikte aansluitschema voor de impedantiemetingen staat in Figuur 16.



Figuur 15: SEM afbeelding van onaangetaste Titaancabride kathodemateriaal. Hierin zijn korrels van het Titaancabride zichtbaar van diverse grootte.



Figuur 16: Aansluitingschema voor impedantiemetingen aan het kathodemateriaal, vergelijkbaar met Figuur 14. Hierbij wordt in plaats van de ground een ander intern netwerk gebruikt om verbinding tussen de chip en de Autolab te waarborgen.

4 Resultaten

De resultaten bestaan uit validatiemetingen, metingen van elektrochemische processen en de behandelingen van het kathodemateriaal. Alle hebben betrekking op impedantiemetingen met de AFM.

4.1 AFM impedantie validatie

Om impedantiemetingen met de AFM te valideren zijn er drie metingen uitgevoerd. De eerste meting onderzoekt de effect van randapparatuur in de opstelling. De tweede en derde meting onderzoeken of er impedantiespectra gemeten kunnen worden met de AFM.

4.1.1 AFM opstelling

Voor de invloeden van de AFM aansluitingen zijn drie metingen uitgevoerd om de opstelling mee in kaart te brengen; kabels tot aansluitpunten bij de AFM, aansluiting chiphouder, AFMab met RVS sample. Deze componenten zijn gemeten om in te schatten of R_{kabel} en L_{kabel} significant meewegen bij de karakterisatie van de naald.

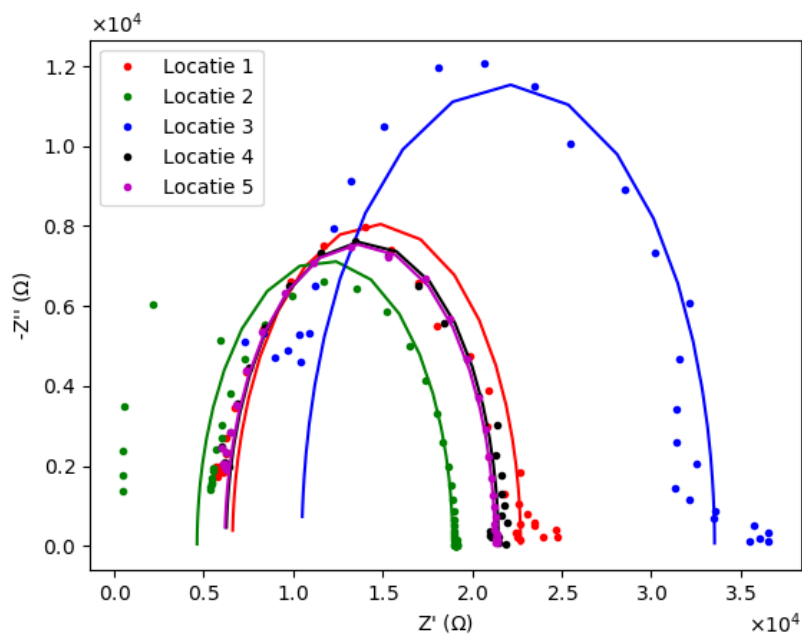
Resultaten (te vinden in Bijlage A in Figuur A.3, A.4 en A.5) laten zien dat er voornamelijk meetpunten in het vierde kwadrant zijn. Resultaten in het vierde kwadrant zijn het gevolg van inductieve werking. Bij het analyseren van data wordt er echter enkel datapunten in het eerste kwadrant gebruikt. Hierdoor hebben overige componenten geen significante bijdragen en worden als niet aanwezig beschouwd.

4.1.2 Locatievariatie

Aan zilverlijm en grafiet wordt er op verschillende punten aan het oppervlak impedantiemetingen uitgevoerd. Dit is gedaan om te onderzoeken of dit invloed heeft op de resultaten en wat de grootte van eventuele verschillen zijn.

De resultaten van zilverlijm zijn opgenomen in Bijlage A in Figuur A.7. Resultaten van grafiet zijn weergegeven in Figuur 17.

In beide materiaal is te zien dat er een locatieafhankelijkheid is. Dit kan mogelijk komen door de verschillen in oppervlaktecontact of lokale materiaal verschillen aan het oppervlak. De spectra komen overeen met het verwachte schema uit Figuur 8. Dit toont aan dat impedantiemetingen met een AFM mogelijk zijn.



Figuur 17: Resultaten van de impedantie spectra op diverse locaties. De namen van de meting komen overeen met locaties weergegeven in Figuur A.10. Het verloop van de meetpunten is zoals verwacht uit Figuur 8.

4.1.3 Drukkrachtvariatie

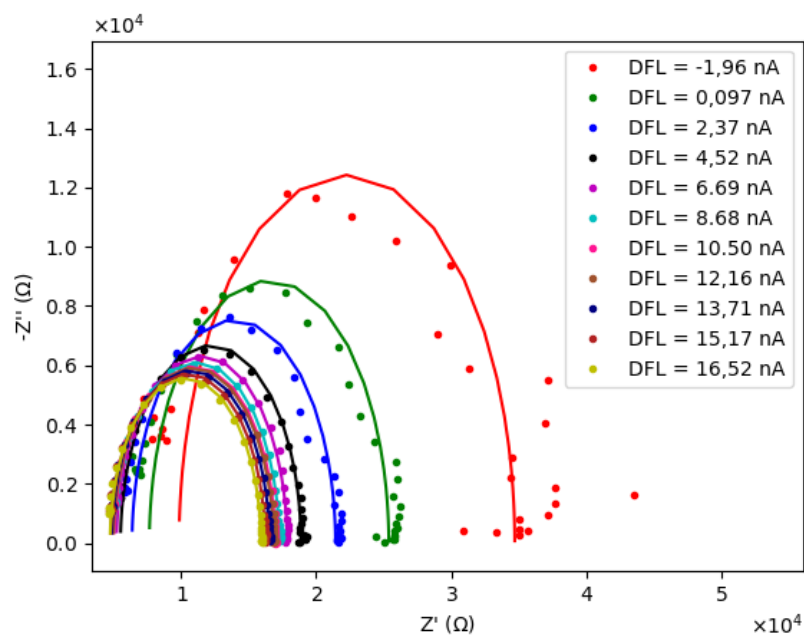
Aan zilverlijm en grafiet worden ook impedantiemetingen uitgevoerd waarbij de drukkracht wordt gevarieerd. De variatie wordt gemeten in de vorm van verbuiging (DFL in nA). Dit wordt gedaan om te valideren dat impedantiemetingen overeenkomen met de beschreven theorie.

Het resultaat van zilverlijm is opgenomen in Bijlage A in Figuur A.9 en laat verschillen zien bij toenemende kracht. De variatie is relatief klein.

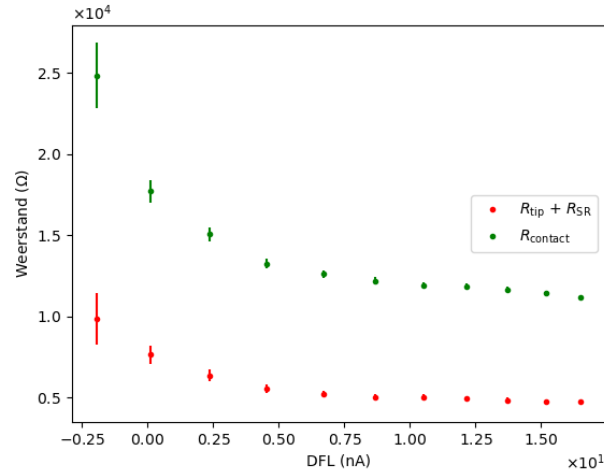
Het resultaat van grafiet is weergegeven in Figuur 18. In Figuur 19 en 20 zijn de component parameters: $R_{\text{tip}} + R_{\text{SR}}$, R_{contact} en C_{contact} als functie van de DFL (doorbuiging in nA) weergegeven. De waarden van de gebruikte componenten verkregen uit de fit staan in Tabel A.4.

De gecombineerde componenten $R_{\text{tip}} + R_{\text{SR}}$ zijn afgenomen van $(10 \pm 2) \cdot 10^3 \Omega$ naar $(4,7 \pm 0,1) \cdot 10^3 \Omega$. De weerstand R_{contact} is afgenomen van $(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^4 \Omega$ naar $(1,12 \pm 0,02) \cdot 10^4 \Omega$. De capaciteit van C_{contact} is toegenomen van $(2 \pm 2) \cdot 10^{-9} \text{ F}$ naar $(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \text{ F}$.

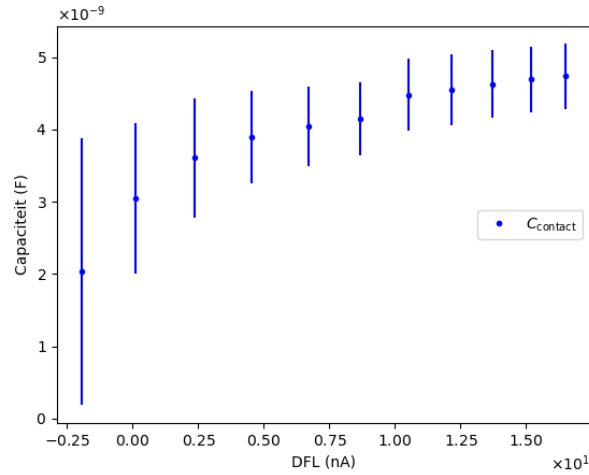
De resultaten komen overeen met de verwachtingen die Formules 2.9, 2.10 en 2.11 beschrijven, een afname in weerstand en toename in capaciteit. De waarde veranderen minder naarmate de kracht toeneemt. Dit is te verklaren door dat de krachttoename voor minder oppervlaktetoename zorgt. Het resultaat laat zien dat de impedantiemetingen overeenkomen met de beschreven theorie.



Figuur 18: Resultaten van krachtvariatie op grafiet. Hierin is een vermindering van zowel reële als imaginaire weerstandswaarde te zien bij toenemende DFL. In de resultaten is te zien dat de weerstand afneemt en de capaciteit toeneemt, zoals verwacht uit Formules 2.9, 2.10 en 2.11.



Figuur 19: Doorbuiging DFL als functie van $R_{\text{tip}} + R_{\text{SR}}$ en R_{contact} . Er is te zien dat beide weerstanden afnemen bij toenemende DFL waarden. Dit is zoals Formules 2.9 en 2.11 beschrijven.



Figuur 20: Doorbuiging DFL als functie van C_{contact} . De capaciteit neemt toe bij toenemende DFL waarde. Dit is zoals de Formule 2.10 beschrijft.

4.2 AFM elektrochemische impedantie

Voor de elektrochemische impedantiemeting met de AFM zijn twee metingen verricht om de methode voor impedantiemetingen in elektrolyt in kaart te brengen. De eerste meting brengt de hoogtevariatie in elektrolyt in kaart. De tweede meting verifieert dat massatransport meetbaar is in een elektrochemische situatie.

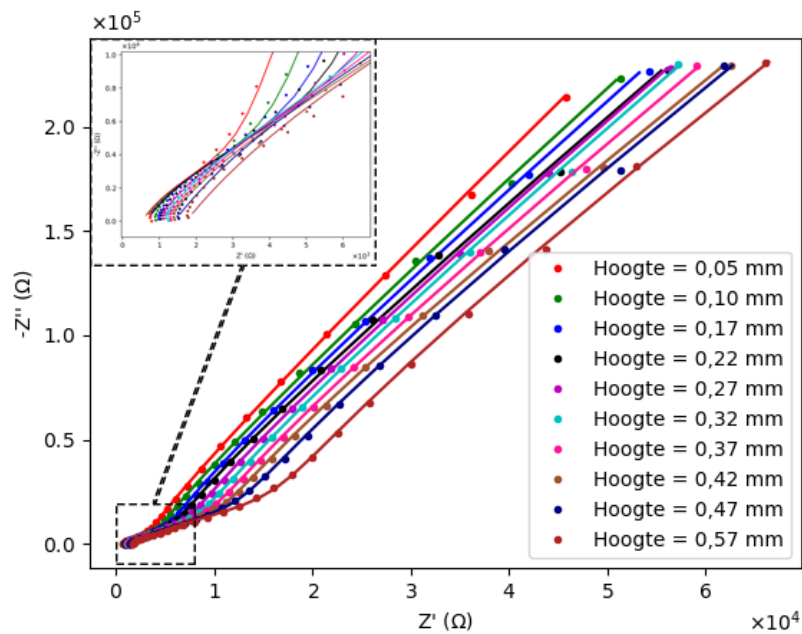
4.2.1 Hoogtevariatie

Voor de metingen met hoogtevariatie in een elektrochemisch systeem is er gebruik gemaakt van elektrolyt op een RVS ondergrond. De hoogtevariatie moet het effect op parameters in het equivalent schema uit Figuur 9 in kaart brengen.

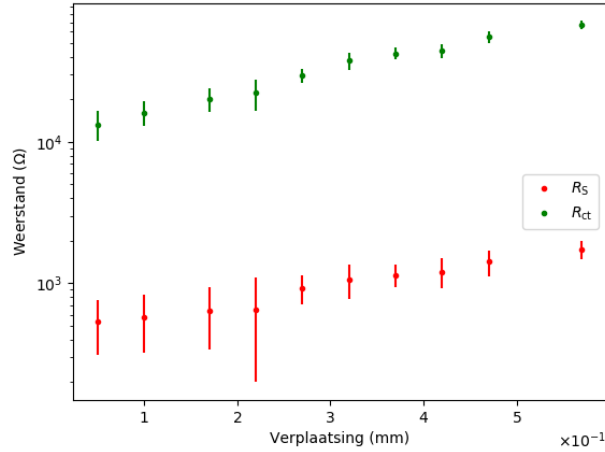
Resultaten van het elektrolyt met hoogtevariatie staan weergegeven in Figuur 21. Voor de fit is een CPE element gebruikt in plaats van de double-layer capacitance condensator C_{dl} . Waarden van de gebruikte parameters zijn te vinden in Tabel B.1. De gevonden waarden van de parameters zijn uitgezet tegen de toenemende hoogte van de chip, weergegeven in Figuur 22 en 23. Bij de metingen is voor het nulpunt een onbekende hoogte vanaf het RVS oppervlak genomen. Dit in verband met het wegvallen van het lasersignaal nadat de chip zich in de vloeistof begeeft. De waarde van het Warburg-element zijn niet weergegeven, de onnauwkeurigheid is hiervan te groot om een verband te kunnen zien.

De weerstand R_S is toegenomen van $(5 \pm 2) \cdot 10^2 \Omega$ naar $(17 \pm 3) \cdot 10^2 \Omega$. De weerstand R_{ct} is toegenomen van $(1,3 \pm 0,6) \cdot 10^4 \Omega$ naar $(6,7 \pm 0,5) \cdot 10^4 \Omega$. De Q_0 waarde van de CPE is toegenomen van $(1,12 \pm 0,02) \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{s}^n$ naar $(1,20 \pm 0,02) \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{s}^n$.

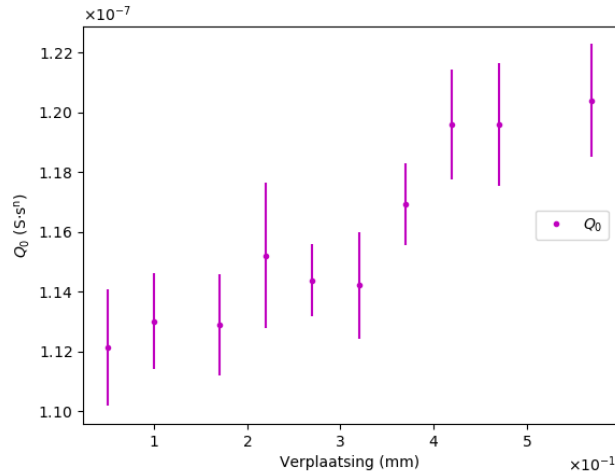
De resultaten laten zien dat metingen in elektrolyt mogelijk zijn. Uit de resultaten is bij toenemende hoogte een toename van weerstand te constateren. Dit komt door het toenemend volume elektrolyt tussen het RVS en de chip. Uit de resultaten blijkt ook dat het CPE element in waarde toeneemt. De resultaten laten afstandsafhankelijkheid zien in de parameters van het gebruikte equivalent schema uit Figuur 9. In vervolgonderzoek moet er rekening mee gehouden worden dat de hoogte effect heeft op de resultaten.



Figuur 21: Impedantiemetingen van elektrolyt met hoogtevariatie. Hierin is een toenemende reële en imaginaire weerstand zichtbaar bij toenemende hoogte. De hoogte zijn relatief ten opzichte van het eerste meetpunt.



Figuur 22: Weerstandswaarde van componenten R_s en R_{ct} (uit Figuur 9) ten opzichte van de relatieve hoogte vanaf de eerste meting. Hierin is te zien dat er een toenemende weerstand zichtbaar is bij beide componenten. De y -as is logaritmisch weergegeven om het verband van beide weerstanden weer te kunnen geven en is dus enkel voor het inzichtelijk maken dat beide waarde stijgen.



Figuur 23: De waarde van Q_0 uitgezet tegen de hoogte variatie. Hierin is te zien dat de waarde Q_0 stijgt naar maten de afstand toeneemt. Hierbij is Q_0 de waarde van het CPE, het CPE vervangt het component C_{dl} uit Figuur 9.

4.2.2 Massatransport

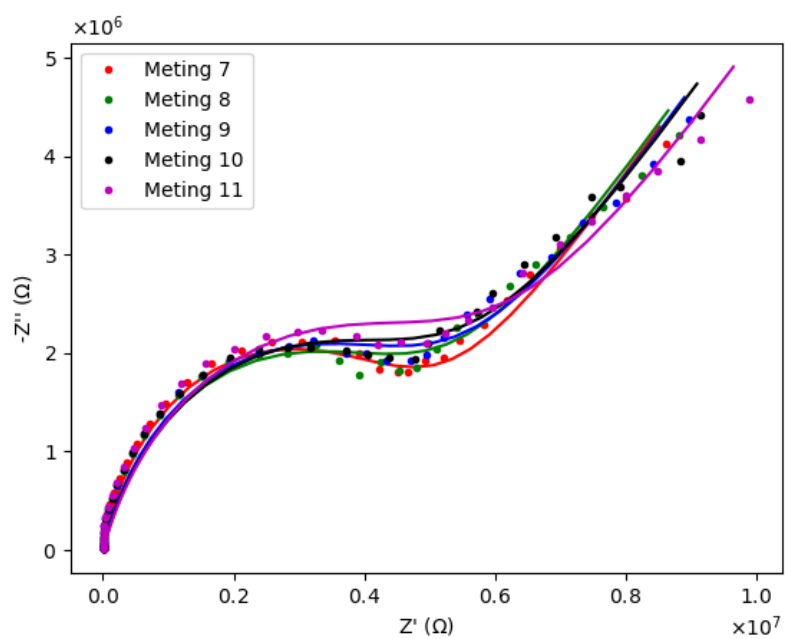
Voor de metingen aan massatransport is een naald voorzien van lithium. De naald voorzien van een lithium dient als één van de twee elektrode in het elektrochemische systeem. De andere elektrode bestaat of uit lithium of uit grafiet. Bij de metingen is de massa van het lithium en de hoogte tussen de elektroden niet opgenomen.

Volledige beschrijving van de lithium - lithium meting is opgenomen in Bijlage B.2. In Figuur 24 zijn resultaten weergegeven van een selectie van de resultaten. De gevonden parameters van de fit zijn opgenomen in de bijlage in Tabel B.2.

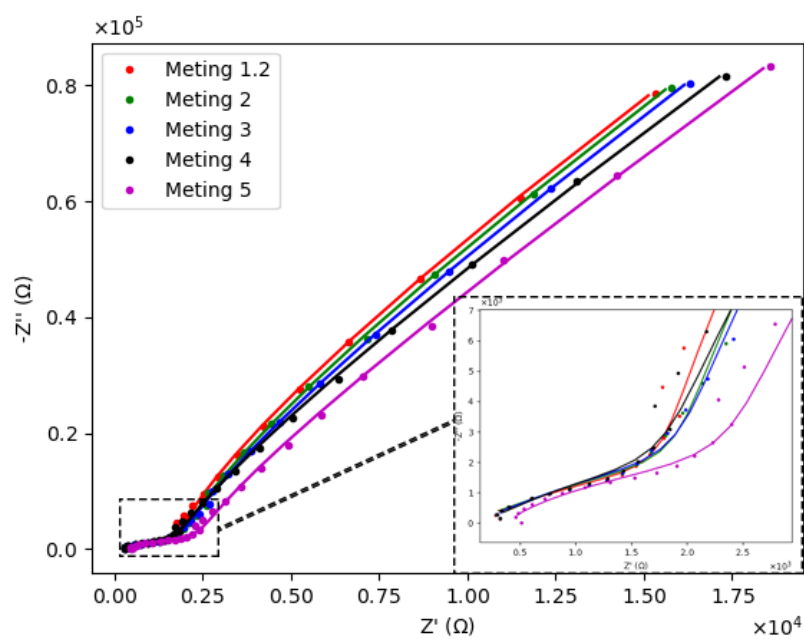
De resultaten van de lithium -grafiet configuratie zijn weergegeven in Figuur 25, bij de metingen is afstand naar het sample gevarieerd maar is het effect hiervan niet uitgewerkt. Parameters van de fit zijn opgenomen in de bijlage in Tabel B.3.

Uit de resultaten is het verloop van een Randles cell zichtbaar. Voor de fit is een CPE gebruikt in plaats van de double-layer capacitance condensator C_{dl} uit Figuur 9.

De behaalde resultaten zijn momenteel niet reproduceerbaar omdat essentiële parameters missen. Wel laat Figuur 24 zien dat achtereenvolgende metingen overeenkomen. Ook is er aangetoond dat massaverplaatsing meetbaar is in een elektrolyt. Hierbij zijn de impedantiewaardes van lithium - grafiet significant lager dan lithium - lithium configuratie. Verder onderzoek moet uitwijzen waar deze veranderingen exact vandaan komen.



Figuur 24: Impedantiemetingen van lithium naald in elektrolyt met een lithium ondergrond. Er is een verloop zichtbaar volgens de verwachte Randles Cell waarbij de double-layer capacitance is vervangen voor een CPE. Het frequentiebereik is aangepast en gaat van 1 Hz tot 100 kHz.



Figuur 25: Impedantiemetingen van lithium-naald in elektrolyt met een grafiet ondergrond. Er is een verloop zichtbaar volgens de verwachte Randles Cell waarbij De condensator voor double-layer capacitance is vervangen door een CPE.

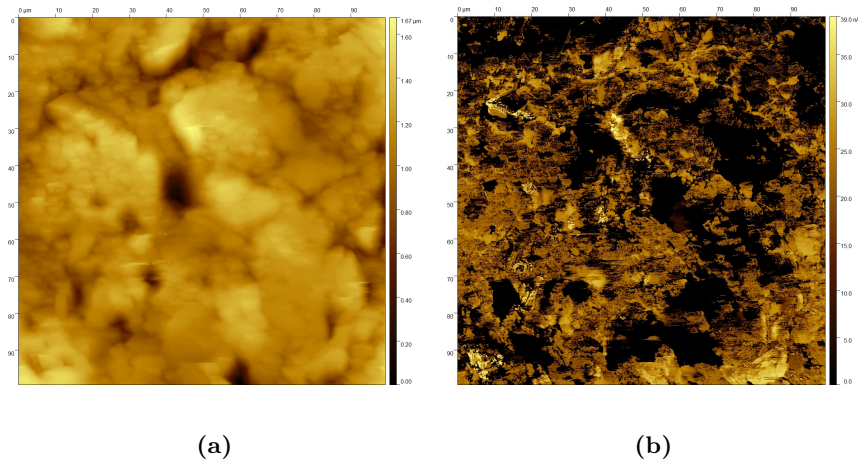
4.3 TiC MXene kathode

Het Titaancarbide MXene materiaal is na diverse behandelingen gemeten om kwalitatieve achteruitgang te meten. De stadia op- en ontladen zijn niet meegenomen in de resultaten. Deze stadia zijn niet gemeten tengevolge van beschadigingen van het kathodemateriaal, door de beschadigingen is er geen op- en ontladen mogelijk. Aan het materiaal zijn drie methodieken gehanteerd om kwaliteit van het oppervlakte in kaart te brengen. Per methode worden de stadia vergeleken.

4.3.1 Oppervlakteverandering

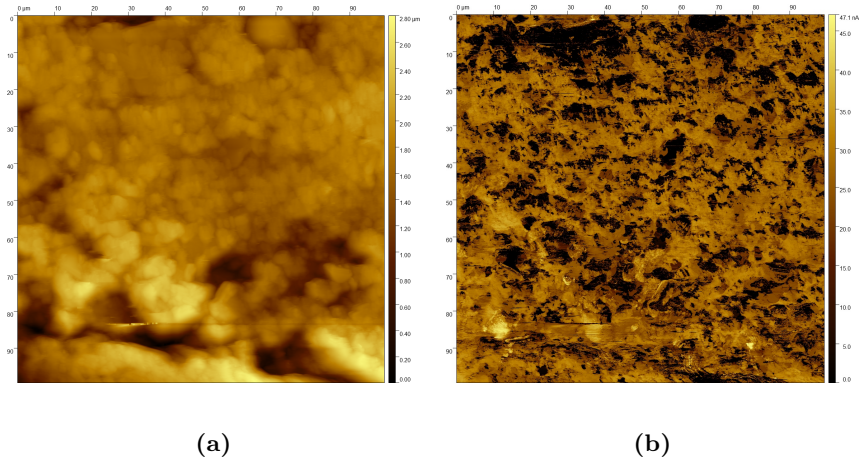
De oppervlakte van de maagdelijke, THF behandelde en elektrolyt behandelde materialen staan respectievelijk weergegeven in Figuur 26, 27 en 28. De maagdelijke en THF behandelde hoogteoppervlakten tonen vergelijkbare eigenschappen. De aanwezige structuren zijn van korrels zoals de SEM foto uit Figuur 15 laat zien. Het oppervlak dat met elektrolyt behandeld is heeft ook de korrels maar vertoont een andere structuur.

De spreading resistance laat tussen het maagdelijk en THF behandelde meer veranderingen aan het oppervlakte zien dan de hoogtekaart. De verandering van spreading resistance is een indicatie dat THF zorgt voor oppervlakteverandering van het kathodemateriaal. Bij het met elektrolyt behandelde materiaal is een significante verslechtering van geleidbaarheid waarneembaar.

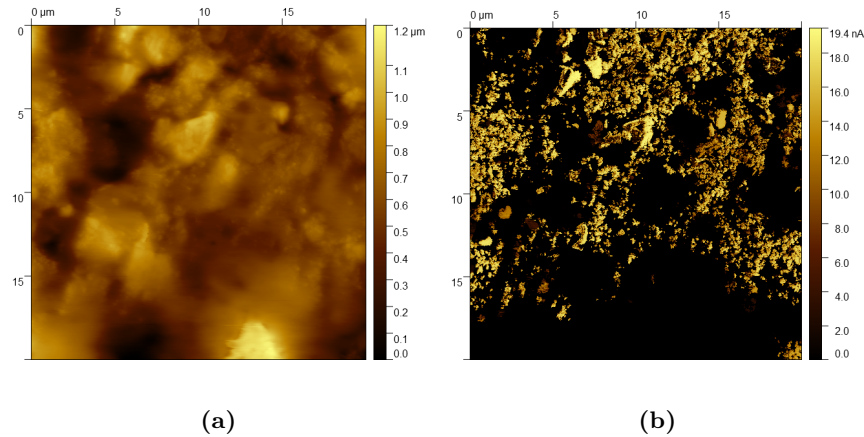


Figuur 26: Oppervlaktemeting van maagdelijk MXene kathodemateriaal. In (a) is het hoogteprofiel weergegeven en in (b) de spreading resistance. Het gemeten oppervlakte is 100 bij 100 μm met een hoogtevariatie van 1,67 μm . De gemeten stroom varieert van 0,0 nA tot 39,0 nA, 0,0 nA geeft aan dat er geen geleiding aanwezig is.

4. RESULTATEN



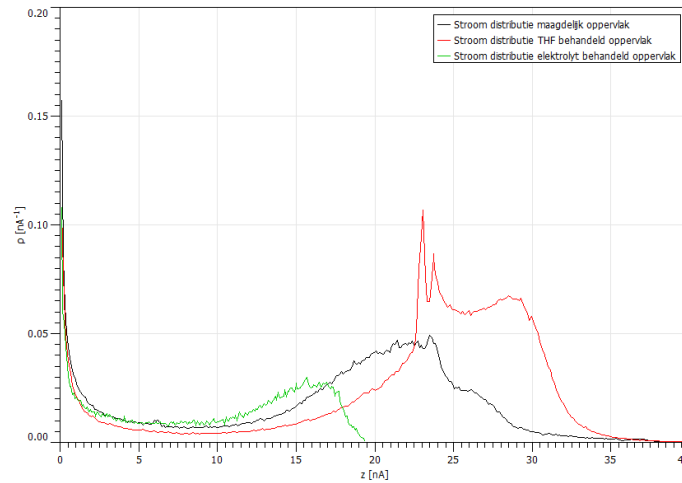
Figuur 27: Oppervlaktemeting van MXene kathodemateriaal behandeld met THF. In (a) is het hoogteprofiel weergegeven en in (b) de spreading resistance. Het gemeten oppervlakte is 100 bij 100 μm met een hoogtevariatie van 2,80 μm . De gemeten stroom varieert van 0,0 nA tot 47,1 nA, 0,0 nA geeft aan dat er geen geleiding aanwezig is.



Figuur 28: Oppervlaktemeting van MXene kathodemateriaal behandeld met elektrolyt. In (a) is het hoogteprofiel weergegeven en in (b) de spreading resistance. Het gemeten oppervlakte is 20 bij 20 μm met een hoogtevariatie van 1,2 μm . Het oppervlaktegebied is verkleind omdat de meetkop een beschadiging heeft opgelopen dat het meetbereik heeft beperkt. Het gemeten gebied is een van vele pogingen van hoogtemetingen. De gemeten stroom varieert van 0,0 nA tot 19,4 nA, 0,0 nA geeft aan dat er geen geleiding aanwezig is.

4.3.2 Stroomdistributie

Aanvullend op twee dimensionale weergaven van de stroom is er een stroomdistributie gemaakt van de spreading resistance oppervlaktemeting. De stroomdistributie geeft de dichtheid van een bepaald gemeten stroom aan het oppervlak. Dit wordt gebruikt om de kwalitatieve achteruitgang van de materialen te vergelijken door het in één grafiek te presenteren. De grafiek is weergegeven in Figuur 29. Hierin is te zien dat met THF behandelde materiaal verbeterde geleiding heeft.



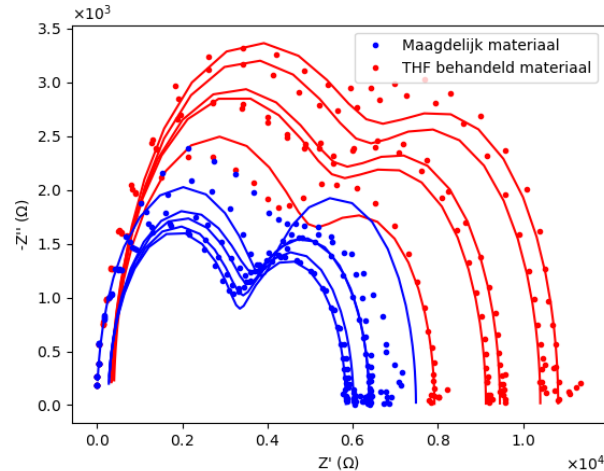
Figuur 29: Stroomdichtheid op de gemeten oppervlakte van 26, 27 en 28. Er is in eerste een verbetering meetbaar na het aanbrengen van THF. Wanneer het materiaal behandeld wordt met elektrolyt is een significante achteruitgang gemeten.

4.3.3 Impedantie spectrum

Van het maagdelijk en met THF behandelde materiaal zijn impedantie spectra gemeten op diverse locaties. Er zijn geen impedantie spectra van het met elektrolyt behandelde materiaal, hier is geen geleiding meetbaar. De metingen zijn met elkaar vergeleken en staan weergegeven in Figuur 30. Er is te zien dat de reële en imaginaire weerstand is toegenomen van het met THF behandelde oppervlak. In Appendix C zijn gebruikte locaties opgenomen en in Tabel C.1 en C.2 zijn parameters voor de gemaakte fit opgenomen.

4.3.4 Verandering materiaal

Vanuit bovenstaande resultaten is te zien dat enkel THF al voor een verandering van het materiaal zorgt. Er is verbeterd oppervlaktegeleiding meetbaar



Figuur 30: Aan het maagdelijk en THF oppervlak zijn op diverse locaties impedantiemetingen uitgevoerd. In het figuur is het verschil in spectra weergegeven, hierbij heeft maagdelijk oppervlak de kleur blauw en THF de kleur rood.

maar impedantiespectra laat verhoogde weerstanden zien. Na het toevoegen van elektrolyt is er minder geleiding meetbaar en geen impedantiemetingen meetbaar.

Na het aanbrengen van het THF in hogere concentratie op een sample is vervorming van het kathodemateriaal waargenomen. Per materiaal in het kathodemateriaal, bestaande uit CB, PVDF en MXene, is bekeken of dit aangetast wordt door THF. Hieruit blijkt dat PVDF oplost in THF. Dit wordt versterkt door de resultaten uit de studie "Solubility parameters of poly (vinylidene fluoride)" [25]. Hierin is onderzocht waar PVDF in kan oplossen. Hieruit blijkt dat THF een "Good Swelling Agent" is. Dit houdt in dat het sterk uitzet als het in THF wordt gebracht.

Naar aanleiding van deze bevinding worden er geen vervolgmetingen meer gedaan aan het kathodemateriaal. De vervorming zorgt voor problemen bij het meten van het oppervlak, er zijn hoogteverschillen boven de 10 μm wat buiten het bereik van de AFM valt. Dit zorgt ervoor dat het vinden van een meetgebied waarbij de AFM wel binnen het meetbereik van de meetapparatuur zit bemoeilijkt is.

De gevonden resultaten sluiten niet uit dat de vervorming van het PVDF ook de capaciteit vermindert. Voor het vaststellen wat de vervorming doet met de capaciteit is aanvullend onderzoek nodig. De vervorming van materialen moet bij volgende metingen wel in acht genomen worden om beschadigingen van chips te voorkomen.

5 Conclusie

Aan zilverlijm en grafiet zijn impedantiemetingen uitgevoerd waarbij de kracht is toegenomen. Het verwachte equivalent schema is opgebouwd uit $R_{\text{tip}} + R_{\text{SR}}$, R_{contact} en C_{contact} . De resultaten komen overeen met de verwachting. De kracht, gemeten in de vorm verandering van een lasersignaal, is bij dit equivalent schema gevarieerd. Bij toenemende kracht is er verhoging in alle weerstands componenten en vermindering in capaciteit te zien. De resultaten zijn zoals verwacht uit de theorie. De resultaten geven aan dat metingen aan oppervlakte valide zijn, en dus dat impedantiemetingen met een AFM mogelijk zijn.

Het verwachte equivalent schema voor het meten elektrochemische processen bestaat uit de componenten R_S , R_{ct} , Z_w en C_{dl} . Bij het analyseren van de data is het component C_{dl} vervangen voor een CPE Q_0 . Het meten van hoogte toenamen in enkel elektrolyt geeft verhoogde weerstand en CPE waarde.

Metingen waarbij er lithium op de naald aanwezig is laat karakteristieke eigenschappen van een Randles cell zien. Dit bij zowel lithium - lithium als lithium - grafiet. De gedane metingen van elektrochemische systemen zijn echter niet te reproduceren naar waarden in dit verslag. Dit komt omdat essentiële parameters als hoogte van de chip en hoeveelheid lithium niet zijn opgenomen. Wel laten de resultaten zien dat metingen aan elektrochemische systemen mogelijk zijn.

Bij de metingen zijn de resultaten in lijn met de theorie. De resultaten laten zien dat impedantiemetingen met een AFM mogelijk zijn in de gebruikte configuratie. Dit bied een basis voor toekomstige impedantiemetingen met de AFM.

Het onderzochte kathodemateriaal titaancarbid MXene laat veranderingen zien na het toebrengen van tetrahydrofuraan (THF). Het bewerken met enkel THF geeft een betere oppervlaktegeleiding en een verhoging in impedantie. Na het bewerken met elektrolyt is de geleiding van het materiaal significant afgenomen.

De invloed van THF op het kathodemateriaal is onderzocht door de losse componenten van het kathodemateriaal in aanraking te laten komen met THF. Hierbij is geconstateerd dat polyvinylideenfluoride (PVDF) wordt opgelost in THF. Dit verklaart de verslechtering van het materiaal maar niet de verslechtering van capaciteit. In vervolgonderzoek moet gewaarborgd worden dat het materiaal werkbaar blijft met AFM metingen.

6 Discussie

Bij het analyseren van de data zijn van een aantal meetreeksen de onnauwkeurigheid van gevonden parameters onrealistisch. Bij de lithium - lithium configuratie wordt bij een weerstandswaarde boven de $10^6 \Omega$ een onnauwkeurigheid in de orde grootte van $10^{-7} \Omega$ gegeven. Dit geeft een zeer hoge precisie mocht deze waarde als waar worden aangenomen. Een hypothese van deze fout ligt in het gebruikte algoritme. Door de hoge weerstandswaarden in het spectrum (tot maximaal $10^7 \Omega$) zijn de toegevoegde waarden van de weerstanden minimaal. Dit heeft als gevolg dat veranderingen weinig invloed hebben op de fit resultaten. Het algoritme moet verder onderzocht worden door eventueel dezelfde resultaten in een andere data-analyse algoritme te doen en uitkomsten vergelijken.

De metingen aan het kathodemateriaal titaancarbide MXene geeft geen uitsluiting voor de capaciteitsafnamen. Wel is naar voren gekomen dat PVDF oplost in THF. Dit kan inzicht geven in vervolgstappen van het onderzoek. Een van de geopperde hypothesen is dat het Carbon Black (CB) los komt van de PVDF na aanraking met THF. Hierdoor kan het CB vrij rondbewegen in het elektrolyt. Dit kan voor verslechterde interne geleiding zorgen omdat het zich uit het kathodemateriaal verplaatst. Na opdrogen van het THF kan het CB neer komen op het kathodemateriaal wat voor verbetering in oppervlaktegeleiding zorgt. Een proef die dit mogelijk kan aantonen is door het gehalte CB in THF te bepalen na aanraking met het kathodemateriaal.

6.1 Aanbeveling

De huidige opstelling maakt bij de impedantiemetingen gebruik van twee onafhankelijke draden doorgevoerd naar de AFM middels krokodillenklemmen. De lengte van de kabels veroorzaakt ruis op de aangebrachte amplitude. Dit is bij de uitgevoerde metingen verholpen door een relatief hoge amplitude te nemen waardoor de metingen reproduceerbaar zijn. Dit kan op twee manieren verbeterd worden. De eerste is het gebruik van bijvoorbeeld coax-kabels. Het installeren van coax-kabels zorgt er voor dat de gehele opstelling buitenwerking is en moet dus overwogen worden wanneer dit uitgevoerd kan worden. Een andere oplossing is een geïntegreerde potentiostaat bij de AFM te plaatsen. NTEGRA biedt een potentiostaat aan die te integreren is met de software. Ook hier moet de opstelling buiten werking gesteld worden voor het installeren.

Het verder ontwikkelen van de impedantiemetingen in elektrochemische processen heeft nog veel stappen te gaan. Het beoogde doel van de opstelling is om van micro- tot nanoschaal impedantiemetingen te realiseren aan elektrochemische systemen van batterijen. Momenteel is het gedrag van de opstelling in kaart gebracht, zowel aan oppervlakte als in elektrolyt. Dit laat impedantie spectra zien die naar verwachting zijn. Momenteel kan de methode enkel ef-

6. DISCUSSIE

fecten waarnemen en niet kwantificeren. Om dit verder te ontwikkelen zal een meer gedefinieerde proef moeten worden opgesteld. De proef zal tenminste rekening moeten houden met volgende parameters: vorm van de chip, afstand van de chip naar het oppervlak en hoeveelheid lithium. De verwachting is dat deze parameters de grootste invloed hebben op de impedantiemetingen. De vorm van de chip kan eventueel worden afgevangen met een nulmeting. De afstand van de chip kan worden bepaald met verandering in hoogte van het platform. De hoeveelheid lithium kan bepaald worden door de methode van Mark Boekel, hierbij wordt aan de hand van resonantiefrequentie de massa op een naald bepaald.

Referenties

- [1] TU-Delft, “Storage of electrochemical energy,” *Beschikbaar: <https://www.tudelft.nl/en/faculty-of-applied-sciences/about-faculty/departments/radiation-science-technology/storage-of-electrochemical-energy/>* [Bezocht 25-4-2019], 2019.
- [2] M. Breedijk, “Impedance measurements with an atomic force microscope,” *TU-Delft*, 2018.
- [3] S.-B. Son, T. Gao, S. P. Harvey, K. X. Steirer, A. Stokes, A. Norman, C. Wang, A. Cresce, K. Xu, and C. Ban, “An artificial interphase enables reversible magnesium chemistry in carbonate electrolytes,” *Nature chemistry*, vol. 10, no. 5, p. 532, 2018.
- [4] B. Voigtländer, *Scanning probe microscopy*. Springer, 2015.
- [5] G. Haugstad, *Atomic force microscopy: understanding basic modes and advanced applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [6] R. A. Wilson and H. A. Bullen, “Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM): Basic Theory Atomic Force Microscopy (AFM),” *Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike*, vol. 2, 2006.
- [7] R. Huggins, *Advanced batteries: materials science aspects*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [8] R. M. Dell, D. A. J. Rand, and R. Bailey Jr, *Understanding batteries*. Royal Society of Chemistry, 2001.
- [9] D. Klotz, *Characterization and modeling of electrochemical energy conversion systems by impedance techniques*. KIT Scientific Publishing, 2014.
- [10] R. O’Hayre, M. Lee, and F. B. Prinz, “Ionic and electronic impedance imaging using atomic force microscopy,” *Journal of applied physics*, vol. 95, no. 12, pp. 8382–8392, 2004.
- [11] PALMSENSE, “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS),” *Beschikbaar: https://www.palmsenscorrosion.com/knowledgebase_tags/electrochemical-impedance-spectroscopy/* [Bezocht 3-5-2019], 2019.
- [12] Metrohm Autolab BV, “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 3–Data Analysis,” *Autolab Application Note*, 2011.
- [13] M. Lacey, “Electrochemical impedance spectroscopy,” *Beschikbaar: <http://lacey.se/science/eis/>* [Bezocht 23-5-2019], 2019.
- [14] M. Schönleber, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, “A method for improving the robustness of linear kramers-kronig validity tests,” *Electrochimica Acta*, vol. 131, pp. 20–27, 2014.

- [15] R. O’Hayre, G. Feng, W. D. Nix, and F. B. Prinz, “Quantitative impedance measurement using atomic force microscopy,” *Journal of applied physics*, vol. 96, no. 6, pp. 3540–3549, 2004.
- [16] D. A. Bonnell and S. V. Kalinin, *Scanning probe microscopy for energy research*. World Scientific, 2013, vol. 7.
- [17] Gamry Instruments, “Basics of electrochemical impedance spectroscopy,” *G. Instruments, Complex impedance in Corrosion*, pp. 1–30, 2007.
- [18] NT-MDT, “NTEGRA,” *Beschikbaar: <https://www.ntmdt-si.com/products/modular-afm/ntegra-ii>* [Bezocht 21-5-2019], 2019.
- [19] NANOSENSORS, “Conductive diamond coated tip - non-contact/tapping mode - high resonance frequency - reflex coating,” *Beschikbaar: <https://www.nanosensors.com/>* [Bezocht 3-5-2019], 2019.
- [20] Metrohm, “Autolab PGSTAT302N - High Performance,” *Beschikbaar: <https://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/NSeriesFolder/PGSTAT302N>* [Bezocht 6-5-2019], 2019.
- [21] D. Nečas and P. Klapetek, “Gwyddion,” *Beschikbaar: <https://http://gwyddion.net/>* [Bezocht 30-5-2019], 2019.
- [22] M. Murbach, “impedance.py,” *Beschikbaar: <https://impedancepy.readthedocs.io/en/latest/>* [Bezocht 23-5-2019], 2019.
- [23] M. G. M. Boekel, “AFM-SECM voor lithiumbatterij elektrodes,” *TU-Delft*, 2019.
- [24] S.-H. Choi, J.-S. Kim, S.-G. Woo, W. Cho, S. Y. Choi, J. Choi, K.-T. Lee, M.-S. Park, and Y.-J. Kim, “Role of cu in mo6s8 and cu mixture cathodes for magnesium ion batteries,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 12, pp. 7016–7024, 2015.
- [25] A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, and A. Turturro, “Solubility parameters of poly (vinylidene fluoride),” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 26, no. 4, pp. 785–794, 1988.

Appendices

A Impedantie resultaten karakterisatie

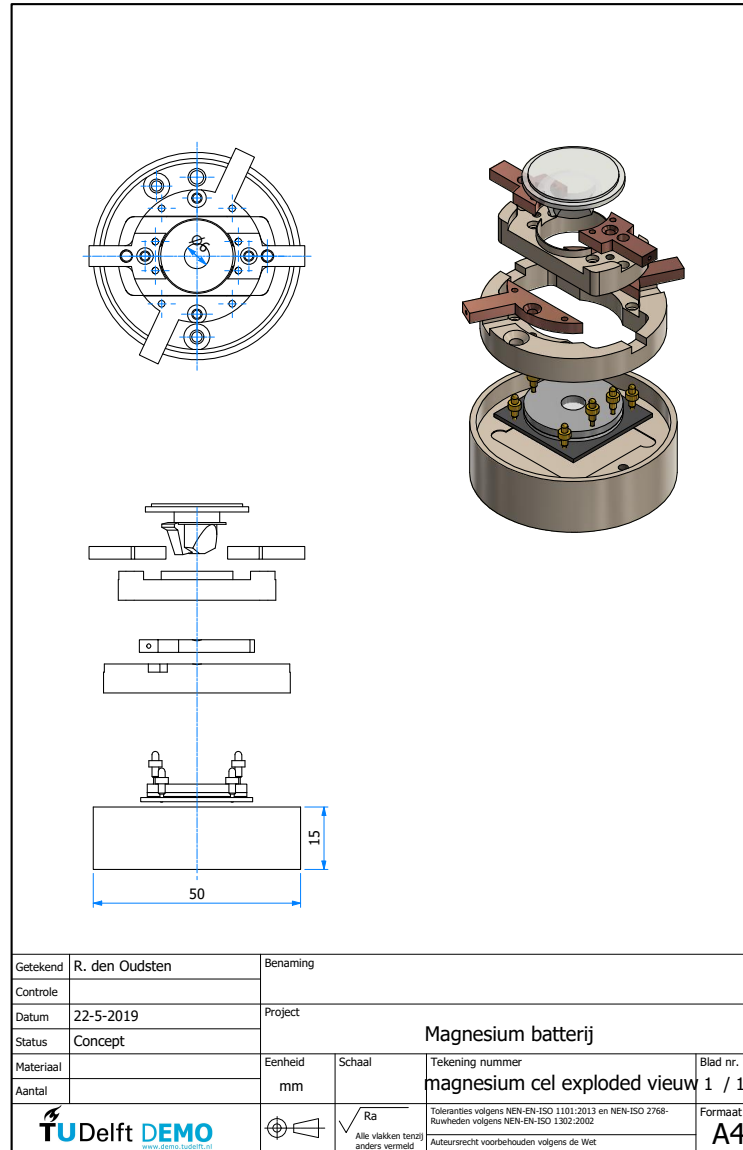
Voor het karakteriseren van de opstelling zijn drie meetreeksen uitgevoerd; componenten in de opstelling, zilverlijm en grafiet. Per reeks worden van de gemaakte impedantie spectra de volgende informatie gegeven; impedantie spectra, gevonden μ -waarde en gevonden componentwaarden van de fit.

In Figuur A.2 is de gebruikte houder weergegeven, alle metingen zijn uitgevoerd met deze houder. De houder met de naam Atomic Force Microscope Accesable Battery (AFMAB) is ontwikkeld binnen de onderzoeksgroep SEE in samenwerking met DEMO. Het voordeel van het gebruiken van de houder is de gedefinieerde, gescheiden, aansluitingen (pinnen met veren) en het niet reagerende materiaal PEEK. Hierdoor kan er batterijwerking gerealiseerd worden waarna de AFM aan het oppervlakte kan meten. De AFMAB is ontworpen om een nosepiece heen. Een nosepiece is weergegeven in Figuur A.1.



Figuur A.1: Gebruikte houder of nosepiece voor het manoeuvreren van de chips. Op de foto is ook een chip met cantilever aanwezig, de grootte van de cantilever in het figuur bedraagt ongeveer 50 pixels. Om perspectief te krijgen van grootte is er een 50 eurocent munt naast gelegd

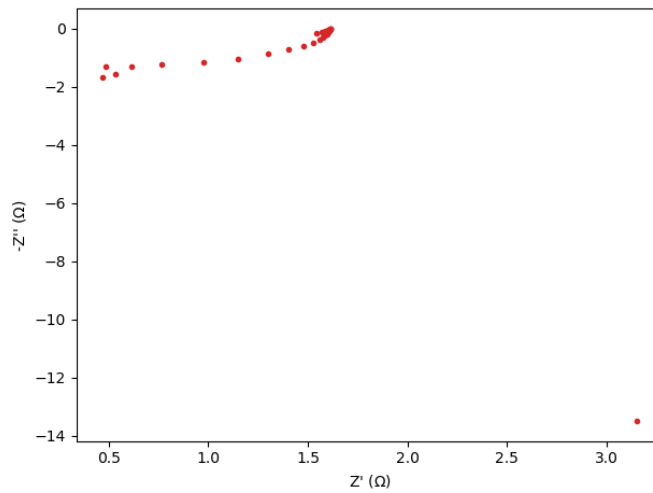
A. IMPEDANTIE RESULTATEN KARAKTERISATIE



Figuur A.2: 3D rendering met twee aanzichten van de AFMAB. De veren maken connectie met gewenste oppervlakte voor elektrische geleiding. De veren staan in connectie met 4 individuele koperen aansluitingen. De beige kleurige materiaal is PEEK, dit materiaal reageert niet met gebruikte oplosmiddelen als THF en DMC.

A.1 Componenten in de opstelling

Om te onderzoeken hoe relevant de componentwaarde zijn van de gehele opstelling zijn er drie metingen verricht aan de componenten in de AFM. In Figuur A.3, A.4 en A.5 zijn de impedantie spectra weergegeven. Van deze impedantie spectra is geen fit gemaakt, dit omdat het overgrote deel van de meetpunten zich niet in het eerste kwadrant bevinden. Voor de bijdragen van de reële weerstand aan het gehele systeem wordt de afgelezen waarde op 10 Hz genomen als indicatie.

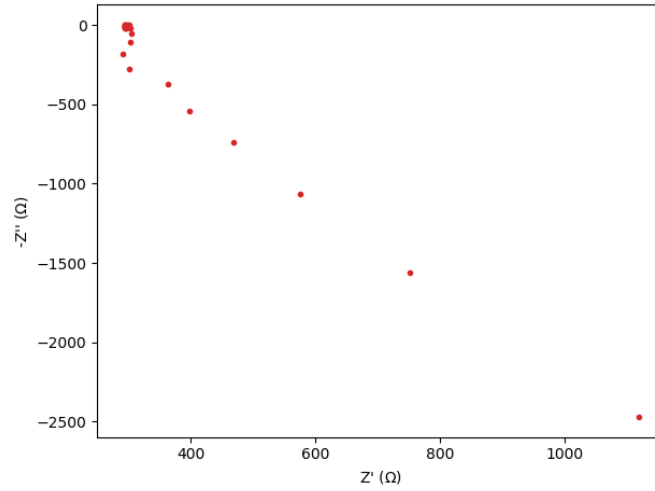


Figuur A.3: Impedantie spectrum van de kabels die worden aangesloten aan de sample en AFM ground uit Figuur 12. De afgelezen weerstandswaarde bij 10 Hz bedraagt 1,612 Ω .

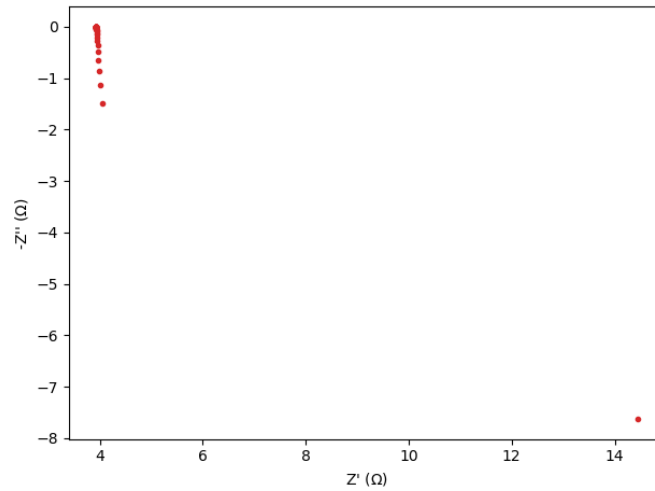
A.2 Zilverlijm impedantie

Voor het bepalen of impedantie spectra tussen naald en sample mogelijk zijn wordt zilverlijm als eerste test gebruikt. Van zilverlijm is bekend dat het een geleidend oppervlak is. Het zilverlijm wordt vloeibaar aangebracht op een RVS plaat en gedroogd. In Figuur A.6 zijn oppervlakte weergaven van hoogte en spreading resistance van het zilverlijm weergegeven. Vervolgens zijn diverse locaties gemeten (gebruikte locaties te vinden in Figuur A.7) met betrekking tot impedantie. Ook is er op één locatie met variërende kracht gemeten.

De impedantie spectra van de diverse locaties zijn te vinden in A.8. In Tabel A.1 staan de gevonden parameters voor de gebruikte componenten van de fit met de goedheid van het signaal μ met daarbij het aantal benodigde RC-serie schakelingen (M) voor het bepalen van de goedheid. De variatie in spectra kan



Figuur A.4: Impedantie spectrum van de chiphouder naar de ground AFM aansluiting uit Figuur 12. De afgelezen weerstandswaarde bij 10 Hz bedraagt 295,4 Ω .

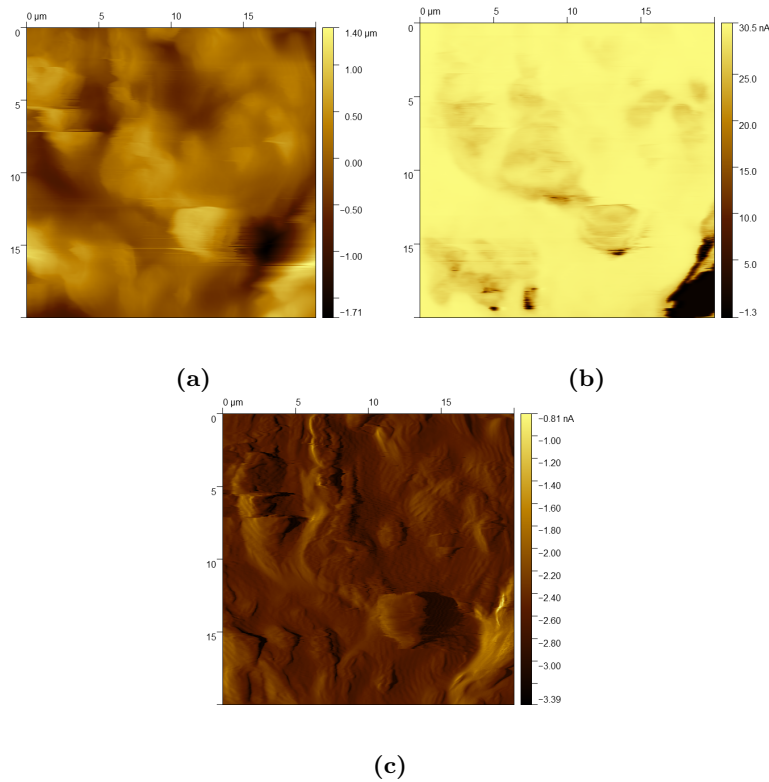


Figuur A.5: Impedantie spectrum van de sample houder uit Figuur 12. De afgelezen weerstandswaarde bij 10 Hz bedraagt 3,923 Ω .

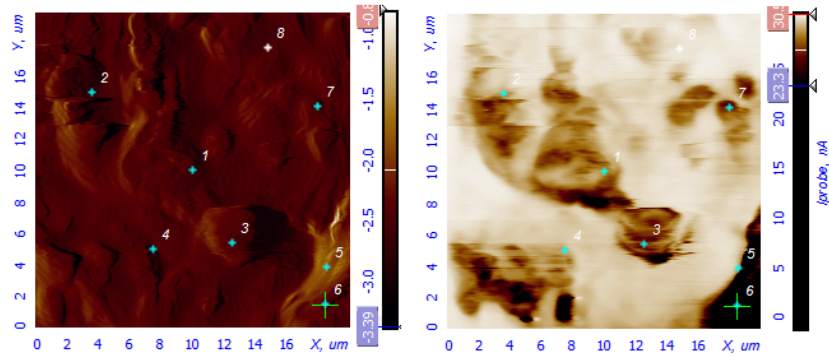
A. IMPEDANTIE RESULTATEN KARAKTERISATIE

het gevolg zijn van slechtere geleiding in het oppervlak of een verandering in interactie tussen naald en oppervlak.

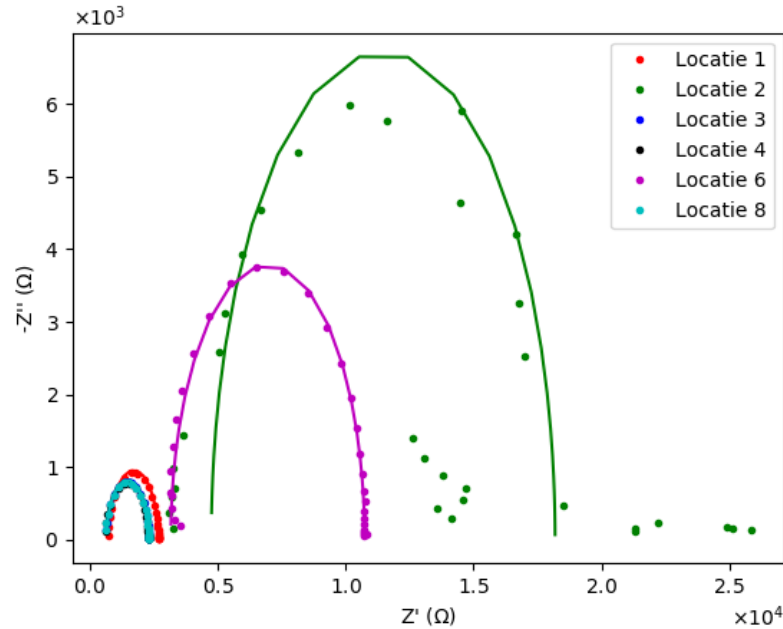
De resultaten van krachtvariatie (in de vorm van DFL (nA)) staan weergegeven in Figuur A.9. Hierin is geen significante verandering waarneembaar. In Tabel A.2 staan de gevonden parameters voor de gebruikte componenten van de fit met de goedheid van het signaal μ met daarbij het aantal benodigde RC-serie schakelingen (M) voor het bepalen van de goedheid.



Figuur A.6: Oppervlaktemeting van zilverlijm. In (a) is het hoogteprofiel weergegeven, in (b) de spreading resistance en in (c) de doorbuigingsvariatie. Het betreft een 20 bij 20 μm oppervlakte.



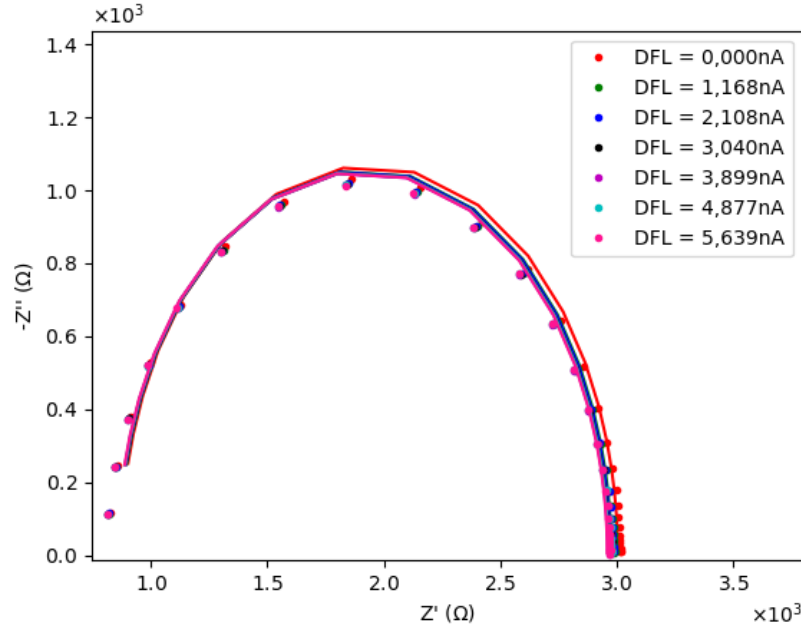
Figuur A.7: Locaties van de diverse impedantiemetingen van de zilverlijm. Door een fout bij het verwerken van de meetdata is het hoogteprofiel niet weergegeven. De schaling van de stroom is aangepast om beter contrast te krijgen tussen spreading resistance.



Figuur A.8: Resultaten van de impedantiemetingen bij diverse locaties. Meetnamen refereren naar de locatie weergegeven in Figuur A.7.

Tabel A.1: Parameters van de componenten voor de gebruikte fit uit Figuur A.8. Hierbij wordt ook de waarde μ (maten van goedheid van de gebruikte data) en M (aantal RC-circuits) gegeven

Measurement	$R0 (\Omega) \cdot 10^2$	$R1 (\Omega) \cdot 10^3$	$C1 (F) \cdot 10^{-8}$	$\mu (-)$	$M (-)$
Locatie 1	$(7,7 \pm 0,4)$	$(1,91 \pm 0,04)$	$(3,1 \pm 0,2)$	0,6213	3
Locatie 2	(50 ± 20)	(13 ± 2)	$(0,6 \pm 0,6)$	-0,3434	3
Locatie 3	$(6,7 \pm 0,4)$	$(1,66 \pm 0,04)$	$(3,6 \pm 0,3)$	0,7779	5
Locatie 4	$(6,5 \pm 0,4)$	$(1,63 \pm 0,04)$	$(3,6 \pm 0,3)$	0,8419	3
Locatie 6	$(31,7 \pm 0,6)$	$(7,57 \pm 0,07)$	$(0,75 \pm 0,03)$	0,08537	3
Locatie 8	$(6,6 \pm 0,4)$	$(1,64 \pm 0,04)$	$(3,6 \pm 0,3)$	0,8481	3



Figuur A.9: Resultaten van het variëren van de kracht. De diepte refereert naar de verandering in de z -as en DFL naar de maten van doorbuiging gemeten in nA door verandering van het laser signaal.

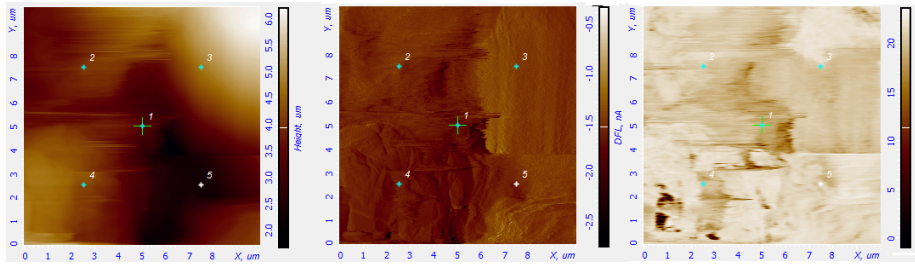
Tabel A.2: Parameters van de componenten voor de gebruikte fit uit Figuur A.9. Hierbij wordt ook de waarde μ (maten van goedheid van de gebruikte data) en M (aantal RC-circuits) gegeven

Measurement	$R_{\text{tip}} + R_{\text{SR}} (\Omega)$ $\cdot 10^2$	$R_{\text{contact}} (\Omega)$ $\cdot 10^3$	$C_{\text{contact}} (\text{F})$ $\cdot 10^{-8}$	$\mu (-)$	$M (-)$
DFL = 0,000nA	$(8,71 \pm 0,04)$	$(2,134 \pm 0,004)$	$(2,6 \pm 0,2)$	0,6879	3
DFL = 1,168nA	$(8,65 \pm 0,04)$	$(2,113 \pm 0,004)$	$(2,6 \pm 0,2)$	0,6872	3
DFL = 2,108nA	$(8,62 \pm 0,04)$	$(2,111 \pm 0,004)$	$(2,6 \pm 0,2)$	0,6898	3
DFL = 3,040nA	$(8,61 \pm 0,04)$	$(2,105 \pm 0,004)$	$(2,6 \pm 0,2)$	0,6876	3
DFL = 3,899nA	$(8,59 \pm 0,04)$	$(2,103 \pm 0,004)$	$(2,6 \pm 0,2)$	0,6782	3
DFL = 4,877nA	$(8,98 \pm 0,04)$	$(2,105 \pm 0,004)$	$(2,6 \pm 0,2)$	0,6841	3
DFL = 5,639nA	$(8,57 \pm 0,04)$	$(2,103 \pm 0,004)$	$(2,6 \pm 0,2)$	0,6827	3

A.3 Grafiet impedantie

Aanvullend op de zilverlijm is ook grafiet gebruikt voor de karakterisatie metingen. Grafiet is gebruikt bij het meten aan electrochemische processen en is hiermee ook zonder deze processen gemeten. Hiermee is een indicatie gemaakt of grafiet geleiding heeft in de opstelling.

In Figuur A.10 zijn oppervlakten weergaven van het grafiet weergegeven met de locaties waar impedantiemetingen zijn uitgevoerd. In Tabel A.3 en Tabel A.4 zijn van respectievelijk de verschillende locaties en DFL variatie de fit parameters opgenomen.



Figuur A.10: Hoogte, spreading resistance en doorbuiging resultaten van grafiet met daarbij de locaties van de impedantiemeting.

Tabel A.3: Parameters van de componenten voor de gebruikte fit op de impedantie meetdata van diverse locaties. Hierbij wordt ook de waarde μ (maten van goedheid van de gebruikte data) en M (aantal RC-circuits) gegeven.

Measurement	$R_{\text{tip}} + R_{\text{SR}} (\Omega) \cdot 10^3$	$R_{\text{contact}} (\Omega) \cdot 10^4$	$C_{\text{contact}} (F) \cdot 10^{-9}$	$\mu (-)$	$M (-)$
Locatie 1	$(6,6 \pm 0,6)$	$(1,61 \pm 0,08)$	(4 ± 1)	0,1448	3
Locatie 2	$(4,6 \pm 0,8)$	$(1,4 \pm 0,1)$	(3 ± 2)	0,7857	8
Locatie 3	(10 ± 1)	$(2,3 \pm 0,2)$	(2 ± 2)	-0,003583	3
Locatie 4	$(6,3 \pm 0,4)$	$(1,52 \pm 0,04)$	$(3,4 \pm 8)$	0,1479	3
Locatie 5	$(6,2 \pm 0,3)$	$(1,51 \pm 0,04)$	$(3,4 \pm 7)$	0,1741	3

Tabel A.4: Parameters van de componenten voor de gebruikte fit op impedantie meetdata van DFL variatie. Hierbij wordt ook de waarde μ (maten van goedheid van de gebruikte data) en M (aantal RC-circuits) gegeven.

Measurement	$R_{\text{tip}} + R_{\text{SR}} (\Omega)$ $\cdot 10^3$	$R_{\text{contact}} (\Omega)$ $\cdot 10^4$	$C_{\text{contact}} (\text{F})$ $\cdot 10^{-9}$	$\mu (-)$	$M (-)$
DFL = -1,96 nA	(10 ± 2)	$(2,5 \pm 0,2)$	(2 ± 2)	0,1591	3
DFL = 0,097 nA	$(7,7 \pm 0,6)$	$(1,8 \pm 0,07)$	(3 ± 1)	0,1702	3
DFL = 2,37 nA	$(6,4 \pm 0,4)$	$(1,51 \pm 0,04)$	$(3,6 \pm 0,8)$	0,1354	3
DFL = 4,52 nA	$(5,6 \pm 0,2)$	$(1,33 \pm 0,03)$	$(3,9 \pm 0,6)$	0,09354	3
DFL = 6.69 nA	$(5,2 \pm 0,2)$	$(1,26 \pm 0,02)$	$(4,1 \pm 0,5)$	0,09416	3
DFL = 8.68 nA	$(5,1 \pm 0,2)$	$(1,22 \pm 0,02)$	$(4,2 \pm 0,5)$	0,1711	3
DFL = 10.50 nA	$(5,0 \pm 0,2)$	$(1,19 \pm 0,02)$	$(4,5 \pm 0,5)$	0,1227	3
DFL = 12,16 nA	$(5,0 \pm 0,2)$	$(1,19 \pm 0,02)$	$(4,6 \pm 0,5)$	0,1188	3
DFL = 13,71 nA	$(4,9 \pm 0,1)$	$(1,17 \pm 0,02)$	$(4,6 \pm 0,5)$	0,1558	3
DFL = 15,17 nA	$(4,7 \pm 0,1)$	$(1,14 \pm 0,02)$	$(4,7 \pm 0,5)$	0,03703	3
DFL = 16,52 nA	$(4,7 \pm 0,1)$	$(1,12 \pm 0,02)$	$(4,7 \pm 0,4)$	0,1262	3

B Impedantie resultaten batterij

Voor het meten van batterijwerking worden drie configuraties gebruikt met betrekking tot gebruikte materialen. Bij alle metingen wordt er in elektrolyt gemeten. De eerste configuratie is elektrolyt op een RVS bodemplaat. De tweede configuratie is een lithium ondergrond met een naald voorzien van lithium. De derde configuratie bestaat uit een grafiet ondergrond met ook een naald voorzien van lithium.

Bij de fit van een Warburg-element wordt een Finite length Warburg element gebruikt. Dit element bestaat twee constanten, een weerstand (Ω) gegeven Z_0 en een tijdconstanten ($\frac{1}{s}$) gegeven met τ . Het CPE element wordt beschreven met Q_0 en de empirische factor n ¹.

B.1 Impedantiemeting elektrolyt

Bij de elektrolyt impedantiemetingen is de hoogte van chip gevarieerd. Dit moet het gedrag van gebruikte elektrische componenten inzichtelijk maken. De gevonden waarde van deze componenten zijn weergegeven in Tabel B.1.

Tabel B.1: Parameters van de componenten voor de gebruikte fit op impedantie data van de hoogte variatie in elektrolyt. Hierbij wordt ook de waarde μ (maten van goedheid van de gebruikte data) en M (aantal RC-circuits) gegeven.

Measurement	$R_S (\Omega)$ $\cdot 10^2$	$R_{ct} (\Omega)$ $\cdot 10^4$	$Z_0 (\Omega)$ $\cdot 10^2$	$\tau (\frac{1}{s})$ $\cdot 10^{-5}$	$Q_0 (S \cdot s^n)$ $\cdot 10^{-7}$	$n (-)$	$\mu (-)$	$M (-)$
Hoogte = 0,05 mm	(5 $\pm$ 2)	(1,3 $\pm$ 0,3)	(6 $\pm$ 10)	(1 $\pm$ 2)	(1,12 $\pm$ 0,02)	(0,83 $\pm$ 0,01)	0,7322	10
Hoogte = 0,10 mm	(6 $\pm$ 3)	(1,6 $\pm$ 0,3)	(6 $\pm$ 10)	(1 $\pm$ 2)	(1,13 $\pm$ 0,02)	(0,81 $\pm$ 0,01)	0,7266	10
Hoogte = 0,17 mm	(6 $\pm$ 3)	(2,0 $\pm$ 0,4)	(6 $\pm$ 10)	(1 $\pm$ 3)	(1,12 $\pm$ 0,02)	(0,81 $\pm$ 0,01)	0,7448	10
Hoogte = 0,22 mm	(6 $\pm$ 4)	(2,2 $\pm$ 0,6)	(5 $\pm$ 20)	(1 $\pm$ 4)	(1,15 $\pm$ 0,02)	(0,80 $\pm$ 0,02)	0,7338	10
Hoogte = 0,27 mm	(9 $\pm$ 2)	(3,0 $\pm$ 0,3)	(6 $\pm$ 10)	(1 $\pm$ 2)	(1,14 $\pm$ 0,01)	(0,804 $\pm$ 0,006)	0,7525	10
Hoogte = 0,32 mm	(11 $\pm$ 3)	(3,7 $\pm$ 0,5)	(6 $\pm$ 20)	(1 $\pm$ 4)	(1,14 $\pm$ 0,02)	(0,804 $\pm$ 0,008)	0,7788	10
Hoogte = 0,37 mm	(11 $\pm$ 2)	(4,2 $\pm$ 0,4)	(5 $\pm$ 20)	(1 $\pm$ 3)	(1,17 $\pm$ 0,01)	(0,798 $\pm$ 0,005)	0,7703	10
Hoogte = 0,42 mm	(12 $\pm$ 3)	(4,4 $\pm$ 0,5)	(5 $\pm$ 20)	(1 $\pm$ 4)	(1,20 $\pm$ 0,02)	(0,788 $\pm$ 0,007)	0,7928	10
Hoogte = 0,47 mm	(14 $\pm$ 3)	(5,5 $\pm$ 0,6)	(5 $\pm$ 30)	(1 $\pm$ 5)	(1,20 $\pm$ 0,02)	(0,789 $\pm$ 0,006)	0,7628	10
Hoogte = 0,57 mm	(17 $\pm$ 3)	(6,7 $\pm$ 0,5)	(6 $\pm$ 20)	(1 $\pm$ 4)	(1,20 $\pm$ 0,02)	(0,779 $\pm$ 0,005)	0,7984	10

B.2 Impedantiemetingen lithium - lithium

De lithium - lithium configuratie bestaat totaal uit 17 metingen. Vooraf aan deze metingen is er lithium op de naald aangebracht met een methode ontwikkeld door Mark Boekel. Op het een lithium schijf wordt een dunne laag elektrolyt aangebracht. De naald wordt op de schijf geland waarna er een negatief potentiaal tussen de naald en de lithium schijf wordt aangebracht. Momenteel is

¹Zie <http://lacey.se/science/eis/diffusion-impedance/> voor uitgebreide uitleg. Auteur: Matt Lacey.

B. IMPEDANTIE RESULTATEN BATTERIJ

deze techniek nog niet volledig onder controle en kan de hoeveel aangebrachte lithium nog niet bepaald worden.

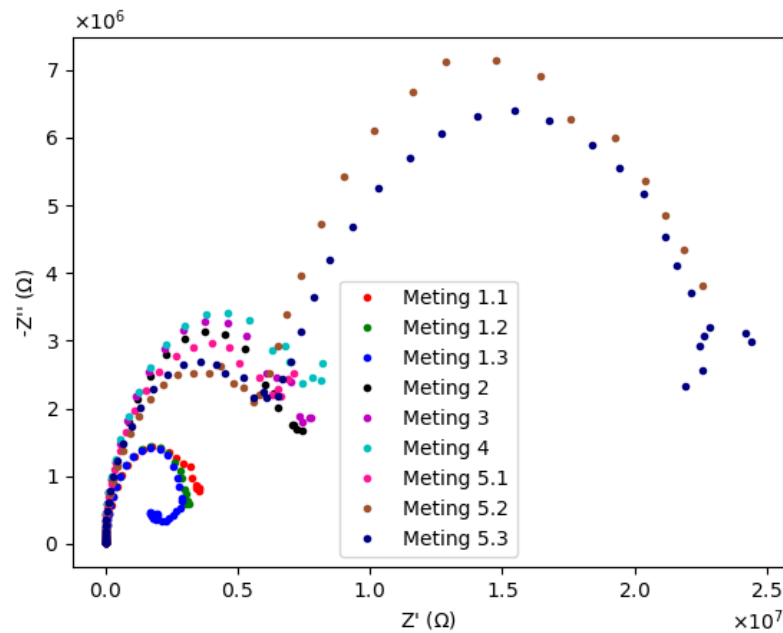
De eerste 5 metingen zijn weergegeven in Figuur B.1. Hierin is bij meting 1.3, 5.2 en 5.3 een frequentie bereik van 0,075 Hz tot 100 kHz. Na metingen met lagere frequentie is een verandering van spectrum waarneembaar. Dit kan het gevolg zijn van lithium transport tussen naald en oppervlakten. Bij vervolg metingen moet hier rekening mee gehouden worden.

In Figuur B.2 zijn metingen 7 t/m 11 weergegeven. Hierbij is per meting de afstand $0,01 \pm 0,005$ mm verhoogd. Parameters van de fit zijn opgenomen in Tabel B.2. Uit de tabel is op te maken dat de weerstand toeneemt en capaciteit afneemt zoals eerder waargenomen in elektrolyt. Echter is niet bekend of dit gevolg is van hoogtevariatie of toenemen van lithium op de naald. Meting 6 is niet opgenomen in de resultaten. Het spectrum van meting 6 wijkt voor nog onbekende redenen af van meting 7 t/m 11, de gehele grafiek heeft hogere weerstanden dan opvolgende metingen zonder enige aanleiding dat er lithium transport heeft plaats gevonden.

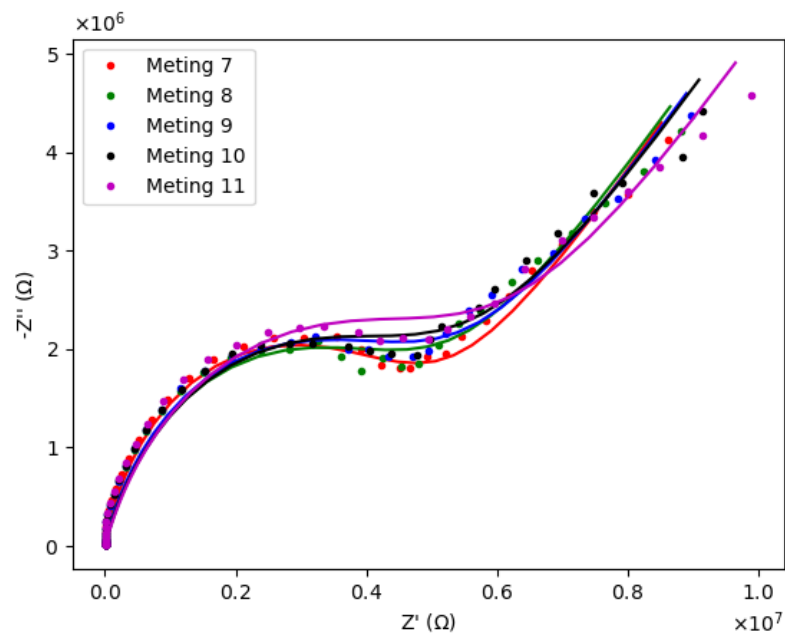
Na meting 12, die niet is opgenomen in een van de figuren, is de cantilever van de chip afgebroken. Hierop volgde metingen met enkel de chip. De metingen met enkel chip zijn weergegeven in Figuur B.3. Hierin is een significant ander spectrum zichtbaar ten opzichte van Figuur B.1 en B.2. Dit dient als verificatie dat er in voorgaande metingen met lithium gemeten is aan de naald kant.

Tabel B.2: Parameters van de componenten voor de gebruikte fit op impedantie data van lithium - lithium configuratie. Hierbij wordt ook de waarde μ (maten van goedheid van de gebruikte data) en M (aantal RC-circuits) gegeven. De onnauwkeurigheid van de elementen. De waarden van parameters R_S , R_{ct} en Z_0 hebben een nauwkeurigheid ver beneden de 1 promille en zijn niet weergegeven. In plaats daarvan zijn de eerste drie decimale weergegeven. Dit is een punt van discussie betreft de interpretatie van de parameters.

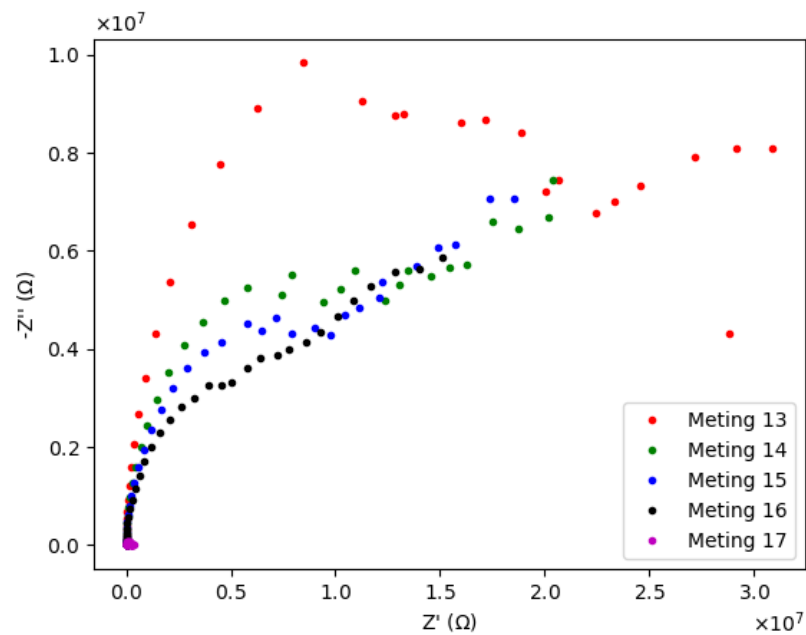
Measurement	R_S (Ω) $\cdot 10^{-1}$	R_{ct} (Ω) $\cdot 10^6$	Z_0 (Ω) $\cdot 10^7$	τ ($\frac{1}{s}$) $\cdot 10^1$	Q_0 (S $\cdot$ s n) $\cdot 10^{-9}$	n (-)	μ (-)	M (-)
Meting 7	61,5	4,69	5,10	(1,20 $\pm$ 0,06)	(8 $\pm$ 2)	(0,837 $\pm$ 0,006)	0,8330	12
Meting 8	0,974	4,88	6,22	(1,7 $\pm$ 0,1)	(1,3 $\pm$ 0,4)	(0,785 $\pm$ 0,009)	0,8457	17
Meting 9	6,26	5,03	6,23	(1,58 $\pm$ 0,09)	(1,3 $\pm$ 0,3)	(0,788 $\pm$ 0,008)	0,6915	15
Meting 10	2,05	5,21	6,22	(1,5 $\pm$ 0,1)	(1,5 $\pm$ 0,5)	(0,77 $\pm$ 0,01)	0,8353	12
Meting 11	3,07	5,76	3,55	(4,6 $\pm$ 0,4)	(1,7 $\pm$ 0,5)	(0,75 $\pm$ 0,01)	0,6496	15



Figuur B.1: Impedantiemetingen 1 t/m 5 van de lithium - lithium configuratie. Metingen 1.3, 5.2 en 5.3 bevatten een frequentie bereik van 0,075 Hz tot 100 kHz. Bij meting 1.3 is een dynamisch proces waar te nemen wat mogelijk lithium transport tussen naald en lithium ondergrond heeft veroorzaakt. Na deze meting is het spectrum significant veranderd. Na meting 5.3 is ook een verandering van spectrum waarneembaar. Van de data is geen fit gemaakt omdat hier geen belang bij is.



Figuur B.2: Impedantiemetingen van lithium tip in elektrolyt met een lithium ondergrond. Er is een verloop zichtbaar volgens de verwachte Randles Cell waarbij de condensator voor het beschrijven van de double-layer capacitance is vervangen voor een CPE.



Figuur B.3: Impedantiemetingen van de gebruikte chip in elektrolyt met een lithium ondergrond. Van de gevonden data is geen fit gemaakt maar wordt enkel het verloop vergeleken met voorgaande meting waar lithium - lithium situatie gewaarborgd is. Hierin is een significant ander spectrum zichtbaar.

B.3 Impedantiemetingen lithium - grafiet

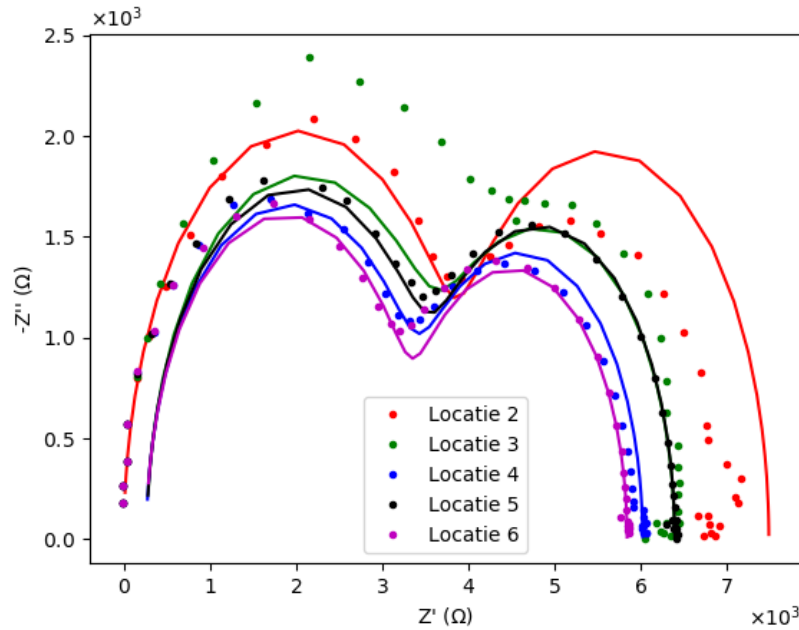
Aanvullend op de lithium - lithium metingen is er ook lithium - grafiet geme-
ten. Parameters van de fits van de metingen zijn te vinden in Tabel B.3. De
orde grootte van de parameters is significant lager dan bij de lithium - lithium
configuratie. Bij de gebruikte metingen is de hoogte toegenomen. Onbekend is
dat de toename van weerstand en afname van capaciteit het gevolg is van de
hoogteverandering of van toenemend lithium aan de naald.

Tabel B.3: Parameters van de componenten voor de gebruikte fit op impedantie data
van lithium - grafiet configuratie. Hierbij wordt ook de waarde μ (maten van goedheid
van de gebruikte data) en M (aantal RC-circuits) gegeven.

Measurement	$R_S (\Omega)$ $\cdot 10^2$	$R_{ct} (\Omega)$ $\cdot 10^3$	$Z_0 (\Omega)$ $\cdot 10^3$	$\tau (\frac{1}{s})$ $\cdot 10^{-4}$	$Q_0 (S \cdot s^n)$ $\cdot 10^{-7}$	$n (-)$	$\mu (-)$	$M (-)$
Meting 1.2	(0 ± 7)	(0 ± 2)	(7 ± 2)	(9 ± 4)	$(2,7 \pm 0,1)$	$(0,71 \pm 0,06)$	0,8396	8
Meting 2	(0 ± 5)	(0 ± 2)	(9 ± 3)	$(1,0 \pm 0,4)$	$(2,6 \pm 0,1)$	$(0,73 \pm 0,05)$	0,8455	8
Meting 3	(1 ± 4)	(0 ± 2)	(10 ± 3)	(10 ± 4)	$(2,66 \pm 0,07)$	$(0,75 \pm 0,04)$	0,8432	8
Meting 4	(2 ± 3)	(0 ± 3)	(10 ± 4)	(9 ± 5)	$(2,74 \pm 0,06)$	$(0,77 \pm 0,04)$	0,8267	8
Meting 5	(4 ± 1)	$(5,2 \pm 0,7)$	(8 ± 2)	(6 ± 1)	$(2,80 \pm 0,05)$	$(0,79 \pm 0,01)$	0,6825	10

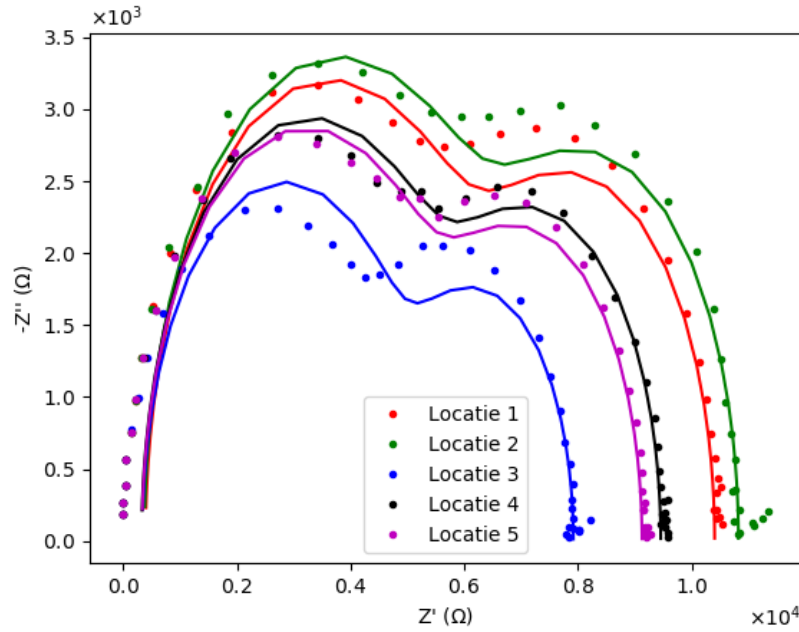
C Metingen MXene kathode

Van het MXene kathodemateriaal zijn in diverse stadia oppervlakteafbeeldingen gemaakt. Deze afbeeldingen bevatten hoogte en spreading resistance. Naast de hoogte en spreading resistance is er ook op diverse locaties van het maagdelijk en met THF behandelde oppervlak impedantiemetingen uitgevoerd weergegeven in Figuur C.1 en C.2. In Figuur C.3 en C.4 zijn de locaties van de metingen weergegeven. Aan het met elektrolyt behandelde materiaal zijn geen impedantiemetingen uitgevoerd, hier was geen resultaat mogelijk en is alleen geen geleiding gemeten.

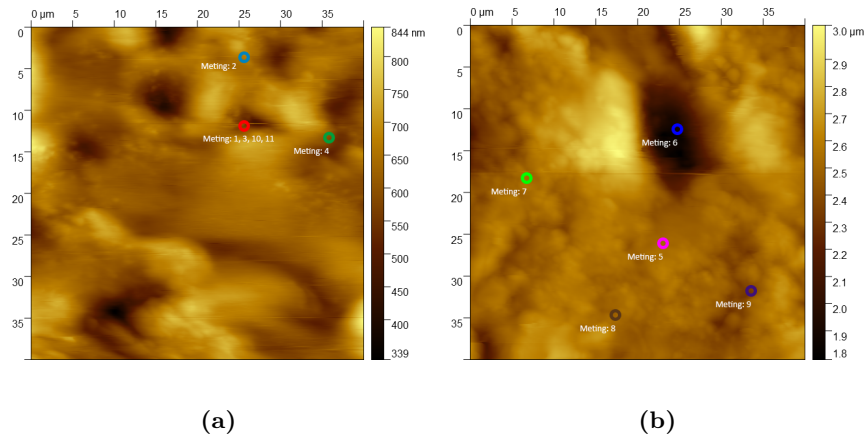


Figuur C.1: Impedantiemetingen van het met maagdelijke kathodemateriaal. Er is te zien dat per locatie de impedantie spectra veranderd. Dit kan mogelijk komen door verandering in contact tussen naald en oppervlak. De verslechtering kan komen door verslechtering in oppervlaktegeleiding of door vermindering in kracht die de naald op het oppervlak uitvoert.

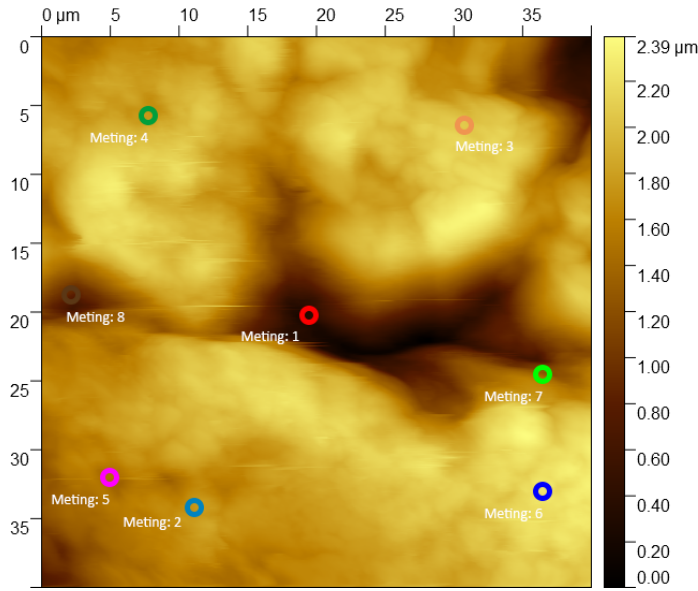
Parameters voor de gebruikte componenten zijn weergegeven in Tabel C.1 en C.2. Hierbij wordt ook de waarde μ (maten van goedheid van de gebruikte data) en M (aantal RC-circuits) gegeven. Hierbij is een empirisch model gebruikt bestaande uit een weerstand R_0 is serie met twee serie geschakelde RC-circuits.



Figuur C.2: Impedantiemetingen van het met THF behandelde materiaal. Er is te zien dat per locatie de impedantie spectra veranderd. Dit kan mogelijk komen door verandering in contact tussen naald en oppervlak. De verslechtering kan komen door verslechtering in oppervlaktegeleiding of door vermindering in kracht die de naald op het oppervlak uitvoert.



Figuur C.3: Meetlocaties voor impedantiemetingen aan maagdelijk oppervlak. Hierbij zijn twee 40 bij 40 μm oppervlaktemetingen uitgevoerd om de locaties weer te geven.



Figuur C.4: Meetlocaties voor impedantiemetingen aan THF behandelde oppervlak. Hierbij is een 40 bij 40 μm oppervlaktemetingen uitgevoerd om de locaties weer te geven.

Tabel C.1: Parameters van de componenten voor de gebruikte fit voor impedantiemetingen aan maagdelijk oppervlak. Voor de fit is gebruik gemaakt van twee RC-circuits. Hierbij wordt ook de waarde μ (maten van goedheid van de gebruikte data) en M (aantal RC-circuits) gegeven

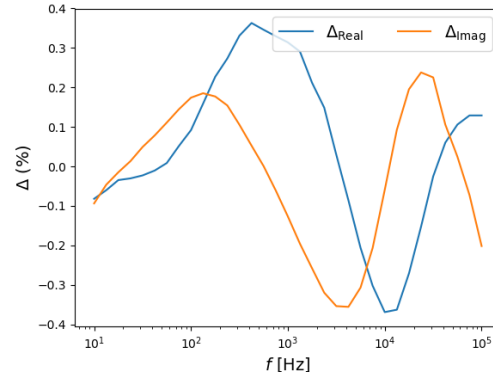
Measurement	$R_0 (\Omega)$ $\cdot 10^2$	$R_1 (\Omega)$ $\cdot 10^3$	$C_1 (F)$ $\cdot 10^{-8}$	$R_2 (-)$ $\cdot 10^3$	$C_2 (F)$ $\cdot 10^{-9}$	$\mu (-)$	$M (-)$
Maagdelijk loc 2	(0 ± 3)	$(3,6 \pm 0,9)$	(3 ± 2)	$(3,9 \pm 0,8)$	(1 ± 4)	0,5612	3
Maagdelijk loc 3	(3 ± 3)	$(2,8 \pm 0,9)$	(2 ± 1)	$(3,4 \pm 0,7)$	(1 ± 4)	0,5404	3
Maagdelijk loc 4	(3 ± 1)	$(2,6 \pm 0,4)$	$(2,9 \pm 0,9)$	$(3,1 \pm 0,3)$	(1 ± 2)	0,5751	3
Maagdelijk loc 5	(3 ± 1)	(3 ± 3)	$(2,4 \pm 0,5)$	$(3,3 \pm 0,3)$	(1 ± 1)	0,5396	3
Maagdelijk loc 6	(3 ± 2)	$(2,5 \pm 0,4)$	$(2,6 \pm 0,9)$	$(3,1 \pm 0,4)$	(1 ± 2)	0,5669	3

Tabel C.2: Parameters van de componenten voor de gebruikte fit voor impedantiemetingen aan met THF behandeld oppervlak. Voor de fit is gebruik gemaakt van twee RC-circuits. Hierbij wordt ook de waarde μ (maten van goedheid van de gebruikte data) en M (aantal RC-circuits) gegeven

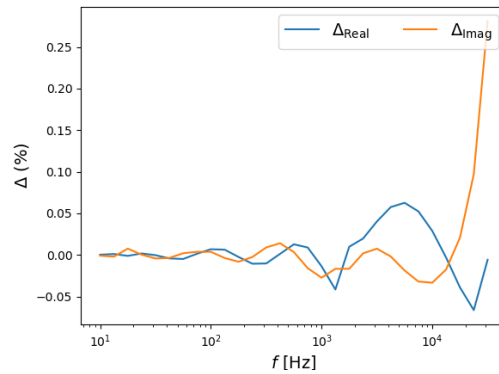
Measurement	$R_0 (\Omega)$ $\cdot 10^2$	$R_1 (\Omega)$ $\cdot 10^3$	$C_1 (F)$ $\cdot 10^{-8}$	$R_2 (-)$ $\cdot 10^3$	$C_2 (F)$ $\cdot 10^{-9}$	$\mu (-)$	$M (-)$
THF behandeld loc 1	(4 ± 2)	$(4,2 \pm 0,7)$	$(1,4 \pm 0,4)$	$(5,8 \pm 0,6)$	(1 ± 2)	0,5974	3
THF behandeld loc 2	(4 ± 2)	$(4,4 \pm 0,7)$	$(1,3 \pm 0,4)$	$(6,0 \pm 0,6)$	(1 ± 2)	0,5245	3
THF behandeld loc 3	(3 ± 2)	$(2,9 \pm 0,6)$	$(2,1 \pm 0,7)$	$(4,6 \pm 0,5)$	(1 ± 2)	0,4741	3
THF behandeld loc 4	(3 ± 1)	$(3,8 \pm 0,4)$	$(1,6 \pm 0,3)$	$(5,3 \pm 0,4)$	(1 ± 1)	0,5173	3
THF behandeld loc 5	(3 ± 1)	$(3,6 \pm 0,5)$	$(1,6 \pm 0,4)$	$(5,2 \pm 0,4)$	(1 ± 1)	0,2308	3

D Linear Kramer Kronig analyses

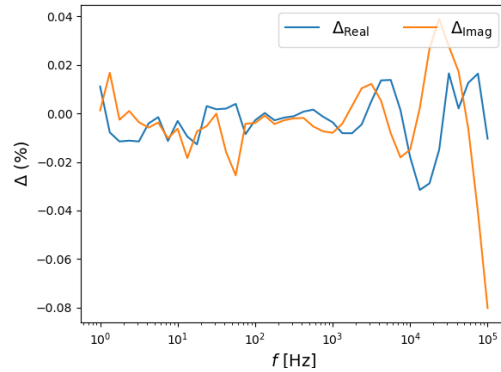
Op alle gedane metingen worden Linear Kramer Kronig analyses uitgevoerd. Dit geeft een indicatie van hoe betrouwbaar de gemeten data is. Van elk onderzoek wordt één Kramer Kronig grafiek weergegeven voor een indicatie hoe dit er uit kan zien. De algehele trend van de meting is dat bij hogere frequenties de data minder betrouwbaar is. Een Linear Kramer Kronig analyses van kracht variatie op grafiet is weergegeven in Figuur D.1, de hoogte variatie in elektrolyt in Figuur D.2, de lithium - lithium configuratie in Figuur D.3 en als laatst impedantiemeting aan THF behandeld MXene oppervlak in Figuur D.4.



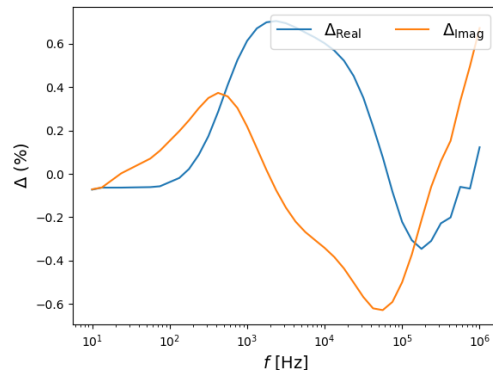
Figuur D.1: Linear Kramer Kronig analyses van de krachtvariatie op grafiet. De meting is te vinden op het label DFL = 0,097.



Figuur D.2: Linear Kramer Kronig analyses van de hoogtevariatie meting aan RVS. De meting is te vinden op het label Hoogte = 0,05 mm.



Figuur D.3: Linear Kramer Kronig analyses van de meting aan de lithium - lithium configuratie. De meting is te vinden op het label Meting 7.



Figuur D.4: Linear Kramer Kronig analyses van de meting aan de het met THF behandelde materiaal MXene. De meting is te vinden op het label Locatie 1.

E Dataverwerking Python

De dataverwerking bestaat uit drie onderdelen; data selectie en opzetten model, het maken van tabellen en een plot maken van de data uit de tabellen. De programmas hete respectievelijk Impedance analysis.py, Create_Table.py en Plot_Table.py. Hieronder staan per paragraaf de code van de drie bestanden.

E.1 Impedance analysis.py

```
1 from Create_Table import *
2 from Plot_Table import *
3
4 import easygui
5
6 #initial parameters
7 path = r"F:\Dropbox\Dropbox\School\Opleiding Technische natuurkunden\Jaar 4\Blok 3\Stage
   ↳ RID\3. Meetdata\6. Resultaten voor verslag\Data probleem\Vergelijking\*"
8 files = easygui.fileopenbox(default=path, filetypes= "*.txt", multiple=True)
9
10
11
12 #####
13 ##### AFM karakterisatie #####
14 #####
15
16 # circuit = 'R0-p(R1,C1)'
17 # guess = [0, 3000, .0000000005]
18
19
20
21
22 #####
23 ##### Elektrolyt #####
24 #####
25
26
27 #IN VERSLAG
28 # circuit = 'R0-p(R1-W1/W2,E1/E2)'
29 # guess = [750, 25000, 550, .000000035, 0.0000000001, 0.8]
30
31
32
33 #####
34 ##### lithium - lithium#####
35 #####
36
37
38 #IN VERSLAG
39 # circuit = 'R0-p(R1-W1/W2,E1/E2)'
40 # guess = [0, 5000000, 1000000, 2000, 0.0000001, 0.4]
41
```

E. DATAVERWERKING PYTHON

```
42
43
44 #####
45 #####Lithium - graphite #####
46 #####
47
48 #IN VERSLAG
49 # circuit = 'R0-p(R1-W1/W2,E1/E2)'
50 # guess = [10, 10, 15000, .000000005, 0.00000001, 0.8]
51
52
53 #####
54 ##### MXene #####
55 #####
56
57
58 #Maagdelijk
59 # circuit = 'R0-p(R1,C1)-p(R2,C2)'
60 # guess = [0, 4000, .00000003, 4000, .0000000008]
61
62 #THF
63 # circuit = 'R0-p(R1,C1)-p(R2,C2)'
64 # guess = [0, 7000, .00000003, 7000, .0000000008]
65
66
67
68 #####
69 ##### TEST RUIMTE #####
70 #####
71
72
73 #create table from data (output in folder path/tabel)
74 data = Create_Table(files, circuit, guess)
75
76 print(data.circuitdata.to_string(),data.datasetcircuiterror.to_string())
77
78 #plot from created table. LinkK plots found in seperate folders.
79 Plot_Tabel(data.impedancedata, data.circuitdata, data.datasetcircuiterror, data.path)
```

E.2 Create_Table.py

```
1 #impedance package
2 from impedance import circuits as cir
3 from impedance import fitting
4 from impedance.validation import linkK
5
6 #data handling
7 import pandas as pd
8 import numpy as np
9 import os, re
10
11 #creates tables for impedance measurements comma seperated
12 class Create_Table():
```

```

13
14     def __init__(self, selectedfiles, circuitname, guess):
15
16         #creates a general parameter for the chosen path
17         self.path = (os.path.dirname(selectedfiles[0]))
18
19         #dataframes impedancedata and circuit and a list of circuits.
20         self.impedancedata, self.circuitdata, self.datasetcircuiterror, self.circuit =
            ↳ self.Extract_data(selectedfiles, circuitname, guess)
21
22     def Extract_Data(self, location):
23
24         #read csv data to dataframe
25         dataset = pd.read_csv(location, decimal=',', delimiter='\t')
26         dataset = dataset.replace(',', '.', regex=True)
27         dataset = dataset.set_index("Index")
28
29         return (dataset)
30
31     def Extract_Columns(self, table):
32
33         #extra data from dataset
34         frequencies = table["Frequency (Hz)"].to_numpy()
35         Z = table["Z' ($\Omega$)"] + table["-Z'' ($\Omega$)"]*-1j
36         Z = Z.to_numpy()
37
38         #first quadrant only
39         frequencies = frequencies[np.imag(Z) < 0]
40         Z = Z[np.imag(Z) < 0]
41
42         return(frequencies, Z)
43
44     def Fit_Circuit(self, freq, Z, circuit, guessvalues):
45
46         #setting up the guess value and circuit
47         initial_guess = guessvalues
48         circuit = cir.CustomCircuit(circuit, initial_guess=initial_guess)
49
50         #fit data in the circuit and make prediction
51         circuit.fit(freq, Z)
52         Z_fit = circuit.predict(freq)
53
54         return(Z_fit, circuit)
55
56     def Extract_data(self, files, circuitname, guess):
57
58         #create empty list to put all circuits in
59         circuit = [None] * len(files)
60
61         #create empty dataframes to put all data in
62         datasetimpedance = pd.DataFrame(columns=["Freq (Hz)", "Z'", "-Z'", "fit_Z'",
            ↳ "fit_-Z'", "KK_real", "KK_imag"])
63         datasetcircuit = pd.DataFrame()
64         datasetlatex = pd.DataFrame()
65         datasetcircuiterror = pd.DataFrame()
66         dataseterrorlatex = pd.DataFrame()
67

```

```

68     for file, i in zip(files, range(len(files))):
69         #get names and paths of files
70         name = (os.path.basename(file)).strip(".txt")
71
72         #Extract data
73         EISdata = self.Extract_Data(file)
74         frequencies, Z = self.Extract_Columns(EISdata)
75         Z_fit, circuit[i] = self.Fit_Circuit(frequencies, Z, circuitname, guess)
76         M, mu, Z_linKK, res_real, res_imag = linKK(frequencies, Z, max_M=100)
77
78         #Table for impedance data
79         tablenames = [name]*len(np.vstack(frequencies))
80         founddata = {'Freq (Hz)': frequencies, "Z'": Z.real, "-Z'": Z.imag, "fit_Z'":
81             ↪ Z_fit.real,
82             "fit_-Z'": Z_fit.imag, "KK_real": res_real, "KK_imag": res_imag}
83         data = pd.DataFrame(founddata, index = tablenames)
84         datasetimpedance = datasetimpedance.append(data)
85
86         #Table for circuit data
87         circuitdata = np.column_stack(np.ndarray.tolist(circuit[i].parameters_))
88         circuitcomponents = circuit[i].get_param_names()
89         founddata = pd.DataFrame(circuitdata, columns = circuitcomponents)
90
91         #duplicate for latex
92         dataforlatex = founddata
93
94         #setting up columns measurement mu and M in datasetcircuit
95         founddata["Measurement"] = name
96         founddata["mu"] = mu
97         founddata["M"] = M
98         datasetcircuit = datasetcircuit.append(founddata)
99
100        #Tabel for latex circuit data strip name if possible
101        try:
102            label = re.sub(r"Diepte = (.*?)nm", "", name).strip()
103        except:
104            label = name
105
106        founddata["Measurement"] = label
107        datasetlatex = datasetlatex.append(dataforlatex)
108
109        #Table for circuit data error
110        circuitdataerror = np.column_stack(np.ndarray.tolist(circuit[i].conf_))
111        founddata = pd.DataFrame(circuitdataerror*3, columns = circuitcomponents)
112
113        #duplicate for latex
114        dataforlatex = founddata
115
116        founddata["Measurement"] = name
117        datasetcircuiterror = datasetcircuiterror.append(founddata)
118
119        #Tabel for latex circuit data strip name if possible
120        try:
121            label = re.sub(r"Diepte = (.*?)nm", "", name).strip()
122        except:
123            label = name

```

```

124         founddata["Measurement"] = label
125         dataseterrorlatex = datasetlatex.append(dataforlatex)
126
127
128         #set index correct
129         datasetimpedance.index.names = ["Measurement"]
130         datasetcircuit = datasetcircuit.set_index("Measurement")
131         datasetcircuiterror = datasetcircuiterror.set_index("Measurement")
132         datasetlatex = datasetlatex.set_index("Measurement")
133         dataseterrorlatex = dataseterrorlatex.set_index("Measurement")
134
135         #check if tabel folder is made and then write dataframes to cvs format
136         try:
137             os.mkdir(self.path+"/tabel/")
138         except:
139             print()
140
141         datasetimpedance.to_csv(decimal = ",", sep="\t",
142                                columns=["Freq (Hz)", "Z'", "-Z'", "fit_Z'", "fit_-Z'",
143                                       ↪ "KK_real", "KK_imag"],
144                                #columns instead of header, bug causes it to go out of
145                                ↪ order.
146                                index=True,
147                                path_or_buf=self.path+r"\tabel\Impedance Table.txt",
148                                mode="w+")
149
150         datasetcircuit.to_csv(decimal = ",", sep="\t",
151                               header=True,
152                               index=True,
153                               path_or_buf=self.path+r"\tabel\Circuit Table.txt",
154                               mode="w+")
155
156         datasetlatex.to_latex(decimal = ",",
157                               header=True,
158                               index=True,
159                               buf=self.path+r"\tabel\Circuit Table LaTeX.txt",
160                               float_format = "%.4g")
161
162         datasetcircuiterror.to_csv(decimal = ",", sep="\t",
163                                    header=True,
164                                    index=True,
165                                    path_or_buf=self.path+r"\tabel\Circuit error Table.txt",
166                                    mode="w+")
167
168         dataseterrorlatex.to_latex(decimal = ",",
169                                    header=True,
170                                    index=True,
171                                    buf=self.path+r"\tabel\Circuit error Table LaTeX.txt",
172                                    float_format = "%.4g")
173
174         #returns dataframes and a list of circuits.
175         return(datasetimpedance, datasetcircuit, datasetcircuiterror, circuit)

```

E.3 Plot_Table.py

```
1  #data handling
2  import pandas as pd
3  import numpy as np
4  import os, re
5
6  #data handling
7  import pandas as pd
8  import numpy as np
9  import os, re
10
11 #plots
12 from matplotlib import pyplot as plt
13 from matplotlib.ticker import ScalarFormatter
14
15 class Plot_Table():
16
17     def __init__(self, impedancedata, circuitdata, circuitdataerror, path):
18
19         #defining parameters
20         self.colors = ['r', 'g', 'b', 'k', 'm', 'c', "deeppink", "sienna", "navy",
21             ↪ "firebrick", "y", "peru",
22                 "orangered"]
23
24         self.path = path
25
26         #gather label data
27         label = self.Plot_labels(impedancedata)
28
29         #plotting the data with fit and linkKK
30         self.Plot_Fit(impedancedata, label)
31         self.Plot_KK(impedancedata, label)
32
33         #clear all plots
34         plt.cla()
35         plt.clf()
36         plt.close()
37
38         #try to plot DFL
39         if bool(re.search(r"DFL = (.*)", label[0])) == True:
40
41             self.Plot_DFL(circuitdata, circuitdataerror, label)
42
43         #try to plot Height
44         if bool(re.search(r"Hoogte = (.*)", label[0])) == True:
45
46             self.Plot_Height(circuitdata, circuitdataerror, label)
47
48     def Plot_labels(self, impedancedata):
49
50         #create labels
51         label = impedancedata.index.unique()
52
53         #if "Diepte = " in the label name it removes it
54         try:
```

```

53         label = [re.sub(r"Diepte = (.*?)nm", "", b).strip() for b in label]
54     except:
55         print()
56
57     #if Height files are appended it removes the measurement name
58     try:
59         label = [re.sub(r"RVS elektrolyte (.*?) - ", "", b).strip() for b in label]
60     except:
61         print()
62
63
64     return(label)
65
66 def Plot_Fit(self, impedancedata, label):
67
68     #create plot frames
69     plotdatapointsfig, plotdatapoints = plt.subplots()
70
71     #plot every measurement and iterate i for colors
72     for measurement, i in zip(pd.Index.unique(impedancedata.index),
73                               ↪ range(len(pd.Index.unique(impedancedata.index)))):
74
75         #gather data through index
76         plotdata = impedancedata.loc[impedancedata.index == measurement]
77
78         #data gathered from index ready for plot
79         Z_real = plotdata[r"Z'"]
80         Z_imag = plotdata[r"-Z''"]
81         fit_Z_real = plotdata[r"fit_Z'"]
82         fit_Z_imag = plotdata[r"fit_-Z''"]
83
84         #plot both datasets with corresponding color
85         plotdatapoints.plot(Z_real, Z_imag*-1, marker=".", linestyle="None",
86                             ↪ color=self.colors[i], label = label[i])
87         plotdatapoints.plot(fit_Z_real, fit_Z_imag*-1, color=self.colors[i],
88                             ↪ label='_nolegend_')
89
90     plotdatapoints.xaxis.set_major_formatter(ScalarFormatter(useMathText=True))
91     plotdatapoints.yaxis.set_major_formatter(ScalarFormatter(useMathText=True))
92
93     #set labels and legend correct
94
95     plotdatapoints.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits=(0, 0))
96     plotdatapoints.set_xlabel(r"Z' ($\Omega$)")
97     plotdatapoints.set_ylabel(r"-Z'' ($\Omega$)")
98     plotdatapoints.legend(loc = "best")
99
100    #show plot so it can be manually saved
101    plt.show()
102
103    #clear plot data
104    plt.cla()
105    plt.clf()
106    plt.close()
107
108 def Plot_KK(self, impedancedata, label):

```

```

107     #check if folder has to be made
108     try:
109         os.mkdir(self.path+"/kkplot/")
110     except:
111         if len(os.listdir(self.path)) > 0:
112             return
113
114     #for every measurement make a linkk plot and corresponding color i
115     for measurement, i in zip(pd.Index.unique(impedancedata.index),
116                               ↪ range(len(pd.Index.unique(impedancedata.index)))):
117
118         #gather data through index
119         zzdata = impedancedata.loc[impedancedata.index == measurement]
120
121         #create a unique plotframe for every measurement
122         figkkplot, kkplot = plt.subplots()
123
124         #plot data
125         kkplot.plot(zzdata["Freq (Hz)"], zzdata["KK_real"],
126                    ↪ label=r'$\Delta_{\mathrm{Real}}$')
127         kkplot.plot(zzdata["Freq (Hz)"], zzdata["KK_imag"],
128                    ↪ label=r'$\Delta_{\mathrm{Imag}}$')
129
130         #labels and legend
131         kkplot.set_xscale('log')
132         kkplot.set_ylabel('$\Delta$ $(\%)$', fontsize=14)
133         kkplot.set_xlabel('$f$ [Hz]', fontsize=14)
134         kkplot.legend(loc=1, fontsize=14, ncol=2)
135
136         #save figure
137         figkkplot.savefig(self.path + "/kkplot/%s linkk.png" % label[i],
138                           ↪ orientation='portrait')
139
140         #clear plot data
141         plt.cla()
142         plt.clf()
143         plt.close()
144
145     def Plot_DFL(self, circuitdata, circuitdataerror, label):
146
147         #define DFL through searching label names
148         #DFL = [str(re.search('DFL = (?[0-9]\d*(\,|d+)?', name)) for name in label]
149
150         DFLprep = [str(re.sub('DFL = ', '', name)) for name in label]
151
152         DFLprep = [str(re.sub(' nA', '', name)) for name in DFLprep]
153
154         DFL = [float(re.sub(',', '.', name)) for name in DFLprep]
155
156         circuitdata = circuitdata.drop(columns = "mu")
157         circuitdata = circuitdata.drop(columns = "M")
158
159         #plot every component in circuit as function of DFL and iterate i for colors
160         for (component, i) in zip(circuitdata.columns.tolist(),
161                                   ↪ range(len(circuitdata.columns.tolist()))):
162
163             #check if component is resistor

```

```

159         if bool(re.search(r"(.*)R(.*)", component)) == True:
160
161             #try to plot data if failed create plot figure and plot data
162             try:
163                 DFLRplot.plot(DFL, circuitdata[component], color=self.colors[i],
164                             ↪ marker=".", linestyle="None",
165                               label=component)
166                 DFLRplot.errorbar(DFL, circuitdata[component], yerr =
167                               ↪ circuitdataerror[component],
168                               ↪ ecol = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
169                               ↪ linestyle="None")
170
171             except NameError:
172                 DFLfig, DFLRplot = plt.subplots()
173                 DFLRplot.plot(DFL, circuitdata[component], color=self.colors[i],
174                             ↪ marker=".", linestyle="None",
175                               label=component)
176                 DFLRplot.errorbar(DFL, circuitdata[component], yerr =
177                               ↪ circuitdataerror[component],
178                               ↪ ecol = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
179                               ↪ linestyle="None")
180
181             #check if component is capacitor
182             elif bool(re.search(r"(.*)C(.*)", component)) == True:
183
184                 # try to plot data if failed create plot figure and plot data als creates a
185                 ↪ fake label cause twina
186                 try:
187                     DFLCplot.plot(DFL, circuitdata[component], color=self.colors[i],
188                                 ↪ marker=".", linestyle="None")
189                     DFLCplot.errorbar(DFL, circuitdata[component], yerr =
190                                 ↪ circuitdataerror[component],
191                                 ↪ ecol = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
192                                 ↪ linestyle="None")
193
194                 except NameError:
195                     DFLCfig, DFLCplot = plt.subplots()
196                     DFLCplot.plot(DFL, circuitdata[component], color=self.colors[i],
197                                 ↪ marker=".", linestyle="None")
198                     DFLCplot.errorbar(DFL, circuitdata[component], yerr =
199                                 ↪ circuitdataerror[component],
200                                 ↪ ecol = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
201                                 ↪ linestyle="None")
202
203             #check if component is warburg
204             elif bool(re.search(r"(.*)W(.*)", component)) == True:
205
206                 #try to plot data if failed create plot figure and plot data
207                 try:
208                     DFLWplot.plot(DFL, circuitdata[component], color=self.colors[i],
209                                 ↪ marker=".", linestyle="None",
210                               label=component)
211
212                 except NameError:
213                     DFLWfig, DFLWplot = plt.subplots()

```

```

201         DFLWplot.plot(DFL, circuitdata[component], color=self.colors[i],
202             ↪ marker=".", linestyle="None",
203                 label=component)
204
205     # format DFLRplot
206     DFLRplot.set_xlabel("DFL (nA)")
207     DFLCplot.set_xlabel("DFL (nA)")
208     DFLRplot.set_ylabel(r'Weerstand ( $\Omega$ )')
209     DFLCplot.set_ylabel('Capaciteit (F)')
210     DFLRplot.legend(loc=7)
211     DFLRplot.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits=(0, 0))
212     DFLCplot.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits=(0, 0))
213
214     # format DFLWplot if plot is created
215     try:
216         DFLWplot.set_xlabel("DFL (nA)")
217         DFLWplot.set_ylabel(r'Warburg ( $\Omega$ )')
218     except:
219         None
220
221     #show plot so it can be saved
222     plt.show()
223
224     def Plot_Height(self, circuitdata, circuitdataerror, label):
225
226         #define DFL through searching label names
227         heightprep = [str(re.sub('Hoogte = ', "", name)) for name in label]
228
229         heightprep = [str(re.sub(' mm', "", name)) for name in heightprep]
230
231         height = [float(re.sub(',', '.', name)) for name in heightprep]
232
233         circuitdata = circuitdata.drop(columns = "mu")
234         circuitdata = circuitdata.drop(columns = "M")
235
236         #plot every component in circuit as function of height and iterate i for colors
237         for (component, i) in zip(circuitdata.columns.tolist(),
238             ↪ range(len(circuitdata.columns.tolist()))):
239
240             #check if component is resistor
241             if bool(re.search(r"(.*)R(.*)", component)) == True:
242
243                 #try to plot data if failed create plot figure and plot data
244                 try:
245                     heightRplot.plot(height, circuitdata[component], color=self.colors[i],
246                         ↪ marker=".", linestyle="None",
247                             label=component)
248                     heightRplot.errorbar(height, circuitdata[component], yerr =
249                         ↪ circuitdataerror[component],
250                             ecol = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
251                             ↪ linestyle="None")
252
253                 except NameError:
254                     heightfig, heightRplot = plt.subplots()
255                     heightRplot.plot(height, circuitdata[component], color=self.colors[i],
256                         ↪ marker=".", linestyle="None",
257                             label=component)

```

```

252         heightRplot.errorbar(height, circuitdata[component], yerr =
           ↳ circuitdataerror[component],
253         ecolor = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
           ↳ linestyle="None")
254
255     #check if component is capacitor
256     elif bool(re.search(r"(.*)C(.*)", component)) == True:
257
258         # try to plot data if failed create plot figure and plot data als creates a
           ↳ fake label cause twinx
259         try:
260             heightCplot.plot(height, circuitdata[component],
           ↳ color=self.colors[i],label=component , marker=".",
           ↳ linestyle="None")
261             heightCplot.errorbar(height, circuitdata[component], yerr =
           ↳ circuitdataerror[component],
262             ecolor = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
           ↳ linestyle="None")
263
264         except NameError:
265             heightCfig, heightCplot = plt.subplots()
266             heightCplot.plot(height, circuitdata[component],
           ↳ color=self.colors[i],label=component , marker=".",
           ↳ linestyle="None")
267             heightCplot.errorbar(height, circuitdata[component], yerr =
           ↳ circuitdataerror[component],
268             ecolor = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
           ↳ linestyle="None")
269
270     #check if component is warburg
271     elif bool(re.search(r"(.*)W2(.*)", component)) == True:
272
273         #try to plot data if failed create plot figure and plot data
274         try:
275             heightWplot.plot(height, circuitdata[component], color=self.colors[i],
           ↳ marker=".", linestyle="None",
           ↳ label=component)
276             heightWplot.errorbar(height, circuitdata[component], yerr =
           ↳ circuitdataerror[component],
277             ecolor = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
           ↳ linestyle="None")
278
279         except NameError:
280             heightWfig, heightWplot = plt.subplots()
281             heightWplot.plot(height, circuitdata[component], color=self.colors[i],
           ↳ marker=".", linestyle="None",
           ↳ label=component)
282             heightWplot.errorbar(height, circuitdata[component], yerr =
           ↳ circuitdataerror[component],
283             ecolor = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
           ↳ linestyle="None")
284
285     elif bool(re.search(r"(.*)E1(.*)", component)) == True:
286
287         #try to plot data if failed create plot figure and plot data
288         try:

```

```

291         heightQplot.plot(height, circuitdata[component], color=self.colors[i],
↪         marker=".", linestyle="None",
292             label=component)
293         heightQplot.errorbar(height, circuitdata[component], yerr =
↪         circuitdataerror[component],
294             ecol = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
↪             linestyle="None")
295
296     except NameError:
297         heighQfig, heightQplot = plt.subplots()
298         heightQplot.plot(height, circuitdata[component], color=self.colors[i],
↪         marker=".", linestyle="None",
299             label=component)
300         heightQplot.errorbar(height, circuitdata[component], yerr =
↪         circuitdataerror[component],
301             ecol = self.colors[i], label="_nolegend_" ,
↪             linestyle="None")
302
303
304     # format heightRplot
305     heightRplot.set_xlabel("Height (mm)")
306     heightRplot.set_ylabel(r'Weerstand ( $\Omega$ )')
307     heightRplot.legend(loc=7)
308     heightRplot.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits=(0, 0))
309
310     # format heightQplot if plot is created
311     try:
312         heightCplot.set_xlabel("Height (mm)")
313         heightCplot.set_ylabel('Capaciteit (F)')
314         heightCplot.legend(loc=7)
315         heightCplot.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits=(0, 0))
316     except:
317         None
318
319
320     # format heightQplot if plot is created
321     try:
322         heightQplot.set_xlabel("Height (mm)")
323         heightQplot.set_ylabel(r'CPE  $Q_0$  ( $S \cdot \Omega^{-1}$ )')
324         heightQplot.legend(loc=7)
325         heightQplot.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits=(0, 0))
326     except:
327         None
328
329     # format heightWplot if plot is created
330     try:
331         heightWplot.set_xlabel("Height (mm)")
332         heightWplot.set_ylabel(r'Weerstand ( $\Omega$ )')
333         heightWplot.legend(loc="best")
334         heightWplot.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits=(0, 0))
335     except:
336         None
337
338     #show plot so it can be saved
339     plt.show()

```