

# Theoretische Untersuchung zum Misch-Netzwerkbildner-Effekt zur Optimierung von Glaselektrolyten

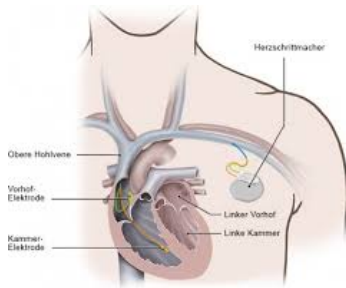
M.Sc. Mohamad Alhamad

Fachbereich Physik, Universität Osnabrück

October 29, 2019

# Motivation

- ▶ Lithiumionen-Akkumulatoren mit flüssigen Elektrolyten
  - ▶ Nachteile: Überhitzung, leichte Entflammbarkeit und Giftigkeit
- ▶ Gläserne Festelektrolyte
  - ▶ hohe Leitfähigkeit mit verbesserten Eigenschaften durch Mischung verschiedener Glasnetzwerkbildner  
→ Misch-Netzwerkbildner-Effekt
  - ▶ Dieser Effekt wird ausgenutzt zur Optimierung von Glaselektrolyten



Struktur ionenleitender Gläser

Thermodynamische Modelle

Ionen-transport in ionenleitenden Gläsern

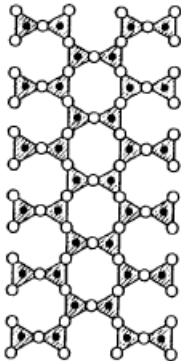
Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit in ionenleitenden Gläsern

Zusammenfassung und Ausblick

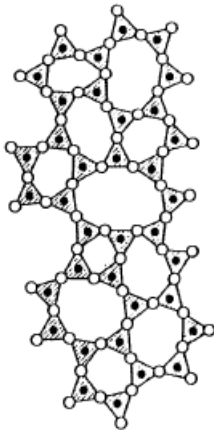
Glasnetzwerk<sup>[1]</sup> besteht aus

- ▶ Netzwerkbildner:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 
  - ▶ Grundgerüst des Glasnetzwerks
  - ▶ Kleinste Baugruppen: Tetraeder oder Planddreiecke
  - ▶ „ $\text{Q}^{(i)}$  -Terminologie“ mit  $i$  brückender Sauerstoffatome
- ▶ Netzwerkwandler:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ 
  - ▶ Einbau in Glasnetzwerk zur Modifizierung von Struktur und Glaseigenschaften

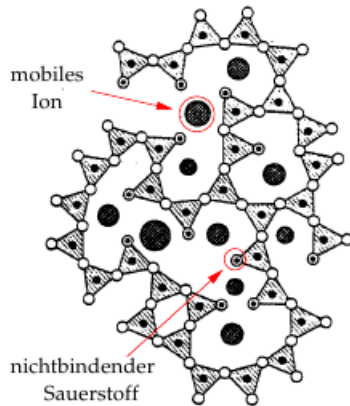
kristalliner  
Zustand



Glas



ionendotiertes Glas



# Misch-Netzwerkbildner-Effekt MNBGE

- ▶ Nicht lineare Veränderung physikalischer Eigenschaften durch Mischung verschiedener

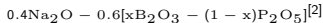
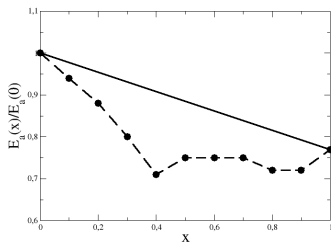
- ▶ Netzwerk-wandler → Misch-Alkali-Effekt

- ▶ Netzworkbildner → Misch-Netzwerkbildner-glas-Effekt MNBGE

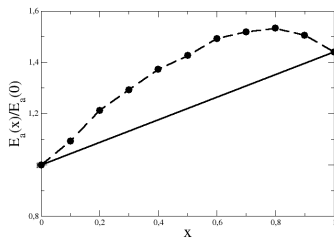
- ▶ Misch-Netzwerkbildner-Glas:  $yC - (1 - y)[xD - (1 - x)F]$

- ▶ D,F: Netzworkbildner
  - ▶ C: Netzwerk-wandler
  - ▶ x: Mischungsverhältnis von D und F
  - ▶ y: Molare Konzentration mobiler Ionen

- Änderung der Leitfähigkeits-Aktivierungsenergie  $E_a$  mit Mischungsverhältnis  $x$



**positiver MNBGE**

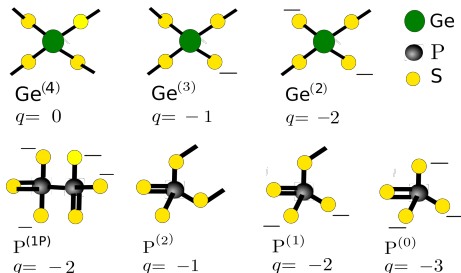


**negativer MNBGE**



# Entstehungs-Mechanismen des MNBGEs

- ▶ Veränderungen der Gegenladungsverteilung durch Bildung unterschiedlich chemischer Netzwerkbildner-Einheiten NBEn in Gläsern mit Mischungsverhältnis  $x$
- ▶ Beispiel:  $0.5\text{Na}_2\text{S} - 0.5[x\text{GeS}_2 - (1-x)\text{PS}_{5/2}]^{[4]}$



# Modellierungsbeschreibung<sup>[2]</sup>

- ▶ Betrachtet wird  $yC - (1 - y)[xD - (1 - x)F]$

$$\{X\} = \frac{[X]}{[D] + [F]}$$

$$X = D, F$$

- ▶ Bewahrung der Gesamtstöchiometrie

$$\sum_{\alpha} \{D^{(\alpha)}\} = x$$

$$\sum_{\beta} \{F^{(\beta)}\} = (1 - x)$$

- ▶ Ladungsneutralität des Gesamtsystems

$$\sum_{\alpha, \beta} q_{\alpha} \{D^{(\alpha)}\} + q_{\beta} \{F^{(\beta)}\} = \frac{y}{(1 - y)}$$

- ▶ Anzahl der Unbekannten größer als Anzahl der Gleichungen  
→ zusätzliche Informationen nötig
- ▶ NBEs haben unterschiedliche Bildungsenthalpien  $G_k$ .
- ▶ Spezifikation von  $G_k$ :
  - ▶ Für NBEs  $U_j$ ,  $U_k$  mit  $G_j - G_k \gg k_B T_g$   
→ Hierarchie für das Auftreten von NBEs
  - ▶ Für  $G_j - G_k \simeq k_B T_g$   
→ Einführung eines Gleichgewichts

► Beispiel:  $0.4\text{Na}_2\text{O} - 0.6[\text{xB}_2\text{O}_3 - (1 - \text{x})\text{P}_2\text{O}_5]^{[2]}$

► NBE:  $\text{B}^{(2)}, \text{B}^{(3)}, \text{B}^{(4)}, \text{P}^{(1)}, \text{P}^{(2)}, \text{P}^{(3)}$

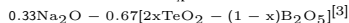
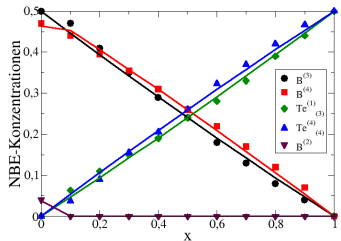
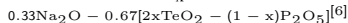
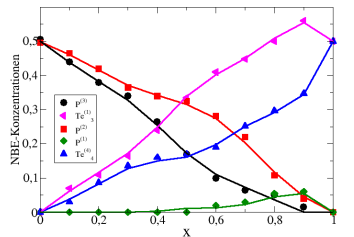
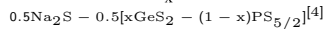
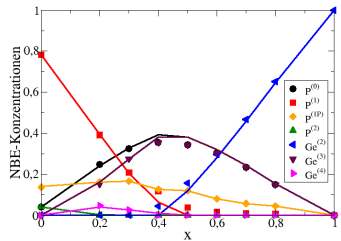
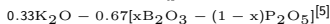
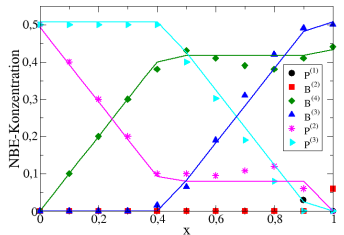
$$\sum_{\alpha} \{\text{P}^{(\alpha)}\} = x$$

$$\sum_{\beta} \{\text{B}^{(\beta)}\} = (1 - x)$$

$$\sum_{\alpha, \beta} q_{\alpha} \{\text{P}^{(\alpha)}\} + q_{\beta} \{\text{B}^{(\beta)}\} = \frac{y}{(1 - y)}$$

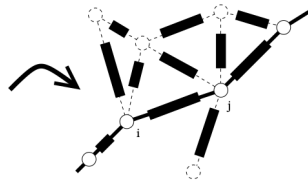
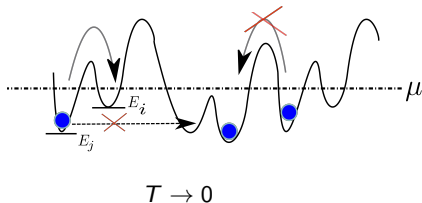
► Hierarchie:  $G_{\text{B}^{(4)}} < G_{\text{P}^{(2)}} < G_{\text{P}^{(1)}} < G_{\text{P}^{(0)}} < G_{\text{B}^{(2)}}$

► Effektives Gleichgewicht:  $2\text{P}^{(2)} \rightleftharpoons \text{P}^{(1)} + \text{P}^{(3)}$  mit Reaktionskonstante  $K$



- ▶ Theoretische Beschreibung des Ionen transports ist kompliziert:
  - ▶ Wechselwirkung zwischen mobilen Ionen
  - ▶ Energetische Unordnung der Platzenergien
  - ▶ Topologische Unordnung der Plätze
- ▶ Große Herausforderung für theoretische Modellierung
- ▶ Verschiedene Modelle in Literatur

## Barrieren-Netzwerk-Modell<sup>[7]</sup>

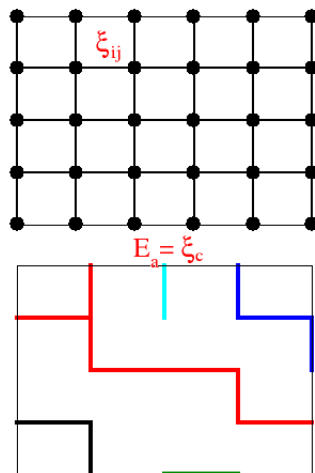
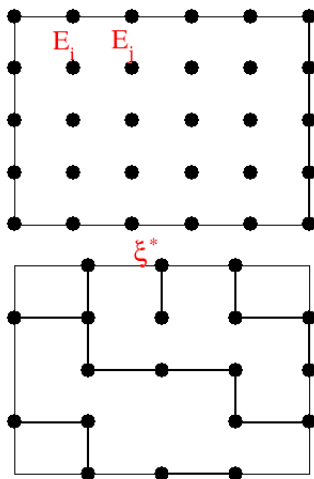


$$\xi_{ij}(E_i, E_j, \mu) = \frac{1}{2} (|E_i - E_j| + |E_i - \mu| + |E_j - \mu|)$$

- Verwendung der Perkolationstheorie zur Berechnung der Aktivierungsenergie

$$\rightarrow E_a = \xi_c$$

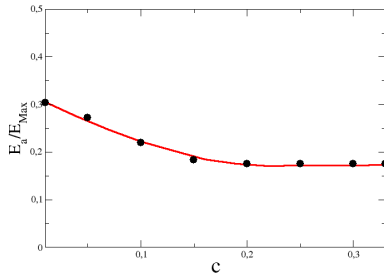
$\xi_c$ : kritische Bindungsbarrierenhöhe



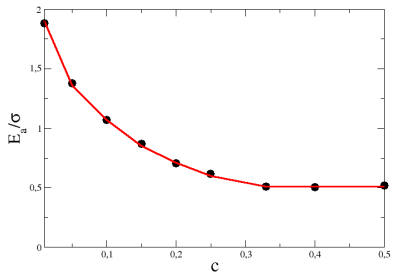


# MC Simulation mit angelegtem Feld

- ▶ Anlegen eines schwach elektrischen Feldes  $E$  in x-Richtung des Systems
  - ▶ Sprungraten in Richtung des elektrischen Feldes wahrscheinlicher
  - ▶ Sprungraten gegen das elektrische Feld unwahrscheinlicher
  - ▶ Sprungraten in Richtungen orthogonal zum  $E$  bleiben gleich
- ▶ Stromdichte:  $J(t) = \frac{e(N^+(t) - N^-(t))}{L^d \Delta t}$
- ▶  $\lim_{t \rightarrow \infty} J(t) = J$
- ▶ Leitfähigkeit:  $\sigma_{dc} = \frac{J}{E}$
- ▶ Arrhenius-Auftragung:  $\ln(\sigma_{dc}) \propto \beta$



Gleichverteilung der Platzenergien

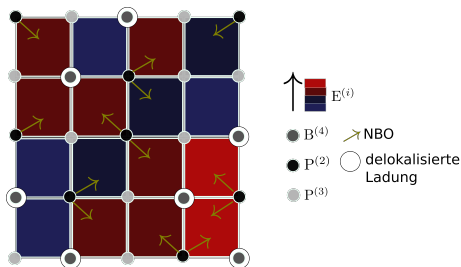


Gaussverteilung der Platzenergien

# Das Netzwerkbildner-einheiten-Fallen-Modell<sup>[2]</sup> (NBEF-Modell)

- ▶ Nichtbrückende Sauerstoff- bzw. Schwefelatome bilden lokalisierte Coulomb-Fallen
  - ▶ Modifizierung der Energielandschaft durch Änderung der NBE-Konzentration
  - ▶ Dieser Effekt bewirkt die Änderung der Aktivierungsenergie mit  $x$
- ▶ Coulomb-WW zwischen den Ionen und den Anionen bestimmt die Aktivierungsenergie
- ▶ Coulomb-WW zwischen den Ionen wird vernachlässigt

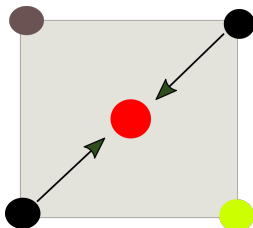
# Implementierung des NBEF-Modells)



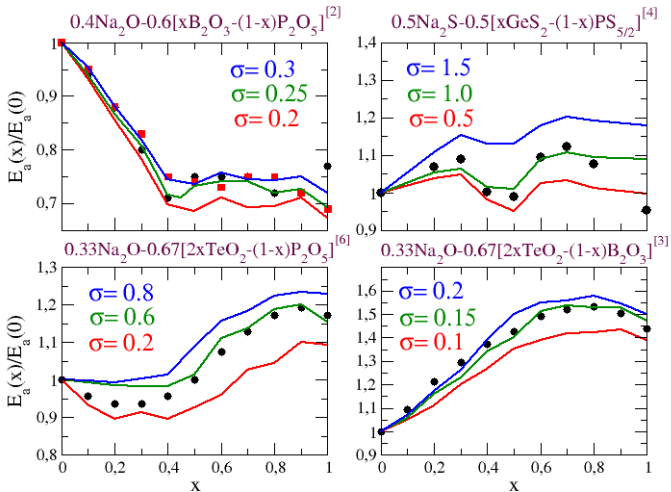
- ▶ NBE:  $B^{(2)}$ ,  $B^{(3)}$ ,  $B^{(4)}$ ,  $P^{(1)}$ ,  $P^{(2)}$ ,  $P^{(3)}$
- ▶ Eine NBE  $\alpha$  mit  $q_\alpha$  und  $k_\alpha$  NBOs verursacht einen Coulomb-Beitrag  $q_\alpha/k_\alpha$ 
  - ▶  $P^{(1)}$  verursacht  $q/k = 2/3$
  - ▶  $B^{(4)}$  verursacht  $q/k = 1/4$
  - ▶  $P^{(3)}$  und  $B^{(3)}$  verursachen keinen Coulomb-Beitrag
- ▶ Berücksichtigung der Glasstruktur durch zusätzliche Verschmierung

$$E_i = -E_0 \left[ \sum_{\alpha,j} \frac{q_{\alpha}}{k_{\alpha}} n_{i,j}^{\alpha} + \eta_i \right]$$

- ▶  $E_0$ : Parameter
- ▶  $n_{i,j}^{\alpha}$ : Besetzungszahl
- ▶  $\eta_i$ : unabhängige Gaußsche Zufallszahlen mit einem Mittelwert null und einer Varianz  $\sigma$

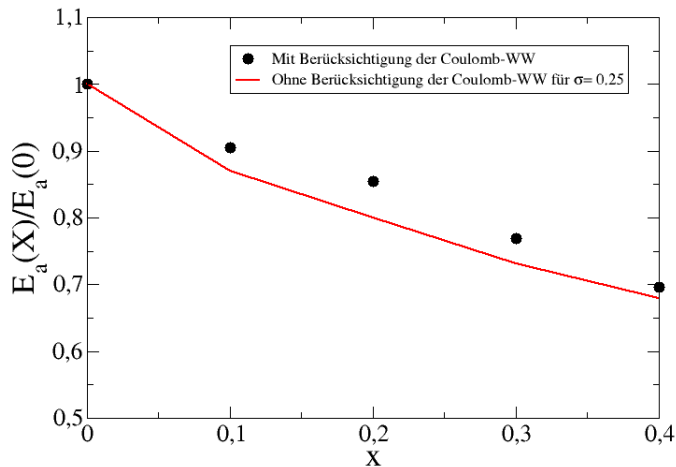


- ▶ Wird  $E_a(x)/E_a(0)$  untersucht  $\rightarrow \sigma$  der einzige frei anpassbare Parameter

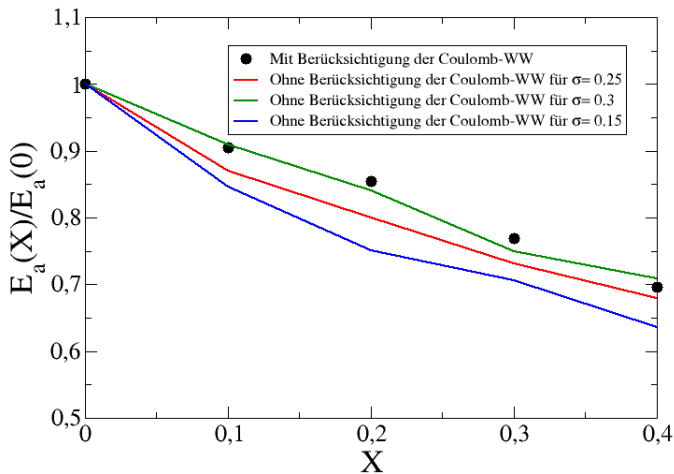


# Einfluss der Coulombwechselwirkung auf den Ionen-transport.

- ▶ Betrachtet wird ein Misch-Netzwerkbildnerglas
- ▶ Erzeugung der Energielandschaft mit dem NBEF-Modell
- ▶ Durchführung von Monte-Carlo-Simulationen mit angelegtem Feld
  - ▶ Die Übergangsenergie  $\Delta E = \Delta E_{str} + \Delta E_{Cou}$
  - ▶  $\Delta E_{Cou} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_j \sum_l \left( \frac{1}{|r_i + u - r_j + L_l|} - \frac{1}{|r_i - r_j + L_l|} \right)$
  - ▶ Der Plasmaparameter für die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung  $\Gamma = \frac{q^2}{k_B T r_s}$
  - ▶ Der Ionenradius  $r_s = (3/4\pi c)^{(1/3)}$ ,  $c = 0.05$







# Zusammenfassung und Ausblick

- ▶ Der MNBGE wurde behandelt, um besseres theoretisches Verständnis zu gewinnen
- ▶ Entwicklung thermodynamischer Modelle für verschiedene MNBGn zur Untersuchung der gemessenen NBE-Konzentrationen
- ▶ Modellierung des Ionen transports mit dem MNBF-Modells in MNBGn
  - ▶ Ohne Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung
  - ▶ Mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung
- ▶ Weitere Untersuchungen:
  - ▶ Vorhersagen des Parameters  $\sigma$
  - ▶ Vorhersagen der Aktivierungsenergie von MNBGn, wenn Aktivierungsenergie in den reinen Glassystemen bekannt sind.

## Literaturverzeichnis

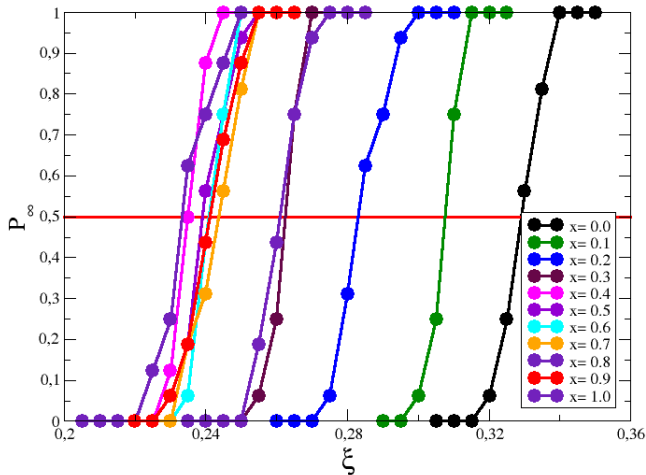
- ▶ [1] W. H. Zachariasen, J. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932)
- ▶ [2] M. Schuch, C. R. Müller, P. Maass und S. W. Martin, Phys. Rev. Lett. **102**, 145902 (2009)
- ▶ [3] D. Larink, H. Eckert, J. Non-Cryst. Solids **426**, 150-158 (2015)
- ▶ [4] C. Bischoff, K. Schuler, und S. W. Martin, J. Phys. Chem. B **118**, 3710 (2014)
- ▶ [5] D. Larink und H. Eckert, J. Phys. Chem. **116**, 26162 (2012)
- ▶ [6] D. Larink, T. Rinke und H. Eckert, J. Phys. Chem. **119**, 17539 (2015)
- ▶ [7] V. Ambegaokar und B. I. Halperin, J. S. Langer Phys. Rev. **4**, 2612 (1971)

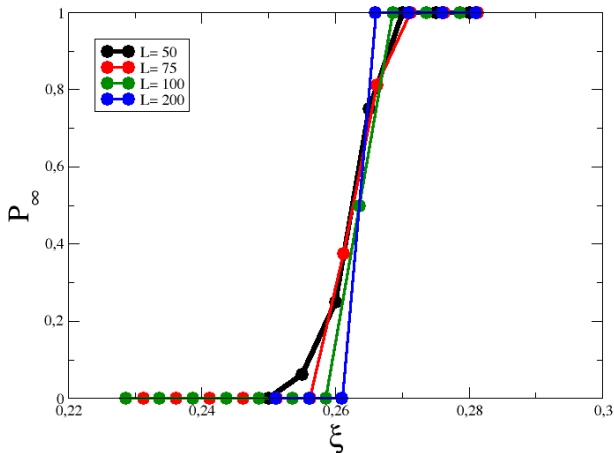
# Danksagung

- ▶ Ich bedanke mich bei
  - ▶ Herrn Maaß für die tolle Betreuung dieser Arbeit
  - ▶ allen Mitgliedern der Promotionskommission
  - ▶ allen Kollegen in der Arbeitsgruppe von Herrn Maaß
  - ▶ meinen Eltern in Syrien und meiner Frau für die molare Unterstützung

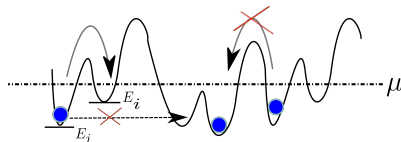
Vielen Dank

$$\sigma = 0.25$$





→ Aktivierungsenergie verschiebt sich nicht



$$\Gamma_{ij} = \gamma_{ij} \langle n_i (1 - n_j) \rangle$$

$$\langle n_i \rangle = \langle n_i^0 \rangle = \frac{1}{1 + \exp(\frac{\varepsilon_i^0 - \mu}{k_B T})}$$

$$J_{ij}^0 = e(\Gamma_{ij}^0 - \Gamma_{ji}^0)$$

→ Im Gleichgewicht  $J_{ij}^0 = 0$



- Anlegen eines elektrischen Feldes  $\vec{E}$  stört das Gleichgewicht

$$\langle n_i \rangle = \langle n_i^0 \rangle + \langle \delta n_i \rangle = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu - \delta\mu_i}{k_B T}\right)}$$

$$\varepsilon_i - \varepsilon_j = \varepsilon_i^0 - \varepsilon_j^0 - e\vec{E} \cdot \vec{d}_{ij}$$

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^0 + \delta\gamma_{ij}$$

- Approximation:  $\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$

$$l_{ij} = \frac{e}{k_B T} \Gamma_{ij}^0 (e\vec{E} \cdot \vec{d} + \delta\mu_i - \delta\mu_j)$$

$$g_{ij} = \frac{e^2}{k_B T} \Gamma_{ij}^0$$