

repOSitorium (/)

Titel:	Theoretische Untersuchung zum Misch-Netzwerkbildner-Effekt zur Optimierung von Glaselektrolyten
Autor(en):	Alhamad, Mohamad (/browse?type=author&value=Alhamad%2C+Mohamad)
Erstgutachter:	Prof. Dr. Philipp Maaß
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Armin Bunde
Zusammenfassung:	<p>Im Rahmen dieser Arbeit wird der Misch-Netzwerkbildner-Gläser-Effekt MNBGE behandelt. Dieser besteht darin, dass bei Mischung von Netzwerkbildnern, wie z. B. Silikat und Borat, die Leitfähigkeit beweglicher Ionen deutlich verändert wird und insbesondere gesteigert werden kann. Die beweglichen Ionen sind hierbei zumeist Alkaliionen, in der praktischen Anwendung insbesondere Lithium- oder Natriumionen. Der MNBGE lässt sich zur Optimierung von Batterien und zur Verbesserung von Glaselektrolyten ausnutzen, die in chemischen Sensoren, intelligenten Fensterscheiben und Superkondensatoren Verwendung finden. Zur Materialoptimierung ist von entscheidender Bedeutung, ein besseres theoretisches Verständnis des MNBGEs zu gewinnen. In der Literatur wurden drei mögliche Mechanismen für die Entstehung des MNBGEs vorgeschlagen. Einer dieser Mechanismen, der als Arbeitshypothese für die vorliegende Arbeit übernommen wird, basiert auf der Idee, dass die Verteilung der Anionenladung (Gegenladung) durch die Bildung unterschiedlich chemischer Netzwerkbildner-Einheiten NBE in Gläsern geändert wird. Diese lassen sich experimentell aus Magic-Angle-Spinning- (MAS-) NMR- und Raman-Spektren bestimmen. Für die theoretische Untersuchung der gemessenen Konzentrationen der Netzwerkbildner-Einheiten werden unter Verwendung der Konzepte eines Modells, das zur theoretischen Untersuchung der Borophosphatgläser vorgeschlagen wurde, weitere thermodynamische Modelle für verschiedene MNBGEs entwickelt. Aufbauend auf dieser Modellierung wird der Ionentransport in den untersuchten MNBGEs modelliert. Um die Modifikation der Energielandschaft, die mit der durch Mischung der Netzwerkbildner erfolgten Änderung der NBE-Konzentrationen verbunden ist, für den langreichweitigen Ionen Transport zu beschreiben, wird von dem sogenannten „Netzwerkbildnereinheiten-</p>

Fallen-Modell“ NBEF-Modell ausgegangen, das zur Modellierung des Ionentransports in den Borophosphatgläsern vorgeschlagen wurde. Dieses Modell basiert auf die Idee, dass die nichtbrückenden Sauerstoffatome lokalisierte Coulomb-Fallen für die beweglichen Ionen bilden. Auf dieser Weise wird die Energielandschaft für den langreichweitigen Ionentransport durch die Änderung der NBE-Konzentration modifiziert, wodurch es vermutet werden kann, dass dieser Effekt die Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Mischungsverhältnis x bewirkt. Durch zusätzliche statistische „Verschmierung“ (Überlagerung) die mit dem NBEF-Modell generierten Energielandschaft mit Gaußschen Fluktuationen wird die Unordnung im Glasnetzwerk in diesem Modell berücksichtigt. Die Bewegung der beweglichen Ionen erfolgt durch thermisch aktivierte Sprünge zwischen den direkt benachbarten Aufenthaltsplätzen, wobei sich die Aktivierungsenergien für die individuellen Sprünge aus der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung zwischen der Ladung des beweglichen Ions und den kumulierten partiellen Ladungen der NBEs ergeben. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen selbst wird in dieser Modellierung zuerst vernachlässigt. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit als Funktion des Mischungsverhältnisses der NBEs im Modell werden Methoden der Perkolations-theorie angewendet. Die Grundidee ist dabei, dass sich die Sprungdynamik in der ungeordneten Platzenergielandschaft, die mit dem NBEF-Modell erzeugt wird, näherungsweise auf eine Sprungdynamik in einer Energielandschaft mit symmetrischen Energiebarrieren abgebildet werden kann. Mit Hilfe des sogenannten Hoshen-Kopelman-Algorithmus werden die Cluster im System mit Barrieren, die kleiner als ein vorgegebener Wert sind, bestimmt. Somit lässt sich auch die kritische Barriere, die der Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit entspricht und bei der sich der Perkolationspfad zum ersten Mal durch das Gesamtsystem erstreckt, ermitteln. Die zur Berechnung der Aktivierungsenergie verwendeten analytischen Methoden der Perkolations-theorie basieren wegen der Komplexität der Glassysteme naturgemäß auf einigen Näherungsannahmen. Um ihre Vorhersagen zu bestätigen, werden Monte-Carlo-Simulationen zur Bestimmung der Aktivierungsenergien durchgeführt. Zunächst wird eine Methode verwendet, bei der aus der Langzeitasymptotik des zeitabhängigen mittleren Verschiebungsquadrates der beweglichen Ionen die Diffusionskonstante bestimmt wird und daraus dann unter Verwendung der Nernst-Einstein-Relation die Leitfähigkeit. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie und zum Vergleich mit den Vorhersagen der Perkolations-theorie muss dieses Verfahren für verschiedene Temperaturen und verschiedene angenommene Verteilungen der Energielandschaft durchgeführt werden. Bei dieser Methode sind die Untersuchungen rechenaufwendig und die Diffusionskonstante lässt sich nur schwer mit guter Genauigkeit bestimmen, so dass eine Bestätigung der Vorhersagen der Perkolations-theorie nicht möglich ist, wie es gezeigt

wird. Es werden daher in einem weiteren Schritt Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, in denen der kollektive Ionentransport bei Anlegen eines kleinen elektrischen Feldes direkt simuliert wird. Leitfähigkeiten, die mit dieser Methode berechnet wurden, erweisen sich als genauer und ermöglichen schließlich einen Nachweis der Gültigkeit der verwendeten Perkolationstheorie. Da die obengenannten Modellierungen zur Beschreibungen des Ionentransports in MNBGn die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung nicht berücksichtigen, werden weitere Modellierungen unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beweglichen Ionen durchgeführt. Dabei wird überprüft, wie groß der Anteil ist, den die Coulomb-Wechselwirkung zum Ionentransport beiträgt, und ob dieser vernachlässigt werden kann. Infolge dieser Modellierungen ergab sich, dass die relative Änderung der Aktivierungsenergie mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung dadurch mit der ohne Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung berechnete relative Änderung der Aktivierungsenergie übereinstimmen kann, dass der Parameters für die Verschmierung der energetischen Unordnung angepasst wird. Daher kann der Beitrag der Coulomb-Wechselwirkung zum Ionentransport vernachlässigt werden.

Schlagworte: Glaselektrolyten

Einreichungsdatum: 15-Jul-2020

Lizenzbezeichnung: Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0 Germany

URL der Lizenz: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>
(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>)

Publikationstyp: Dissertation oder Habilitation [doctoralThesis]

Veröffentlicht in der Sammlung: **FB04 - E-Dissertationen (/handle/urn:nbn:de:gbv:700-20090901177)**

Dateien zu dieser Ressource:

thesis_alhamad.pdf

[Öffnen/Anzeigen \(/retrieve/a4a1a0bd-7c4f-4275-9688-7934c75c7c5f/thesis_alhamad.pdf\)](/retrieve/a4a1a0bd-7c4f-4275-9688-7934c75c7c5f/thesis_alhamad.pdf)

thesis_alhamad.zip

Öffnen/Anzeigen (/retrieve/8c454b7d-cc92-464f-b7e5-9626a5f2cb17/thesis_alhamad.zip)

Zur Langanzeige

Zurück zum Arbeitsbereich

Diese Ressource wurde unter folgender Copyright-Bestimmung veröffentlicht:

Lizenz von Creative Commons (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>)



(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>)