

Zusammenfassung zur Promotionsschrift

**Multi-Scale Modeling of
Mechanical and Electrochemical Properties of 1D
and 2D Nanomaterials, Application in Battery
Energy Storage System**

**Multi-Skalen-Modellierung mechanischer und elektrochemischer
Eigenschaften von 1D- und 2D-Nanomaterialien, Anwendung im
Batteriespeichersystem**

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
an der Fakultät Bauingenieurwesen
der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Mohammad Salavati

(interner Doktorand)

Mentor:

Prof. Dr.-Ing. Timon Rabczuk

Weimar, 4. Oct. 2019

Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

- 1- Mechanische Eigenschaften eines Materials spielen eine entscheidende Rolle bei der Konstruktion und Herstellung langlebiger Produkte.
- 2- Die genaue Bewertung der mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften von Materialien in der Nano-Skala erfordert komplizierte und zeitaufwändige experimentelle Messungen. Daher kann die rechnerische Modellierung potenziell eine Plattform bieten, um die wichtigen Eigenschaften vor den abschließenden experimentellen Tests einzuschätzen.
- 3- Nanomaterialien weisen aufgrund ihrer dimensional Eigenschaften, wie beispielsweise eines außergewöhnlich hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses, hervorragende Eigenschaften auf.
- 4- Eine der 2-D-Materialanwendungen ist die Verwendung als Anoden-/Kathoden-Elektrodenmaterial für Batterien. Wünschenswerte Batterie-Energiespeichersysteme (BESS) müssen Bedingungen wie eine hohe Energiedichte, einen sicheren Betrieb und effiziente Produktionskosten erfüllen. Batterien werden in elektronischen Geräten verwendet, lösen Umweltprobleme und speichern die diskontinuierliche Energie aus erneuerbaren Wind- oder Solarkraftwerken. Daher kann die Erforschung kompatibler Elektrodenmaterialien die Speicherkapazität verbessern, die Lade- und Entladerate erhöhen sowie zu sichereren Batterien führen.
- 5- Die Hauptziele der aktuellen Dissertation gliedern sich in zwei Kategorien: erstens die Untersuchung der mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften von 1-D- und 2-D-Nanomaterialien und zweitens die Bewertung der Leistung von neuartigen 2-D-Nanomaterialien als Elektroden für die Batterien.
- 6- Die Neuerungen der vorliegenden Arbeit lassen sich in vier Kategorien zusammenfassen: a) eine Erweiterung der Multiskalenmodellierungsmethode von der Atom- zur Kontinuumsskala für ein 1-D-Nanoröhrchen, b) die Abschätzung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften neuartiger 2-D-Materialien, c) die Untersuchung der Ausfallmechanismen der Nanoblätter in Gegenwart der verschiedenen Defekte, d) die Bewertung der neuartigen Elektrodenmaterialien für Metallionenbatterien.

Stand der Wissenschaft

- 7- Die quantenmechanische Modellierung, die in der atomaren Skala durchgeführt wird, gilt als die genaueste Methode, ist aber rechenintensiv und kann nicht für große Systeme verwendet werden. Die hierarchische Multiskalenmodellierung führt zur Modellierung der äquivalenten größeren Skalen mit erschwinglichen Rechenkosten. Um die Natur der chemischen Bindung als Kontinuumselement zu simulieren, wurden die Gesamtpotentialenergien der gebundenen Chemikalien, die gebundene und nicht gebundene Energiebegriffe beinhalten, als gleichwertig mit den Dehnungsenergien des Kontinuumselements betrachtet. Um ein realistisches Modell des 1-D-Nanoröhrchens zu erstellen, wurden in dieser Studie erstmals sowohl gebundene als auch nicht gebundene Energiebegriffe als piezoelektrisches Balkenelement berücksichtigt.
- 8- Im letzten Jahrzehnt wurden zahlreiche 2-D-Halbleiter für die Post-Silizium-Elektronik synthetisiert. Die ersten Prinzipien-Berechnungen wurden verwendet, um die mechanischen und elektronischen Reaktionen zu untersuchen und die Möglichkeit der Konstruktion der elektronischen Eigenschaften unter Verwendung der biaxialen oder einachsigen Belastung zu analysieren.
- 9- Der mechanische Verschleiß- oder Ausfallmechanismus der Nanoblätter mit/ohne Defekte spielt bei ihren Anwendungen als Nanobauteile eine entscheidende Rolle. Verschiedene

anfängliche und bekannte Defekte wie Risse, Kerben und Stein-Wales-Punktdefekte, die in experimentellen Testlingen vorhanden sind, können die Festigkeit und Stabilität von Strukturen beeinträchtigen. So wurden in dieser Studie die mechanischen Eigenschaften der makellosen und defekten Nanoblätter bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe der molekulardynamischen Methode geschätzt.

10- Wiederaufladbare Batterien auf Basis von Metallionen, die sich auf Elektrodenmaterialien bewegen, spielen eine entscheidende Rolle in tragbaren elektronischen Geräten. Graphit ist die kommerzielle Anodenelektrode, die stabil ist, aber eine niedrige Ionendiffusionsrate und Ladekapazität aufweist. Daher ist eines der Hauptthemen zur Verbesserung der Leistung der Metallionenbatterien, einige effiziente alternative Elektroden mit höherer Speicherkapazität und schnelleren Lade-/Entladeraten zu finden. In dieser Studie wurden neuartige 2-D-Nanomaterialien als Elektroden in Batterien untersucht, um hohe Speicherkapazitäten zu erreichen.

Verwendete Methoden

11- In der Kontinuum-Skala wurde die Finite-Elemente-Methode (FEM) eingesetzt, um die Element-Eigenschaften zu finden. FEM diskreditiert Elemente zu identischen Kleinteilen, die als Vernetzungselemente bezeichnet werden. Die FEM wurde mit Open-Source-Codierung und kommerzieller ANSYS-Software auf das betrachtete System angewendet.

12- Die multiskalige Modellierung und Erweiterung der molekularmechanischen Kraftfeld-(MM-)Methode – die die Wechselwirkungen zwischen konstituierenden Atomen beschreibt – auf die Kontinuumsebene wurde mit einem neuen Modellierungsansatz durchgeführt.

13- Die Molekular-Dynamik-(MD-)Methode wird für die Simulation auf molekularer Ebene verwendet. MD ist ein Berechnungswerkzeug zur Behandlung großer atomarer/molekularer Systeme. MD-Simulationen wurden durch den Einsatz des Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit der Open-Source-Software von OVITO und VMD visualisiert.

14- Die erste Prinzipien-Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde eingesetzt, um sich mit den Atomen der Materialbestandteile und ihrer elektronischen Struktur zu befassen. Um die Partikelgleichung der Bewegung oder die Mehrkörper-Schrödinger-Gleichung zu lösen, haben Kohn und Sham bei 1965 die Energien von n Elektronen zerlegt und das n -Elektronensystem (wechselwirkend) auf das n -Elektronensystem (nichtwechselwirkend) mit den Austausch-Korrelationsenergiefunktionen abgebildet. Die genaue Form der Austausch-Korrelationsfunktion ist nicht bekannt. Es gibt jedoch weit verbreitete Methoden zur Ableitung von Funktionalitäten wie lokale Dichtenäherung (LDA) und verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA). GGA enthält mehr physikalische Informationen als die LDA, da es Informationen über die lokale Elektronendichte und auch die lokalen Gradienten in der Elektronendichte umfasst. In dieser Studie führte DFT mit dem Vienna Ab-initio Simulationspaket (VASP) innerhalb der GGA/PBE-Approximation durch. Die Visualisierung und Nachbearbeitung der Ergebnisse erfolgten über die Open-Source-Software von VESTA.

Wesentliche erzielte Ergebnisse

15- Ein neuartiger Ansatz wird für die Modellierung der diskreten Natur der Nanoröhren-Atomstruktur unter Verwendung eines Kontinuum-Balkenelements entwickelt. Die Ergebnisse konvergierten und stimmen eng mit denen aus Experimenten und anderen komplexeren Modellen überein. Die erhaltenen Elastizitätsmodule für das Bornitrid-Nanoröhrchen (BNNT) sind konsistent mit anderen Vorhersagen im Bereich von $0.5 \sim 1.22$ TPa. Die piezoelektrischen Koeffizienten wurden jedoch auf einen Bereich von $0.1 \sim 0.4$ C/m² geschätzt. Das entwickelte Modell kann für groß angelegte Simulationen nützlich sein.

16- MD-Ergebnisse zeigen hervorragende mechanische Eigenschaften von hexagonalen Bornitrid-(h-BN-)Nanoplaten mit und ohne Defekte. Das makellose h-BN bei Raumtemperatur weist eine bemerkenswerte Dehnung bei einem Versagen von ~ 0.38 und eine maximale Zugspannung von ~ 170 GPa auf. Bei 300 K wurden Bruchspannungen von ~ 95 , ~ 89 und ~ 130 GPa bei entsprechenden Dehnungsbereichen von ~ 0.18 , ~ 0.17 und ~ 0.35 für die Systeme mit den größten Riss-, Kerben- bzw. Sone-Wales-Defekten geschätzt. MD-Ergebnisse zeigen, dass h-BN-Nanoblätter auch bei großen Rissen und Kerben einen bemerkenswert hohen E-Modul von ~ 480 bzw. ~ 475 GPa bei 300 K aufweisen können.

17- DFT-Ergebnisse bestätigten die dynamische Stabilität und die elastischen Eigenschaften von 2D RuCl₃ und RuBr₃. Die Ergebnisse der Phononenfrequenzen zeigen keine negative Frequenz innerhalb der Brillouin-Zone an, was die dynamische Stabilität beider Nanoblätter bestätigt. Für RuCl₃ und RuBr₃ wurden die elastischen Eigenschaften als isotrop befunden und der Elastizitätsmodul wurde mit ~ 25 bzw. ~ 17 GPa nm berechnet. Die maximale Dehnung bei Zugfestigkeit entlang der Armsessel- und Zickzackrichtung betrug 0.75 und 0.68 für Bromid sowie 0.48 und 0.44 für die Chloridverbindungen, was ihre Superdehnbarkeit bestätigt. Die Ergebnisse können für das Design von hochdehnbaren und flexiblen Nanobauteilen mit RuCl₃ und RuBr₃ als 2-D-Komponenten nützlich sein.

18- Die mechanischen und elektronischen Eigenschaften von 2 D-makellosen HfS₂, HfSe₂, ZrS₂ und ZrSe₂ wurden mit der ersten Prinzipien-DFT-Methode geschätzt. Es wurde festgestellt, dass die Ladungsübertragung vom Übergangsmetall auf Chalkogenatome direkt mit dem Elastizitätsmodul und der Zugfestigkeit korreliert. Indirekte Bandlücken von 1.90, 1.70, 1.65 und 1.30 eV wurden für unbelastete einschichtige HfS₂, HfSe₂, ZrS₂ und ZrSe₂ vorhergesagt. Es wurde festgestellt, dass die Bandlücke durch die Anwendung der biaxialen oder einachsigen Zugbelastung abnimmt, was insbesondere die Abstimbarkeit der elektronischen Eigenschaften dieser 2-D-Strukturen bestätigt. Die Ergebnisse bestätigten ebenfalls, dass die biaxialen Dehnungen als effektiverer Ansatz zur Abstimmung der elektronischen Antwort eingesetzt werden können. Diese Studie behandelt einige kritische Eigenschaften, die einen nützlichen Leitfaden für ihre praktischen Anwendungen in Nanobauteilen bieten.

19- Erste-Prinzipien-DFT-Simulationen, die durchgeführt wurden, um die Anwendung von VS₂ und VSe₂ als Anodenmaterialien für Al, Mg, Ca, Na oder Li-Ionen-Batteriespeichersysteme umfassend zu untersuchen. Der Elastizitätsmodul von 1T VS₂ und VSe₂ wurde mit 88.5 N/m bzw. 71 N/m vorhergesagt. Nach den Ergebnissen weisen 1T VS₂ und 1T VSe₂ bemerkenswerte Ladekapazitäten von 466 bzw. 257 mAh/g für Li-, Ca- oder Na-Ionen-Speicher auf. Basierend auf der Climbing-image-nudged-elastic-band-Methode (CI-NEB) für 1T VS₂ wurden für die Li- und Na-Adatome niedrige Diffusionsenergiebarrieren von 0.22 eV bzw. 0.1 eV geschätzt, die eine schnelle Ladung und Entladung versprechen. Die Ergebnisse der aktuellen Studie zeigen die vielversprechende Perspektive von VS₂ für den Einsatz als Anodenmaterial zur Konstruktion flexibler Batterien.

20- Erste-Prinzipien-DFT-Berechnungen wurden durchgeführt, um die mögliche Anwendung von N-Triphenylen-Graphdiyne-(N-TpG-)Nanoblättern als Anodenelektroden für Na-, K-, Mg- und Ca-Speicher zu untersuchen. DFT-Ergebnisse zeigen, dass N-TpG-Nanoblätter ultrahohe Kapazitäten von 1439, 1871, 2159 und 4319 mAh/g für Mg-, K-, Na- und Ca-Ionen-Speicher liefern können. Beachten Sie, dass die Ladekapazitäten von kommerziellen Graphit-, TiO₂- und VS₂/VSe₂-Strukturen für den Li-Ionen-Speicher mit 372, 200 bzw. 466 mAh/g angegeben sind. Offensichtlich weist N-TpG eine höhere Ladekapazität auf als kommerzielle Anodenmaterialien. Die Ergebnisse zeigen, dass N-TpG-Nanoblätter vielversprechende Leistungen als Anodenmaterialien mit extrem hohen Ladekapazitäten erbringen.