

TARTU ÜLIKOOL

Loodus ja tehnoloogiateaduskond

Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut

Priit Priimägi

**Polüetüleen/polüetüleenoksiid kopolümeeri (PE/PEO) ja  
LiPF<sub>6</sub> MD simuleerimine**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: PhD Heiki Kasemägi

PhD Alvo Aabloo

Tartu 2009

## SISUKORD

SISUKORD.....	2
1. SISSEJUHATUS.....	3
1.1 Arvutil simuleerimine.....	3
1.2 Tahked polümeersed elektrolüüdid .....	5
1.3 Polüetüleenoksiid (PEO) .....	6
2. ÜLEVAADE PROBLEEMIST .....	8
3. METOODIKA.....	10
3.1 Uuritava süsteemi kirjeldus .....	10
3.2 Simulatsioonide parameetrid .....	12
3.2.1 Programmid ja simulatsiooni tingimused .....	12
3.2.2 Aatomite sidemed ja nurgad .....	14
3.2.3 Dihedraalnurgad.....	15
3.2.4 Van der Waalsi jõud.....	16
4. TULEMUSTE ANALÜÜS .....	18
4.1 Süsteemi tihedus.....	18
4.2 Koordinatsioon .....	19
4.3 Li <sup>+</sup> koordinatsioonide statistika.....	21
4.4 MSD .....	24
6. KOKKUVÕTE.....	26
8. SUMMARY .....	30

# 1. SISSEJUHATUS

## 1.1 Arvutil simuleerimine

Loodusteadus on olulisel kohal füüsikaliste ning keemiliste protsesside, nähtuste ja materjalide uurimisel, samuti uute materjalide loomisel paljudes valdkondades alates ravimitööstusest lõpetades autotööstuseni. Materjalide väljatöötamine, edasiarendamine puhtalt eksperimentaalselt, tähendaks suuri ajalisi ja rahalisi kulutusi, seega sellises töös arvuti simulatsioonid on suureks abiks ja nende roll on aina kasvav. Tänu tormakale arvutusressursside juurdekasvule ja uute efektiivsete tarkvaraprogrammide paralleelsel kombineerimisel edasiarenenud materjalide teadaolevate omadustega, on meil avatud uus võimalus, tundma õppida uuritavate materjalide struktuure, samuti füüsikalisi-keemilisi protsesse, seest poolt ja isegi aatomi tasandil [1], [2]. Arvuti simulatsioonide abil saame numbriliselt kontrollida, kas katseandmetel tuginev ülesehitatud simuleerimissüsteem on piisavalt täpne, selgitada materjalide katses ilmnunud omadusi ja näha ette uusi võimalikke efekte, mida saaks tulevastes katsetes reaalselt kontrollida.

Materjalide uurimiseks kasutatakse peamiselt molekulaar-dünaamilisi simulatsioone, mis on üheks võimsaimaks tööriistaks, lubades uurida mikroskoopilis-dünaamilisi käitumisi ja mehhanisme mitmesugustes keerulistes süsteemides [3]. Molekulaar-dünaamika (MD), mis kirjeldab osakeste liikumist molekulaarsüsteemis ning mis võimaldab uurida struktuuri või selle ajalisi muutusi, kasutab klassikalisi liikumisvõrrandeid (Newtoni seadusi) ja töötab nii suuremõõtmelistes simulatsioonirakkudes kui ka pikkades aja-skaalades [2], [4]. (MD) kasulikuks küljeks ongi, suutlikkus simuleerida kergesti mahukaid süsteeme, mis sisaldavad rohkem kui  $10^3$  aatomit, mõnel juhtumil isegi  $10^6$  aatomit, vastavalt ajaskaalale sada kuni paar nanosekundit [4].

Arvuti simulatsioonide jaoks mudeli ülesehitamisel on tihtipeale vaja lihtsustada uuritavaid keerulisi süsteeme, mistõttu simulatsioonide tulemuste täpsus sõltubki algandmete ja koostatud mudeli täpsusest. Tuleb silmas pidada ka mudeli lisamõjurite tähtsust, väline elektri- ja magnetväli, temperatuur, rõhk, millest sõltub suuresti süsteemi käitumine simulatsioonis. Simulatsioonide läbiviimine tähendab pidevat väljund andmete kontrolli, et uuritavas süsteemis ei jääks märkamata molekulide suured struktuurilised muutused, sidemete kiired pöörded. Ka suks tuleb ka piiratud parameetritega mitmekordselt jooksutada süsteemi algstaadiumit, veendumaks, et algandmed oleksid õiged ning simulatsiooni kulg loogiline.

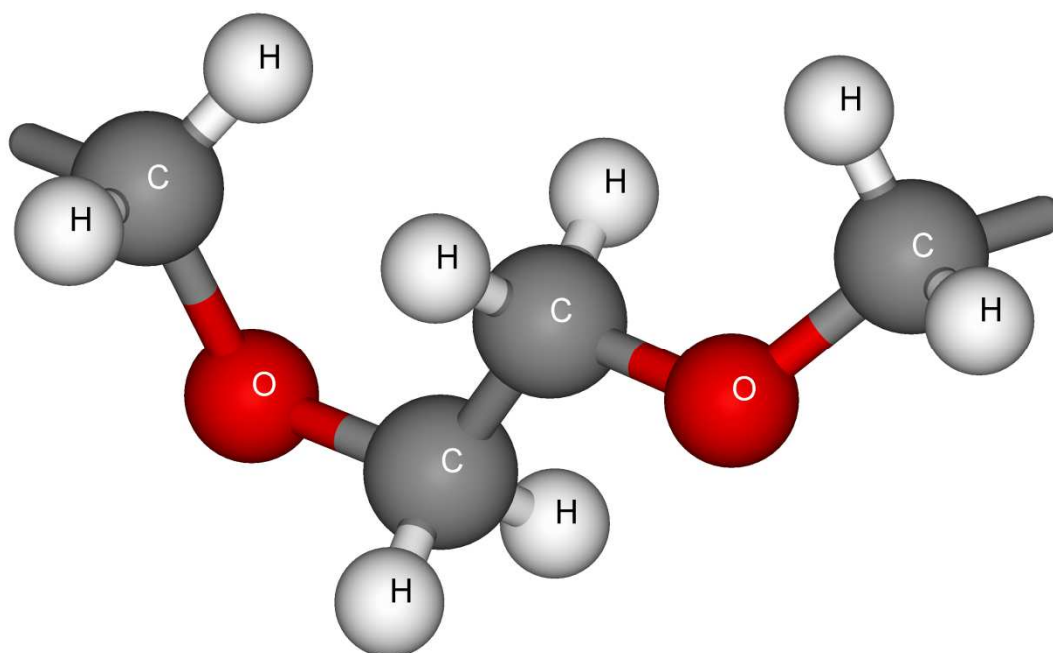
Kuna materjalide kasutajad ja tootjad huvituvad enamasti makroskoopilisest omadustest tuleb, väga täpne mikroskoopiline simuleerimine teha suuremas ruumiosas. Selleks kasutatakse korduv tsüklilist kuubikujulist rakku, mille külje pikkus ulatub mitmekümne ongströmini ja piisavat ajaskaalat, mille järgi võiks otsustada makroskoopilisi nähtusis. Seega andmed on mahukad ning selle simuleerimiseks vajatakse palju ressursi. Tänapäevaste arvutusvõimsuste juures, kus piisavaks protsessorite arvuks, paralleelse töö juures võib lugeda 32, võtaks mitme tuhande aatomilise simulatsiooniraku saja nanosekundi simuleerimine, ligikaudu 10 päeva reaalselt arvutusaega. Keskel läbi paaripäevaliste arvutuste tulemusena saame edukaid tulemusandmeid, mille maht võib küündida gigabaidini, juhul kui oleme suutnud terve protsessi juures vältida näpuvigu.

## 1.2 Tahked polümeersed elektrolüüdid

Üheks energia valdkonna probleemseks kohaks on selle salvestamine. Järjest rohkem energiat soovitakse mahutada järjest väiksemasse ruumalasse, seetõttu peale ruumala suurendamise, ei paista vedelik elektrolüütidel põhinevatel akudel, enam erilist arenguruumi. Suurteks puudusteks eelnimetatud energia allikatel võib lugeda ka piiratud töötemperatuuri vahemikku, elektrootodide korrosiooni ja madalat vettpidavat hermeetilisust [5]. Et elimineerida või vähendada antud probleeme, on võimalus asendada sellised elektrolüüdid, mõnede sobivate tahkete ioonjuhtivate materjalidega. Enamik uurimuslikke jõupingutusi on hetkel tehtud just selliste materjalide väljatöötamiseks, mida oleks võimalik kasutada taaslaetavates akudes. 1990 - te lõpust saadik on toodetud suurosa liitium akusid, millede elektrolüüdid koosnevad mitmesugustest polümeeridest ja  $\text{Li}^+$  - sooladest [5]. Ainult vähesed poolkristalsed polümeerid, milles esineb ahel difusioon nii kristallilises kui ka amorfses piirkonnas, on näiteks polüetüleen, polüetüleenoksiid jne[6]. Idee kasutada liikuvate osakestena liitiumi sooli, tuli sellest, et antud metall on võrreldes teistega, kõige kergem ning kui kasutada vastavat anoodi, mis on kontaktis sellise elektrolüüdiga, võime saavutada väga kõrge energiatihedusega allika. Selliseid liitiumi lahendusel põhinevaid polümeerseid elektrolüüte võibki nimetada tahketeks elektrolüütideks, mida iseloomustab arvestatav kiire ioonjuhtivus  $\sigma \geq 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  toa temperatuuril, mis on ligilähedale vedelik elektrolüütide ioon juhtivusele [7]. Sellised uut tüüpi elektrolüüdid on kõrgema keemilise stabiilsusega ning laiema töötemperatuuri piirkonnaga. Eelisteks võib välja tuua ka kõrge mehaanilise tugevuse, mistõttu suuremõõtmeliste polümeersete elektrolüütide tootmine võiks olla reaalne. Tänapäeval püütaksegi välja töötada paremate eelnimetatud omadustega õhukesi elektrolüüt kilesid, mida oleks võimalik painutada, rullida või voltida, et tõsta kokkupuutepindala elektrootodidega. Just sellistel tehnoloogiatel põhinevaid taaslaetavaid akusid toodetakse suures mahus, mida kasutatakse laias valikus mobiiltelefonides ja sülearvutites ning uurimuse all olevad elektrolüüdid võiksid ka olla tulevikus kasutusel elektriliste sõidukite energiaallikates.

### 1.3 Polüetüleenoksiid (PEO)

Paljudes ettekannetes, polümeer-elektrolüütide kohta, kirjanduses, on kõige enam uuritud neid, mis sisaldavad polüetüleenoksiidi, lihtsate anorgaaniliste sooladega, nagu näiteks leelismetalli halogeeniidid [8], [5]. Põhjenduseks võib välja tuua PEO omased olulised kriteeriumid, polaarne polümeer hea liitiumi liikuvuse jaoks ning suur molekulaarne raskus tagamaks mehaanilist stabiilsust [9]. Suureks ja raskeks polümeeriks teevad polüetüleenoksiidi,  $(\text{CH}_2\text{--O--CH}_2)$  korduvad ahelad (joonis1), millest on tingitud ka tema iseloomulikud omadused.



Joonis1: Polüetüleenoksiidi kaks järjestikust korduvat ahelat  $(\text{EO})_2$

Polüetüleenoksiidi polümeer algab ja lõppeb vastava korduva ahelaga, kus otsmisele süsinikule on lisatud üks hapniku aatom. Korduvaid ühikuid on kasutatud vastavalt struktuursetele vajadusele kümnest kuni sajani, mille juures tuleb silmas pidada ka soola ja polüetüleenihapniku ( $\text{O}_{\text{PEO}}$ ) aatomite kindlat vahetõrku. Suhteliselt kontsentreerituks vahetõrkuks võib pidada  $\text{P}(\text{EO})_8$  ning lahjaks vahetõrkuks  $\text{P}(\text{EO})_{31}$  ühele anioonile näiteks  $\text{PF}_6$  [10].

PEO kasutati ka esimestes tahkete elektrolüütide katsetes, mis näitasid toatemperatuuril aga madalatioonjuhtivust, suurusjärgus  $\sigma \approx 10^{-8} \text{ S}\times\text{cm}^{-1}$  [7]. Toatemperatuuriga võrreldes on PEO elektrolüüdi kristalliseerumistemperatuur madalam, ning sulamistemperatuur kõrgem. Mitmed laborid on põhjalikult uurinud PEO-l põhinevaid tahkeid elektrolüüte, just tema madalal kristalliseerumistemperatuuril ( $T_k \approx -60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pärast ning tema võimest dissotsieerida metalli sooli [5], [11]. Täpsemalt võib öelda, et PEO on heterogeenne tavatemperatuuril, koosnedes kristallilistest PEO-soola piirkondadest ning amorfsetest piirkondadest, mis sisaldavad mõningaid lahustatud soolaid. Seetõttu on täheldatud mitmeid PEO-soola süsteeme, millede ioonejuhtivus ilmneb peamiselt amorfsetes piirkondades. Kuumutades polümeeri  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  lähedale, hakkab oluliselt suurenema ioonide juhtivus ( $\sigma \approx 10^{-4} \text{ S}\times\text{cm}^{-1}$ ), mis on tingitud kristallilise piirkonna sulamisest [C]12. Arvatakse, et selline sooli lahustav ja liitiumkatioone kordineeriv omadus amorfsetel PEO-l tuleb tema kindla järjestusega struktuurist, hapniku aatomite mahtuvusest ja polaarsetest gruppidest: -O-, -H-, -C-H-, polümeeri ahelas [8], [5]. Liikuvad PEO ahelad keerduvad ümber  $\text{Li}^+$ -iooni, hoides eraldi neid anioonidest, samas lubades elektriväljal  $\text{Li}^+$ -ioone edasi kanda. Selline käitumine tuleb  $\text{Li}^+$ -ioonidest, mis moodustavad sidemeid ahela hapniku aatomitega, mida täheldati juba esimestel arvutustel [9].

## 2. ÜLEVAADE PROBLEEMIST

Tahkete elektrolüütidega taaslaetavad akud, nimelt Liitiumioonakud on palju töötavad jõuallikad, mida kasutatakse laias valikus elektroonikas [12]. Vaatamata tahkete elektrolüütide headele külgedele, kõrgele elektrokeemilisele stabiilsusele, madalale tuleohtlikkusele, nõrgale toksilisusele, heale kokkusobivusele elektrodidega, on tõendeid nende madalast juhtivusest toatemperatuuril ning madalast liitiumi liikuvusest [13]. Seetõttu materjalide edasiarendamiseks, täiustamiseks tehtud väga paljud uurimustööd, on üldjuhul keskendunud kahele põhilisele punktile 1) ioonjuhtivuse parandamine polümeer-Li soola kompleksis, toatemperatuuril 2) uude või modifitseeritud elektroodi välja töötamine, mis annaks parema kokkusobivuse tahke polümeerse elektrolüüdiga [12]. Paremate nimetatud omaduste saamiseks vajame fundamentaalseid teadmisi ioonjuhtivate, kristalliliste struktuuridega, tahkiste kohta, erinevatel temperatuuridel ja rõhkudel. Polümeeride kristallstruktuuri ja tema omaduste vaheliste seoste kätte saamisel võime väga edukalt täiendada eksisteerivaid polümeerseid materjale ja välja töötada uusi [3]. Eelnimetatud kergmetalli ja polümeeri aatomite interaktsioonide kohta võime saada teavet, kui võrdleme omavahel olemasolevaid ning uusi väljatöötatud erinevate struktuuridega polümeeri ja metalli soolade komplekside ioonjuhtivusi. On tehtud mitmeid jõupingutusi, et tõstes kristallilise faasi osakaalu toatemperatuuril elektrolüüdis, suureneks samas ka tema iooniline juhtivus. Sellisteks meetmeteks on kasutada elektrolüütides kopolümeere või lisanditena plastifikaatoreid ja nanoosakesi [11]. Seega on välja töötatud väga palju erinevaid polümeeri-soolade komplekse, kus antud süsteemid võib suuremalt jaolt jagada kolme klassi 1) kuivad polümeersed elektrolüüdid 2) geelpolümeer elektrolüüdid 3) komposiit elektrolüüdid, kus kõigil esinevad oma tugevad ja nõrgad küljed.

- 1) Tavalised polümeer soola kompleksid või kuivad tahked polümeersed elektrolüüdid. Antud klassi tuntuimad esindajad on raske molekulaarse kaaluga polüetüleenoksiid (PEO) ja polüpropüleenoksiid (PPO) kompleksid erinevate  $\text{Li}^+$  iooni sooladega. [5]. Uurimustöös on enamasti käsitletud soola anioonidena  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{BF}_4$  ning  $\text{PF}_6$ , mida ka antud töö juures kasutatakse. Praktiseeritav elektrolüüdi ioonjuhtivuse väärtus  $\sigma \geq 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , polümeer-soola kompleksides: PEO : LiX puhul on kerge saavutatav temperatuurivahemikus 70 -90 °C. Kõrgel temperatuuril on ka paremat ioonjuhtivust saavutatud just kasutades madalamat soolade sisaldust, kuna liitiumi soola kontsentratsiooni tõstes on täheldatud, et nende liikuvus väheneb [5]. Toatemperatuuril aga antud tee-



mas käsitletavate elektrolüütideioonjuhtivus norme ei rahulda, ning jätkub uute polümeeride struktuuride edasiarendamine, kus üks võimalike suundi oleks kopolümeerid.

- 2) Geelpolümeer-elektrolüüdid või plastiliseeritud polümeer-elektrolüüdid, mis oma olemuselt on vedeliku ja tahkise vahepealsed, omades seega mõlemaid nii tahkiste kui vedelike iseloomulikke omadusi [7]. Selline duaalne karakteristik muudab geelelektrolüüdid unikaalseks ning nende märkimisväärneioonjuhtivuse kasv temperatuuri tõustes, võiks viidata antud juhul amorfse faasi osakaalu tõusule [14].

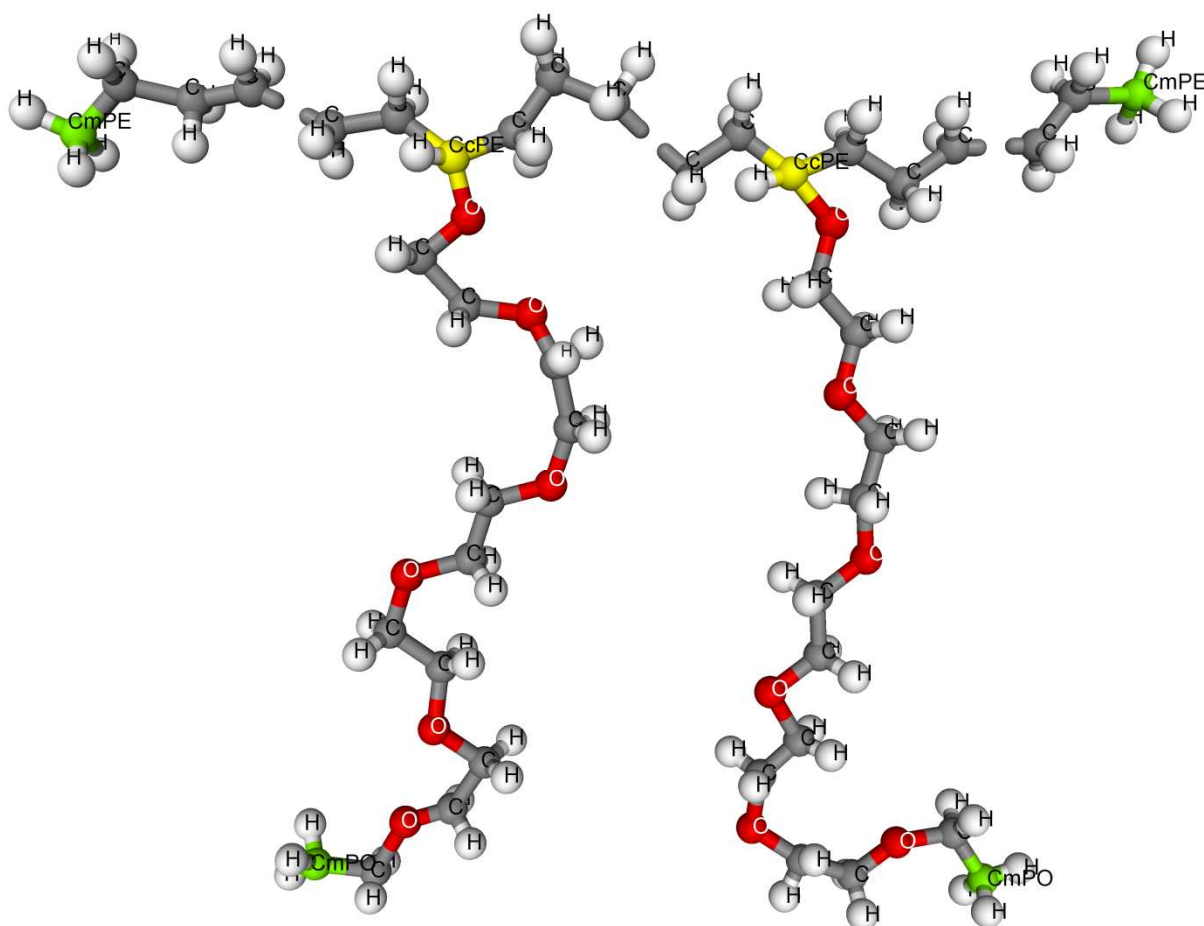
Polüetüleenoksiidil põhinevatel geelelektrolüütidel on juba toatemperatuuridel iseloomulik väga kõrgeioonjuhtivus  $\sigma \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , mis küündib lähedale vedelik elektrolüütideioonjuhtivusele. Siiski miinuseks on antud tüüpi polümeeride madalam mehaaniline tugevus, mis takistab suuremõõtmeliste elektrolüütide tootmist. Probleemi ära hoidmiseks või vähendamiseks, oleks võimalus lisada komponente, mis võiksid polümeeride vahel moodustada ristsidemeid. Kuna geelelektrolüüdid muudavad ka liitium elektroodide pinnad ebapüsivaks on nende kasutamine taaslaetavates akudes piiratud [5].

- 3) Komposiit polümeer elektrolüüdid. Tegemist on tahkete polümeersete elektrolüütidega milles on hajutatult nano/mikro täiendavad osakesed  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , enamasti inertsest keraamilisest materjalist [11]. Näiteks  $\text{SiO}_2$  osakesed võivad olla nii kristallilises kui amorfses faasis, siiski vähem tähelepanu on pööratud amorfsele olekule ning teadmine struktuurist ja omadustest on piiratud [15]. Katselised uurimused  $\text{SiO}_2$  interaktsioonide kohta polümeeri ja liitiumiga aatomi tasandil on raskendatud ning sellistel puhkudel on suureks abiks molekulaardünaamilised simulatsioonid. Tulemused on näidanud, et komposiit osakestega polümeeri süsteemides, nanoosakesed tõstavad liitiumi liikuvust aga liitiumi soolad kaovad lihtsamalt polümeeride sõrestikku, ning seetõttu ka elektrolüüdi juhtivus väheneb. Põhjenduseks võib tuua anorgaanilistele osakestele omase madala ioonilise juhtivuse, kuna mõned neist on isegi isolaatorid, ning juhtivus nanokomposiit elektrolüütidel jääb alla vajaliku, et võtta viimaseid kommertsiaalseks kasutuseks [16].

### 3. METOODIKA

#### 3.1 Uuritava süsteemi kirjeldus

Kopolümeerid koosnevad enamast, kui ühest monomeerist (ABABAB), mis on omavahel ühendatud kovalentse sidemega. [17]. Antud töös kasutasime kopolümeeri, kus polüetüleenoksiid on kõrvalahelateks ning peahela moodustab polüetüleen (PE), mille monomeeriks on (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) ja mis lõppeb kolme vesinikuga ühendatud süsinikuga. PE sobib peahelaks kuna ta on üks lihtsaima ehitusega poolkristalle, mida polümeeri struktuurides laialt kasutatakse [6]. Polüetüleeni külge on kõrvalahelad kinnitatud kindlate vahemaade tagant, asendades peahela süsiniku küljes oleva ühe vesiniku, kõrvalahela hapnikuga (Joonis2).



Joonis 2: Uuritava kopolümeeri peahela otsad ning kaks kõrvalahelaga korduvat ühikut.

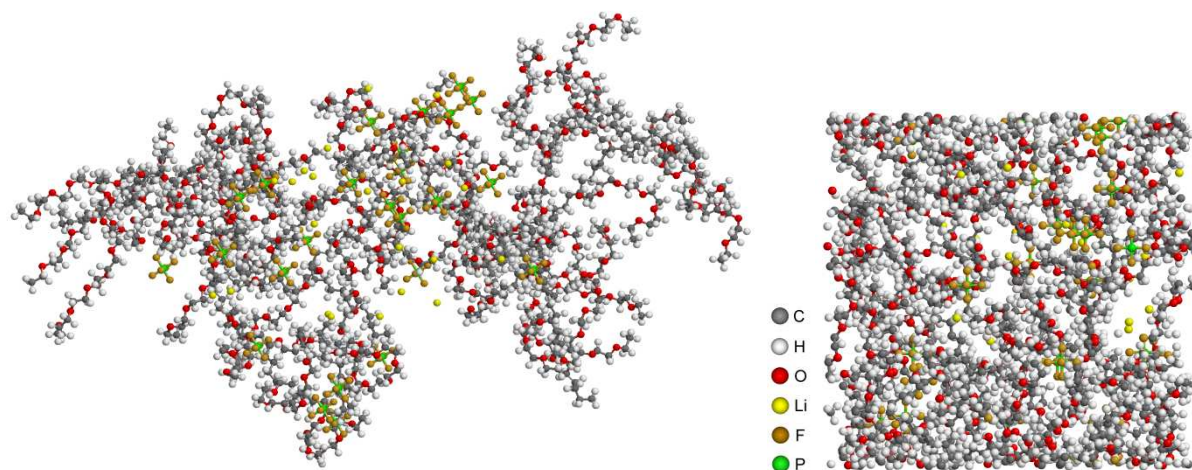
Kõrvalahela pikkuseks on 6 polüetüleenoksiidi monomeeri ning kõrvalahelad on seotud iga kuuenda peahela polüetüleeni süsiniku külge. Sellisel viisil saame etteantud termodünaamilises olekus, kindla morfoloogia, mida on võimalik muuta erinevate polümeeride ruumilise osakaaluga [17]. Kopolümeeri täpsemaks ülesehitamiseks ning kõrvalahelate kineetika jälgimiseks, tähistasime kopolümeeri süsinikud eraldi, kõrvalahelal  $C_{PEO}$ , mille otsas on  $C_{mPEO}$ , peahela süsinikud  $C_{PE}$ , mille otstes on  $C_{mPE}$  ja peahelat ja kõrvalahelaid ühendavad süsinikud  $C_{cPE}$ . Vesinikud nimetati peahelal ja kõrvalahelatel vastavalt  $H_{PE}$  ja  $H_{PEO}$  ning polüetüleenoksiidi hapnik  $O_{PEO}$ .

Uurimaks sellise struktuurilise ülesehitusega kopolümeeride mõju liitiumi liikuvusele, kasutasime simuleerimiseks kolme erineva pikkusega kopolümeere kahel temperatuuril 293 K ja 353 K. Pika peahelaga kopolümeeri süsteemis on molekulaar-dünaamilises simulatsioonirakus, küljepikkusega 40 Å, 30 liitiumi katiooni, 30  $PF_6$  aniooni ning üks kopolümeer, millel on 60 kõrvalahelat. Keskmise pikkusega peahela süsteemis on sama suures simulatsioonirakus 2 kopolümeeri, mõlemal 30 kõrvalahelat, koos 30 liitiumi katiooni ning 30  $PF_6$  aniooniga. Lühikeste kopolümeeridega süsteem koosneb viiest 10 kõrvalahelaga kopolümeerist, 25 liitiumi katioonist ning 25  $PF_6$  anioonist. Seega tuleb kõigis kolmes uuritavas süsteemis, kahe kõrvalahela kohta üks liitiumi kation ning üks  $PF_6$  anioon, ehk hapniku aatomite ja soola anioonide suhteks 12. Pika ahelaga kopolümeeri molekulaarmassiks tuleb 21008 amü, keskmise pikkusega kopolümeeril 10554 amü ja lühikesel 3585 amü.

## 3.2 Simulatsioonide parameetrid

### 3.2.1 Programmid ja simulatsiooni tingimused

Molekulaar-dünaamiliseks simulatsiooniks kasutati programmi *DL\_POLY 2*, mis on arendatud välja W. Smith'i, M. Leslie'i and T. R. Forester'i poolt, Daresbury laboratooriumis [18]. *DL\_POLY 2* arvutab kolme mõõtmelises perioodilises simulatsioonirakus polümeeri aatomite uued kordinaadid, liikumiskiirused ja aatomitele mõjuvad jõud. Alustuseks vajatakse ühe kindla ajahetkega algmudelit, mis ei muutuks koguenergialt ja nurkadelt oluliselt simulatsiooni algstaadiumis. Selliste algmudelite madalama energiaga ahelate konfiguratsiooni genereerimiseks kasutati GNU üldise avaliku litsentsi alla kuuluvat *mcgen* programmi, mille autoriteks on Heiki Kasemägi, Endel Soolo, Alvo Aabloo, ja Josh Thomas [19].



Joonised 3,4: Viis lühikeste peaaahelatega kopolümeeri ja 25  $\text{Li}^+$  ja  $\text{PF}_6^-$  genereeritud ning simulatsiooniboksi paigutatud kujul.

Simulatsiooniboksi paigutatud algmudelit, kõigis kolmes süsteemis, simuleeriti alustuseks 2 ns (NVT) ansambliga, kus osakeste arv  $N$ , ruumala  $V$  ja temperatuur  $T$  hoitakse konstantseks. 2 ns on piisav aeg, et toimuksid vajalikud struktuuri energiatega fluktuatsioonid, kus muutumatu ruumala võiks ära hoida kollapseeerumise. Peale (NVT) järgnes 20 ns simulatsiooni ansambliga (NPT) temperatuuriga 293 K, kus võrreldes eelnevaga lasti ruumala vabaks ning rõhku hoiti barostaadiga, mille ajategur on 0.3 ps, 1 bar juures. Seejärel järgnes veel 20 ns (NPT) temperatuuriga 353 K, mida kontrollis kõigil juhtudel termostaat ajateguriga 0.1 ps. Simuleerimise sammuks on fs, mis tagab vajaliku arvutustäpsuse ja kasutatud valemite võimalikkuse, kuid andmed kirjutatakse välja iga ps järel, mis annab hea ülevaate simulatsiooni boksis toimuvast.

Uuritava polümeeri aatomite osalaengud ja massid [20], mida vajatakse simuleerimiseks ja algmudeli genereerimiseks kõigis kolmes süsteemis, on välja toodud (tabelis 1) koos märkuse all olevate viidetega.

Aatomi tüüp	Mass /amu	Laeng /e		Märkused
C <sub>PE</sub>	12.01070	-0.1620	[21]	PE süsinik
C <sub>cPE</sub>	12.01070	-0.0810	[21]	PE ja PEO siduv süsinik
C <sub>mPE</sub>	12.01070	-0.1620	[21]	PE metüülrühma süsinik
H <sub>PE</sub>	1.00794	0.0810	[21]	PE vesinik
H <sub>mPE</sub>	1.00794	0.0540	[21]	PE metüülrühma vesinik
H <sub>cPE</sub>	1.00794	0.0810	[21]	Siduva süsiniku vesinik
C <sub>PEO</sub>	12.01070	0.1030	[22]	PEO süsinik
C <sub>mPO</sub>	12.01070	0.1032	[22]	PEO metüülrühma süsinik
O <sub>PEO</sub>	15.99940	-0.3480	[22]	PEO hapnik
H <sub>PEO</sub>	1.00794	0.0355	[22]	PEO vesinik
H <sub>mPEO</sub>	1.00794	0.0236	[22]	PEO metüülrühma vesinik
Li	6.94100	1.0000		Liitiumioon
P	30.97380	1.4000	[23]	Fosfor
F	18.99840	-0.4000	[23]	Floor

Tabel 1: Kopolümeeri ning LiPF<sub>6</sub> aatomid, massid ja laengud

### 3.2.2 Aatomite sidemed ja nurgad

Aatomite vahelised sideme- ja nurgapotentsiaalid simulatsioonides, arvutatakse vastavalt järgnevatele valemitele, millele järgneb viide.

$$V_{harm}(r) = \frac{K}{2}(r - r_0)^2 \quad [18] \quad V_{harm}(\theta) = \frac{K}{2}(\theta - \theta_0)^2 \quad [18]$$

Valemities  $K$  on jõukonstant,  $r_0$  sideme pikkus ja  $\theta_0$  aatomite vaheline nurk ning (tabelis 2) ja (tabelis 3) on välja toodud nende väärtused.

$H_{xPE}$   $C_{xPE}$  juures  $x$  tähistab,  $_m$  ja  $c$  ning  $H_{yPEO}$   $C_{yPEO}$  juures  $y$  tähistab,  $_m$  ja  $m$ .

Sideme tüüp	Jõukonstant $K$ $/kcal\ mol^{-1}$	Pikkus $r_0$ $/\text{Å}$	Märkused
$C_{PE}-C_{xPE}$	620.0	1.526	[6]
$C_{xPE}-H_{xPE}$	680.0	1.09	[6]
$C_{cPE}-O_{PEO}$	500.0	1.43	
$C_{PEO}-C_{yPEO}$	505.0	1.54	
$C_{PEO}-O_{PEO}$	500.0	1.43	
$C_{yPEO}-H_{yPEO}$	510.0	1.09	
P-F	400.0	1.635	[23]

Tabel 2: Aatomi sidemete potentsiaaliparameetrid

Nurga tüüp	Jõukonstant $K$ $/kcal\ mol^{-1}\ rad^{-2}$	Nurk $\theta_0$ $/^\circ$	Märkused
$C_{PE}-C_{PE}-C_{xPE}$	80.0	109.50	[6]
$H_{PE}-C_{PE}-H_{PE}$	70.0	109.50	[6]
$H_{PE}-C_{PE}-C_{xPE}$	100.0	109.50	[6]
$H_{cPE}-C_{cPE}-C_{PE}$	100.0	109.50	[6]
$C_{PE}-C_{cPE}-C_{PE}$	80.0	109.50	[6]
$H_{mPE}-C_{mPE}-H_{mPE}$	70.0	109.50	[6]
$H_{mPE}-C_{mPE}-C_{PE}$	100.0	109.50	[6]
$C_{cPE}-O_{PEO}-C_{PEO}$	219.0	112.00	[22]
$O_{PEO}-C_{cPE}-H_{cPE}$	98.0	109.45	
$O_{PEO}-C_{cPE}-C_{PE}$	152.9	110.00	[22]
$O_{PEO}-C_{PEO}-C_{yPEO}$	152.9	110.00	[22]
$C_{PEO}-O_{PEO}-C_{PEO}$	219.1	112.00	[22]
$O_{PEO}-C_{PEO}-H_{PEO}$	98.0	109.45	
$H_{yPEO}-C_{yPEO}-H_{yPEO}$	83.1	109.45	
$H_{PEO}-C_{PEO}-C_{yPEO}$	93.0	109.45	
$H_{mPEO}-C_{mPEO}-C_{PEO}$	93.0	109.45	
F-P-F	200.0	90.00	[23]

Tabel 3: Valentsnurkade potentsiaaliparameetrid

### 3.2.3 Dihedraalnurgad

Dihedraalnurga tüübid ja nende potentsiaalide parameetrid (tabel 4), mida kasutatakse andi ja sylv potentsiaali valemites vastavalt.

Andi potentsiaali valem: 
$$V(\varphi) = K_1 + K_2 \cos(\varphi) + K_3 \sin(\varphi) + K_4 \cos(2\varphi) + K_5 \sin(2\varphi) + K_6 \cos(3\varphi) + K_5 \sin(3\varphi) \quad [24]$$

Sylv potentsiaali valem: 
$$V(\varphi) = \sum_{n=1}^7 K_n (-1)^n \cos^n \varphi \quad [22]$$

Dihedraalnurga tüübid	Potentsiaali tüüp	K <sub>1</sub> K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub> K <sub>4</sub>	K <sub>5</sub> K <sub>6</sub>	K <sub>7</sub>	Märkused
C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>cPE</sub> -O <sub>PEO</sub>	andi	2.565636 0.911991	0.205438 -0.112785	-1.009894 1.100081	0.358764	[24]
C <sub>PE</sub> -C <sub>cPE</sub> -O <sub>PEO</sub> -C <sub>PEO</sub>	sylv	1.238295 1.340394	1.497879 -3.684750	-0.161957 -1.090618	0.852339	[22]
C <sub>cPE</sub> -O <sub>PEO</sub> -C <sub>PEO</sub> -C <sub>PEO</sub>	sylv	1.238295 1.340394	1.497879 -3.684750	-0.161957 -1.090618	0.852339	[22]
C <sub>PEO</sub> -C <sub>PEO</sub> -O <sub>PEO</sub> -C <sub>PEO</sub>	sylv	1.238295 1.340394	1.497879 -3.684750	-0.161957 -1.090618	0.852339	[22]
O <sub>PEO</sub> -C <sub>PEO</sub> -C <sub>PEO</sub> -O <sub>PEO</sub>	sylv	0.528204 3.629221	4.261889 -7.753174	-3.312786 -0.284378	2.943021	[22]
C <sub>PEO</sub> -O <sub>PEO</sub> -C <sub>PEO</sub> -C <sub>mPEO</sub>	sylv	1.238295 1.340394	1.497879 -3.684750	-0.161957 -1.090618	0.852339	[22]

Tabel 4: Dihedraalnurkade potentsiaali parameetrid, kus kõigi konstantide K<sub>1</sub>-K<sub>7</sub> ühikuteks on  $kcal\ mol^{-1}$ .

Aatomite vahelised dihedraalnurgad, mis on esitatud (tabelis 5), arvutatakse koosiinuse potentsiaali valemi järgi.

$$V(\varphi) = 0.156 [1 + \cos(3\varphi)] \quad [18], [6]$$

Dihedraalnurga tüübid		
C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub>	C <sub>cPE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -H <sub>PE</sub>	C <sub>mPE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub>
C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>cPE</sub>	C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>cPE</sub> -H <sub>cPE</sub>	C <sub>mPE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -H <sub>PE</sub>
C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>cPE</sub> -C <sub>PE</sub>	H <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -H <sub>PE</sub>	H <sub>mPE</sub> -C <sub>mPE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub>
C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -H <sub>PE</sub>	H <sub>PE</sub> -C <sub>PE</sub> -C <sub>cPE</sub> -H <sub>cPE</sub>	H <sub>mPE</sub> -C <sub>mPE</sub> -C <sub>PE</sub> -H <sub>PE</sub>
C <sub>PE</sub> -C <sub>cPE</sub> -C <sub>PE</sub> -H <sub>PE</sub>		

Tabel 5: Dihedraalnurga tüübid koosiinuse potentsiaali valemi jaoks.

### 3.2.4 Van der Waalsi jõud

Kaugmõju ehk Van der Waalsi jõud aatomite vahel arvutatakse kindlate valemite järgi.

Polümeeri aatomite puhul, mis on välja toodud (Tabelis 6) jõukonstantidega  $K$ , kasutatakse Buckinghami potentsiaali.

$$V(r) = K_1 \exp\left(-\frac{r}{K_2}\right) - \frac{K_3}{r^6} \quad [18]$$

Aatom	Aatom	$K_1 /$ $kcal\ mol^{-1}$	$K_2 /$ $\text{Å}$	$K_3 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{Å}^6$	Märkused
$C_{xPE}$	Li	31574.0	0.15362	24.4	
$C_{xPE}$	P	858371.4	0.21670	1150.2	
$C_{xPE}$	F	164064.4	0.23295	212.2	
$H_{xPE}$	Li	31463.3	0.15103	4.3	
$H_{xPE}$	P	512948.5	0.19564	204.0	
$H_{xPE}$	F	78494.7	0.20266	37.6	
$C_{PEO}$	$C_{yPEO}$	31615.1	0.30251	647.8	[22]
$C_{yPEO}$	$O_{PEO}$	42931.6	0.2755	352.8	[22]
$C_{yPEO}$	$H_{yPEO}$	15046.7	0.27151	181.5	[22]
$C_{yPEO}$	P	45094.0	0.26681	1227.0	[23]
$C_{yPEO}$	F	45094.0	0.26681	101.0	[23]
$H_{yPEO}$	P	18965.0	0.24254	253.0	[23]
$H_{yPEO}$	F	12300.0	0.24137	45.0	[23]
$O_{PEO}$	$H_{yPEO}$	20432.6	0.2445	98.8	[22]
$H_{PEO}$	$H_{yPEO}$	7161.2	0.2405	50.8	[22]
$O_{PEO}$	P	101480.0	0.23641	967.0	[23]
$O_{PEO}$	F	101480.0	0.23641	206.0	[23]
$C_{mPEO}$	$C_{mPEO}$	31615.1	0.30251	647.8	[22]
$O_{PEO}$	$O_{PEO}$	58298.9	0.24849	192.1	[22]
$H_{mPEO}$	$H_{mPEO}$	7161.2	0.2405	50.8	[22]

Tabel 6: Buckinghami potentsiaali parameetrid

12-6 nimelist potentsiaali kasutatakse (tabelis 7) välja toodud aatomite vaheliste jõudude arvutamiseks.

12-6 potentsiaali valem:

$$V(r) = \frac{K_1}{r^{12}} - \frac{K_2}{r^6} \quad [18]$$



Aatom	Aatom	$K_1 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^{12}$	$K_2 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^6$	Märkused
C <sub>xPE</sub>	C <sub>xPE</sub>	1043080.2	675.6	[6] teisendatud
C <sub>xPE</sub>	H <sub>xPE</sub>	97171.5	126.9	[6] teisendatud
C <sub>xPE</sub>	C <sub>yPEO</sub>	1079430.3	680.3	
C <sub>xPE</sub>	H <sub>yPEO</sub>	123783.6	185.4	
C <sub>xPE</sub>	O <sub>PEO</sub>	449796.1	380.3	
H <sub>xPE</sub>	H <sub>xPE</sub>	7516.1	21.7	[6] teisendatud
H <sub>xPE</sub>	C <sub>yPEO</sub>	91628.8	121.9	
H <sub>xPE</sub>	O <sub>PEO</sub>	38181.5	68.2	
H <sub>xPE</sub>	H <sub>yPEO</sub>	10507.5	33.2	

Tabel 7: 12-6 potentsiaali parameetrid

Dibu potentsiaal: 
$$V(r) = K_1 \exp\left(-\frac{r}{K_2}\right) - \frac{K_3}{r^6} - \frac{K_4}{r^4}$$

Aatom	Aatom	$K_1 /$ $kcal\ mol^{-1}$	$K_2 /$ $\text{\AA}$	$K_3 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^6$	$K_4 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^4$	Märkused
C <sub>yPEO</sub>	Li	8140.0	0.37994	0	473.2	[25]
H <sub>yPEO</sub>	Li	13139.0	0.22852	0	94.1	[25]
O <sub>PEO</sub>	Li	191106.0	0.1751	0	76.9	[25]
Li	Li	44195.0	0.13742	0	9.4	[25]
Li	P	2964.0	0.48781	0	270.0	[23]
P	P	5000000.0	0.2	2350.0	600.0	[23]
P	F	2014881.0	0.2324	500.0	195.0	[23]
F	F	135782.0	0.21997	80.0	31.0	[23]

Tabel 8: Dibu potentsiaali parameetrid

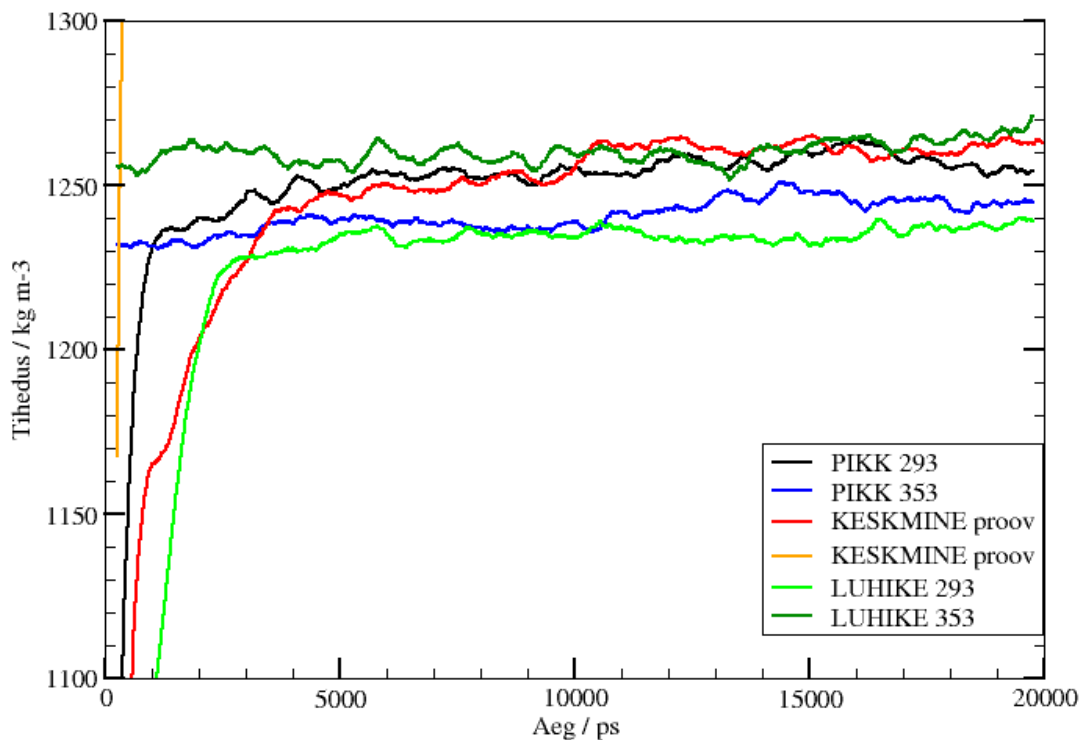
Liitiumi ja floori vahelist Van der Waalsi jõudu arvutatakse valemi di12 alusel, kuhu on parameetrid juba sisestatud.

$$V(r) = \frac{6498.0}{r^{12}} - \frac{100.0}{r^4} \quad [23]$$

## 4. TULEMUSTE ANALÜÜS

### 4.1 Süsteemi tihedus

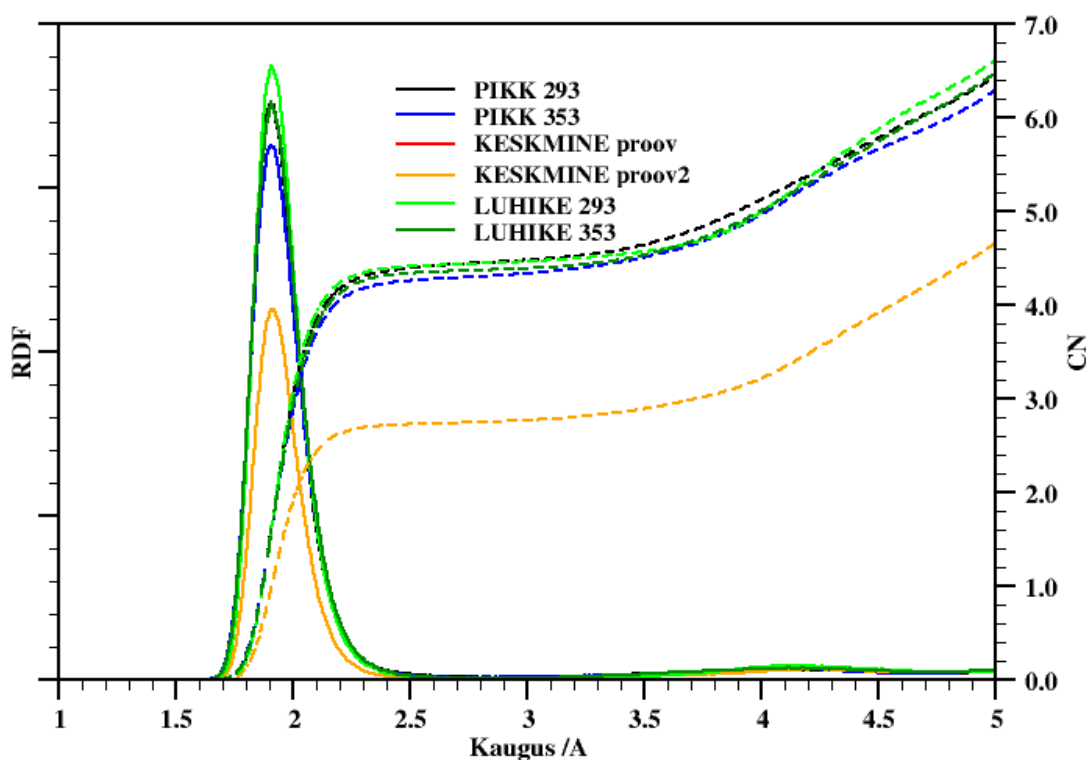
*DL\_POLY 2* poolt väljastatud simulatsiooniraku ruumala muutuse andmete põhjal on tehtud polümeer soola komplekside tiheduste sõltuvused ajast (graafik1). Pikk, keskmine ja lühike tähistavad vastavalt polümeeri pikkust kolmes erinevas simulatsioonisüsteemis. (NPT) simulatsiooni algstaadiumis paari nanosekundi jooksul toimus poksi kokkutõmbumine, et saavutada etteantud rõhk, mille tagajärjel süsteemi tihedus kasvas. Kuna õrgema temperatuuri simulatsioon järgnes madalamale pole ka alguses tiheduse kasvu. Üldiselt võib lugeda kõigi kuue süsteemi ehk uuritava elektrolüüdi tiheduseks  $1250 \text{ kg/m}^3$ . Kirjanduses ilmunud sarnase süsteemi simulatsioonil, kus kasutati  $\text{P}(\text{EO})_{31}$  ja  $\text{PF}_6$  anioone, saadi tiheduseks  $1270 \text{ kg/m}^3$  [10]. Madalam tiheduse tulemus on tingitud kopolümeerides sisalduvast polüetüleenis, mille tihedus jääb alla polüetüleenile.



Graafik 1: Kopolümeeri ja  $\text{LiPF}_6$  süsteemide tiheduste sõltuvused ajast

## 4.2 Koordinatsioon

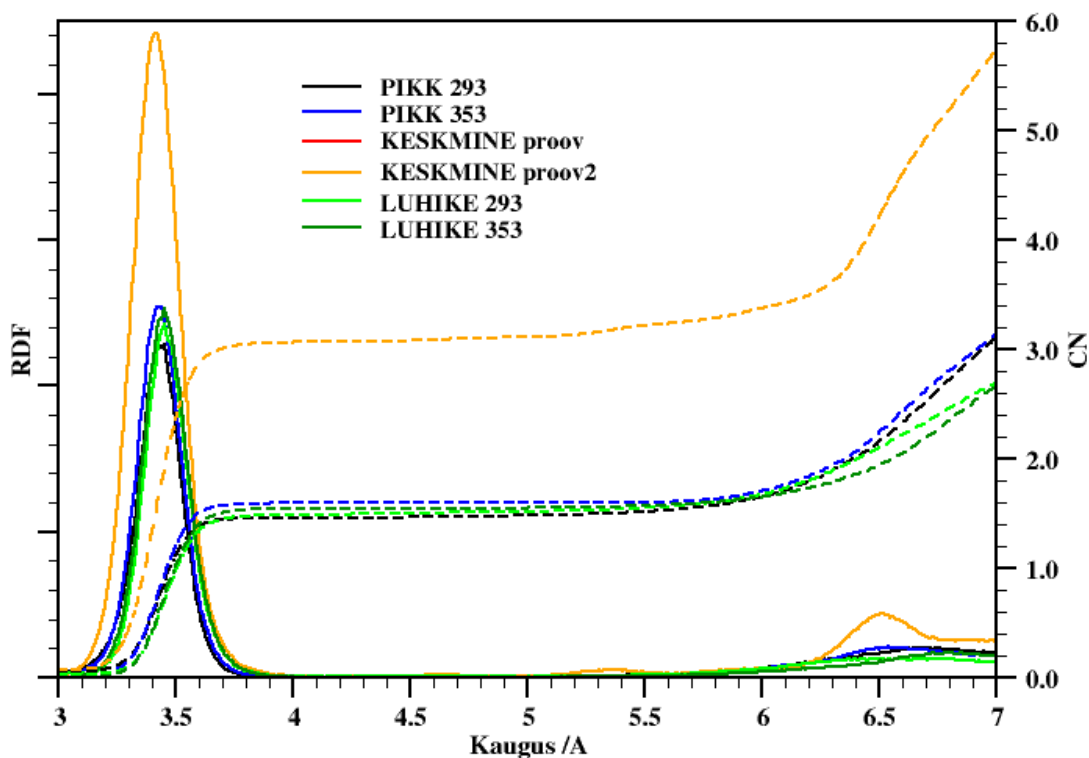
Molekulaardünaamiline simulatsioon annab võimaluse välja arvutada koordinatsiooni arvu (CN) ja radiaaljaotusfunktsiooni (RDF). Koordinatsiooni arv näitab mitme kõrval oleva aatomiga on uuritav aatom koordineeritud ning radiaaljaotusfunktsioon annab ülevaate koordineeritud aatomite vahelistest kaugustest ehk sidemete pikkustest. Mida kitsam on RDF piik, seda vähem kaugused vastavate aatomite vahel fluktureeruvad. Huvipakkuvateks aatompaarideks, tänu vastasmärgilistele laengutele, osutuvad Li-O<sub>PEO</sub> ja Li-P, millede CN ja RDF on süsteemide kaupa välja toodud vastavalt (graafik 2 ja 3), kus värv tähistab ühte süsteemi ning arv süsteemi nimetuse järel kajastab simulatsiooni temperatuuri Kelvinites.



Graafik 2: Li<sup>+</sup> ja O<sub>PEO</sub> radiaaljaotusfunktsioonid pideva ning koordinatsiooni arvud katkendliku joonega.

Graafiku 2 alusel võime lugeda Li<sup>+</sup> ja etüleenihapniku vaheliseks koordinatsiooni arvuks kõikide süsteemide puhul keskmiselt 4.5, mis tähendab, et enamus katioone on koordineeritud korraga kas 4 või 5 erineva etüleenihapnikuga. Piikide asukoha järgi loeme, et kõikide süsteemide puhul on koordineeritud Li<sup>+</sup> ja O<sub>PEO</sub> omavaheline kaugus keskmiselt 1.9 Å. Samade tulemusteni on jõutud ka PEO ja LiClO<sub>4</sub> simuleerimisel, kus arvutades saadi Li<sup>+</sup> ja O<sub>PEO</sub> va-

hekaugusteks  $1.95\text{\AA}$  ja neutron difraktsiooni mõõtmistest nende koordinatsiooni arvuks 4.8 [8].



Graafik 3:  $\text{Li}^+$  ja P radiaaljaotusfunktsioonid pideva ning katkendliku joonega.

Koordineeritud aniooni ja katiooni vaheliseks kauguseks võime kolmanda graafiku piikide asukoha järgi lugeda keskmiselt  $3.5\text{\AA}$ , mis muutub selle ümber väikestes piirides. Koordinatsiooni arvuks tuleb katkendlike joonde horisontaalosa kõrgus 1.5, mistõttu katioonid on kõikides süsteemides enamasti seotud kas ühe või kahe aniooniga. Kui liita koordinatsiooni arvud katiooniga koordineeritud aatomi  $\text{O}_{\text{PEO}}$  ja aniooni vahel, saame väärtuseks 6. Seega tuleb välja, et antud süsteemides käitub  $\text{Li}^+$  kui 6 valentne ioon, olles koguaeg koordineeritud 6 aatomiga kas  $\text{O}_{\text{PEO}}$  või aniooni fosforiga.

### 4.3 Li<sup>+</sup> koordinatsioonide statistika

*DL\_POLY 2* väljastab koordinaatide ajaloo kõigi aatomite kohta simulatsiooni jooksul, millest on hea välja selgitada, kas ja milliste aatomitega on Li<sup>+</sup> simulatsiooni ajal seotud. Simulatsiooniboksist otsiti Li<sup>+</sup> ümbruses aatomeid, mis jäävad 5Å raadiuse sisse. Aatomiteks, millega kation on enamuse simulatsiooni vältel kindlalt koordineeritud, osutusidki ainult kõrvalahelate hapnikud ning soola anioonid PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Kation ja uuritav aatom on koordineeritud, kui nende omavaheline radiaaljaotusfunktsioonist tulenev kaugus, püsib simulatsiooni vältel muutumatu. Järgnevad diagrammid illustreerivad kahel temperatuuril, kolme erineva süsteemi, kohta protsentuaalselt, kui palju simulatsioonirakus olevaid Li<sup>+</sup> on korraga seotud vastava arvu uurimise all olevate aatomitega.

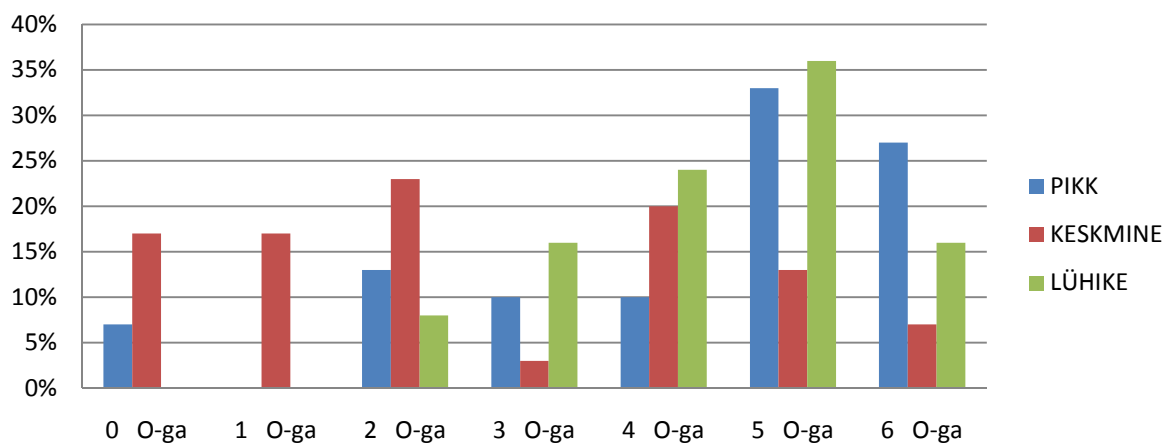


Diagramm 1: Li<sup>+</sup> ja O<sub>PEO</sub> kordineeritus (1.9 Å) temperatuuril 293 K

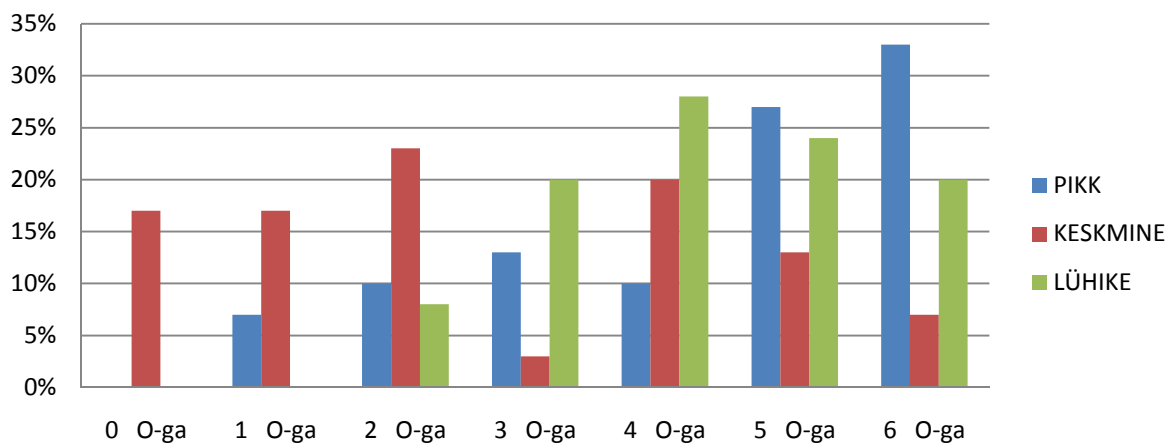


Diagramm 2: Li<sup>+</sup> ja O<sub>PEO</sub> kordineeritus (1.9 Å) temperatuuril 353 K

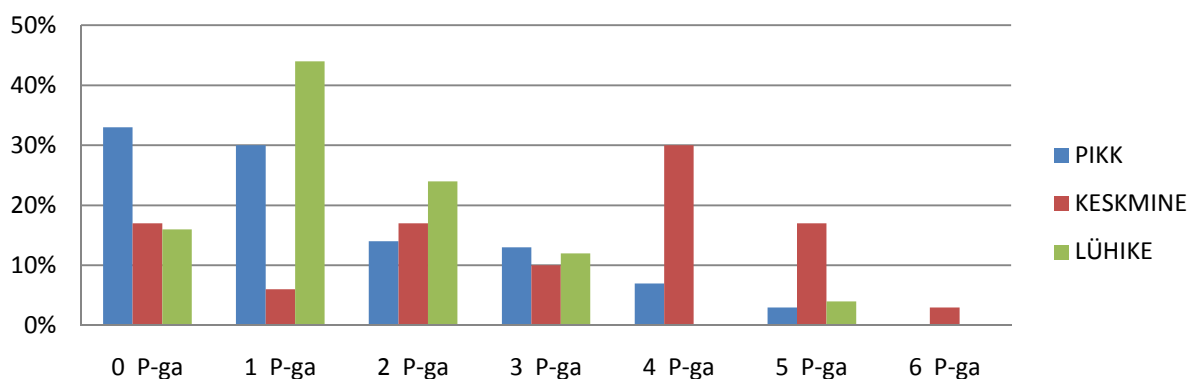


Diagramm 3: Li<sup>+</sup> ja PF<sub>6</sub><sup>-</sup> koordineeritus (3.5 Å) temperatuuril 293 K

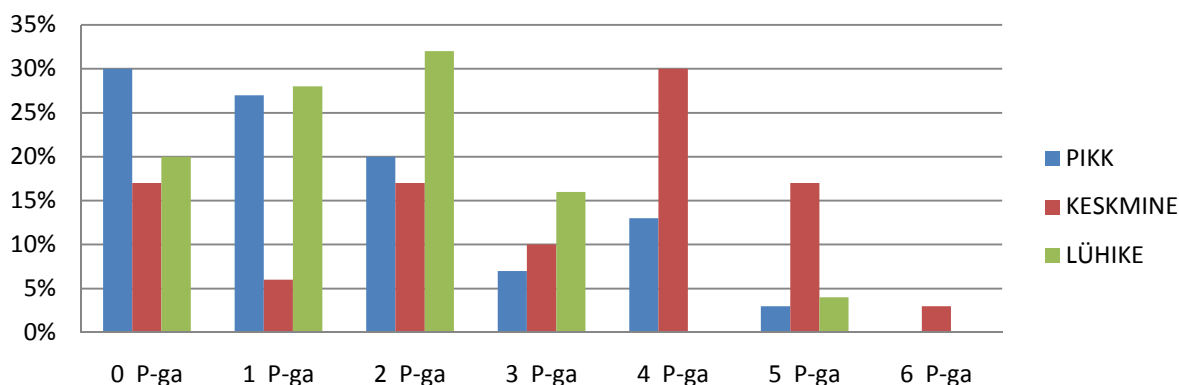
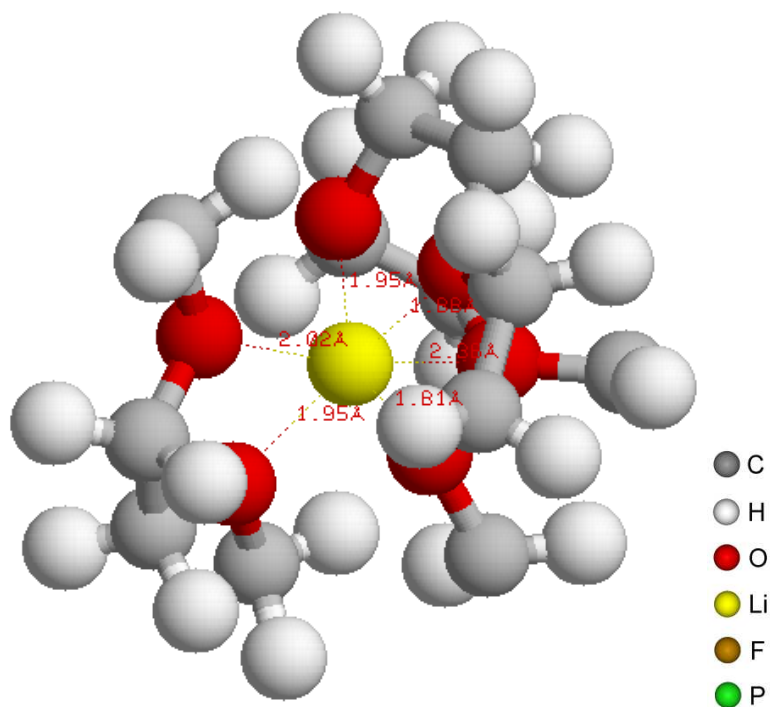


Diagramm 4: Li<sup>+</sup> ja PF<sub>6</sub><sup>-</sup> koordineeritus (3.5 Å) temperatuuril 353 K

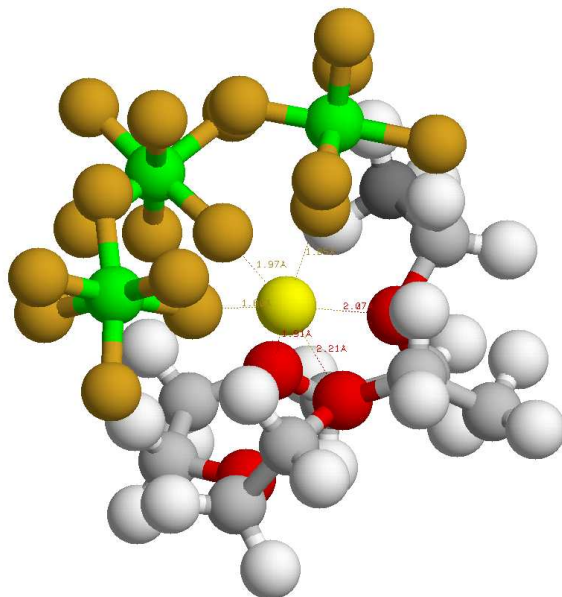
Diagrammid iseloomustavad süsteemide sarnast koordinatsiooni statistika jaotust. Selgub ka statistiliste koordinatsioonide järgi, kui liita süsteemi siseselt katioonide kõik koordineeritused ja jagades summa katioonide arvuga süsteemis, saame tulemuseks kõigil kuuel juhul, et Li<sup>+</sup> on korraga seotud ümardades 6 aatomiga. Ei leitud Li<sup>+</sup>, millel koordinatsiooni arv ületaks 6 ega Li<sup>+</sup>, millel puuduks koordineeritus teiste aatomitega. Eelnevatelt diagrammidelt on näha pikas ja lühikeses süsteemis suurem osa Li<sup>+</sup> koordineeritud korraga 4, 5 või isegi 6 kõrvalahela hapnikuga (joonis5) ning ligikaudu sama suures osas seotud 2, 1 või mitteühegi PF<sub>6</sub>-ga. Kui süsteemis leidis Li<sup>+</sup>, mis ei olnud koordineeritud aniooniga, siis olid need seotud 6 erineva polüetüleeni hapnikuga. Kõrgemal temperatuuril on diagrammidelt näha, et pikkade peaahe-latega kopolümeeride süsteemis on kolmandik Li<sup>+</sup> koordineeritud 6 O<sub>PEO</sub>-ga korraga, ning lühemate kopolümeeride korral eelistatud Li<sup>+</sup> koordineerumine 4 O<sub>PEO</sub> ja 2 aniooniga korraga. Seega lühikeste kopolümeeride korral on elektrolüüdis suurem tõenäosus anioonide ja katioonide klasterdumiseks (joonis6).

Võrreldes süsteeme temperatuuride alusel, võib öelda, et Li<sup>+</sup> on koordineeritud ligikaudu 10 % -lise täpsusega sama moodi. Ehk temperatuuridel 20C<sup>o</sup> ja 80C<sup>o</sup> käitub sellist tüüpi

kopolümeeri elektrolüüt sarnaselt, mis näitab, et elektrolüüdi kõrgematel temperatuuridele iseloomulikke jooni on võimalik tuua ka madalamatele temperatuuridele.



Joonis 5: Lühikese süsteemi simulatsiooniboksist välja lõigatud  $\text{Li}^+$ , mis on koordineeritud kopolümeeri kahe kõrvalahelaga. Kaugused  $\text{Li}^+$  ja  $\text{O}_{\text{PEO}}$  vahel /Å



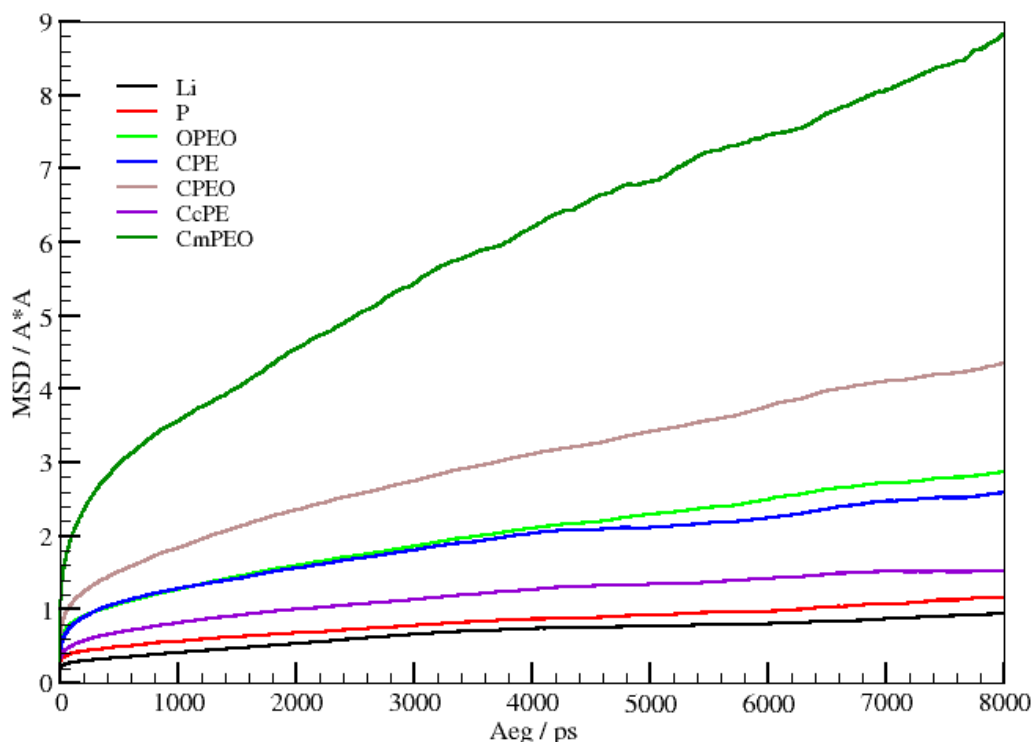
Joonis 6,7: Lühikese süsteemi  $\text{Li}^+$ , mis on koordineeritud 3  $\text{PF}_6$  ja 3  $\text{O}_{\text{PEO}}$ -ga

## 4.4 MSD

MSD (mean squared displacement) oma olemuselt iseloomustab aatomite liikumisi arvestades nii nende võnkumisi kui ka pikemaajalisi edasi triivimisi. MSD arvutatakse üht tüüpi aatomite kohta all toodud valemi järgi.

$$\Delta r^2(t) = |r_i(t + t_0) - r_i(t_0)|^2$$

Valemis kajastub  $r_i(t)$  on  $i$ -nda aatomi asukoht ajahetkel  $t$ , ning üle kõigi aatomite on võetud keskmine, mis on läbi korrutatud ajahetkega  $t_0$  [2]. Joonestades graafiku MSD väärtused ajas, saame sirged, mille tõus on võrdelises seoses uuritavate aatomite liikuvusega. MSD graafikud on tehtud nii aatomite kui ka süsteemide kaupa, et võrrelda erinevate aatomite liikuvusi süsteemi siseselt. Lühikeste peahelatega kopolümeeri ja soola aatomite liikuvuse võrdlus temperatuuril 293 K on toodud (graafikul 4).



Graafik 4: Lühikese süsteemi MSD aatomite kaupa temperatuuril 293 K.

Graafiku andmete põhjal tuleb välja, et iooni on väikse ning kopolümeeri kõrvalahela otsad on suurema liikuvusega, mis on tingitud kõrvalahelates sisalduvatest PEO hapnikutest.  $\text{Li}^+$  vähenenud liikuvus võib olla tingitud kõrvalahelate ümber põimumisest, kuna  $\text{O}_{\text{PEO}}$  moodustab suurema osa interaktsioonidest iooniga. On näha ka, et PEO süsinike liikuvus on suurem kui peahela polüetüleenisüsinikel, mille põhjuseks võib lugeda samuti  $\text{O}_{\text{PEO}}$  sisalduvust. Kui võr-



relda  $O_{PEO}$  ja  $Li^+$  siis esimese liikuvus on suurem, kuna  $O_{PEO}$  on süsteemis 12 korda rohkem kui  $Li^+$ , milledest kolmandik ei ole kordineeritud  $Li^+$ -dega.

Süsteemide võrdluseks on (diagrammil 5) kujutatud kõigi simuleeritud süsteemide ja valitud aatomite difusiooni koefitsiendid, mis on arvatud MSD graafikute tõusudest.

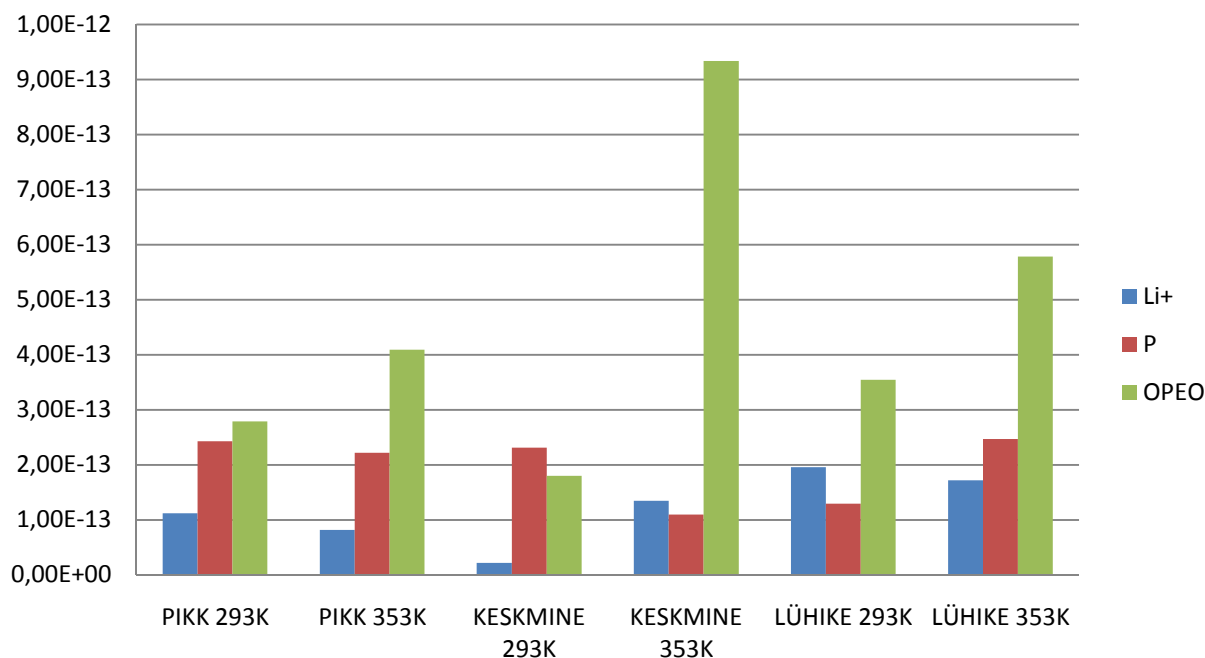


Diagramm 5: Süsteemide kaupa  $Li^+$ , P ja  $O_{PEO}$  difusiooni koefitsiendid  $D / m^2s^{-1}$

On teada, et PEO temperatuuri tõustes kaotab kristallilisust, ka graafikult võib lugeda  $O_{PEO}$  suuremat liikumist temperatuuril  $80C^{\circ}$ . Seevastu võib täheldada, et  $Li^+$  difusiooni koefitsient on kõrgemal temperatuuril langenud, mille põhjuseks oleks kopolümeeri kõrvalahelate hea ja kiire paindumus, et siduda katioone, laskmata neil süsteemis ringi liikuda. Mõlemal temperatuuril võib lühikeste peahelate kopolümeeri süsteemi pidada suurima  $Li^+$  liikuvuse põhjal parimaks. Pikkade kopolümeeride puhul ei saa kõrvalahelad. Temperatuuri tõstmisel on pikas süsteemis  $O_{PEO}$  difusiooni koefitsent väiksema kasvuga kui lühikeses süsteemis, kuna diagrammide 1 ja 2 põhjal pikas süsteemis  $Li$  seotus  $O_{PEO}$ -ga suurenes rohkem kui lühikese süsteemi  $Li$  ja  $O_{PEO}$  seotus temperatuuri tõustes. Seega pikas süsteemis ei ole ahelad nii liikuvad tänu suuremale  $Li^+$  ning  $O_{PEO}$  kordinatsioonile.

## 6. KOKKUVÕTE

## 7. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] M. Grujicic, K. M. Chittajallu, G. Cao, and W. N. Roy, "An atomic level analysis of conductivity and strength in poly(ethylene oxide) sulfonic acid-based solid polymer electrolytes," *Materials Science and Engineering*, **B 117**, 187–197, (2005).
- [2] C. Chen, P. Depa, V. G. Sakai, J. K. Maranas, J. W. Lynn, I. Peral, and J. R. D. Copley, "A comparison of united atom, explicit atom, and coarse-grained simulation models for poly (ethylene oxide)," *The Journal of Chemical Physics*, **124**, 234901, (2006).
- [3] X. Zhang, Z. Li, H. Yang, and C. C. Sun, "Molecular Dynamics Simulations on Crystallization of Polyethylene Copolymer with Precisely Controlled Branching," *Macromolecules*, **37**, 7393-7400, (2004).
- [4] J. W. Halley and Y. Duan, "Role of atomic level simulation in development of batteries," *Journal of Power Sources*, **110**, 383-388, (2002).
- [5] R. C. Agrawal and G. P. Pandey, "Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 223001, (2008).
- [6] E. A. Zubova, N. K. Balabaev, and L. I. Manevitch, "Molecular mechanisms of the chain diffusion between crystalline and amorphous fraction in polyethylene," *Polymer*, **48**, 1802-1813, (2007).
- [7] A. Manuel Stephan, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries," *European Polymer Journal*, **42**, 0021-0042, (2006).
- [8] L. J. A. Siqueira and M. C. C. Ribeiro, "Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide) / LiClO<sub>4</sub>. I. Structural properties," *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 194911, (2005).
- [9] Y. Duan and J. W. Halley, "Mechanisms of lithium transport in amorphous polyethylene oxide," *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 054702, (2005).

- [10] L. T. Costa and M. C. C. Ribeiro, "Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. II. Dynamical properties," *The Journal of Chemical Physics*, **127**, 164901, (2007).
- [11] J. R. Wickham, S. S. York, and N. M. Rocher, "Lithium Environment in Dilute Poly(ethylene oxide)/Lithium Triflate Polymer Electrolyte," *J. Phys. Chem.*, **B 110**, 4538-4541, (2006).
- [12] Y. Liu, Y. Ono, T. Matsumura, A. Hirano, T. Ichikawa, N. Imanishi, and Y. Takeda, "All solid-state Li-ion batteries based on intercalation electrodes and poly(ethylene oxide)-LiX electrolytes," *Res Rep Fac Eng Mie Univ*, **30**, 1-12, (2005).
- [13] O. Borodin and G. D. Smith, "Molecular Dynamics Simulations of Comb-Branched Poly(epoxide ether)-Based Polymer Electrolytes," *Macromolecules*, **40**, 1252-1258, (2007).
- [14] C. Xu, C. Ma, and M. Taya, "Electrolyte for Laminated Polymer Lithium Rechargeable Battery," *Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 692714, (2008).
- [15] V. V. Hoang, "Molecular Dynamics Simulation of Amorphous SiO<sub>2</sub> Nanoparticles," *J. Phys. Chem.*, **B 111**, 12649-12656, (2007).
- [16] G. Yang, W. Hou, Z. Sun, and Q. Yan, "A novel inorganic-organic polymer electrolyte with a high conductivity: insertion of poly(ethylene) oxide into LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in one step," *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 1369-1374, (2005).
- [17] G. Srinivas, W. C. Swope, and J. W. Pitera, "Interfacial Fluctuations of Block Copolymers: A Coarse-Grain Molecular Dynamics Simulation Study," *J. Phys. Chem.*, **B111**, 13734-13742, (2007).
- [18] W. Smith, M. Leslie, and T. R. Forester, *The DL POLY 2 User Manual*. Daresbury Laboratory, England, 2004.

- [19] E. Soolo, J. Karo, H. Kasemägi, M. Kruusamaa, and A. Aabloo, "Application of the Monte Carlo method for creation of initial models of EAP molecules for Molecular Dynamics simulation," *Proceedings of SPIE*, **6168**, 61682A-2, (2006).
- [20] <http://www.webelements.com>.
- [21] J. Pozuelo, F. Mendicuti, and E. Enrique, "Conformation and mobility of polyethylene and trans-polyacetylene chains confined in  $\alpha$ -cyclodextrins channels," *Polymer*, **43**, 523-531, (2002).
- [22] S. Neyertz, D. Brown, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of crystalline poly(ethylene oxide)," *J. Chem. Phys.*, **101**, 10064, (1994).
- [23] O. Borodin, G. D. Smith, and R. L. Jaffe, "Ab Initio Quantum Chemistry and Molecular Dynamics Simulations Studies of LiPF<sub>6</sub>/Poly(ethylene oxide) Interactions," *Journal of Computational Chemistry*, **22**, 641-654, (2001).
- [24] A. Hektor, M. K. Klintonberg, A. Aabloo, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of the effect of a side chain on the dynamics of the amorphous LiPF<sub>6</sub>-PEO system," *J. Mater. Chem*, **13**, 214-218, (2003).
- [25] G. D. Smith, R. L. Jaffe, and H. Partridge, "Quantum Chemistry Study of the Interactions of Li<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, and I<sup>-</sup> Ions with Model Ethers," *J. Phys. Chem.*, **101**, 1705-1715, (1997).
- [26] Z. Tao and P. T. Cummings, "Molecular dynamics simulation of inorganic ions in PEO aqueous solution," *Molecular Simulation*, **33**, 1255-1260, (2007).
- [27] P. G. Bruce, "Energy materials," *Solid State Sciences*, **7**, 1456-1463, (2005).
- [28] L. A. Guilherme, R. S. Borges, E. Mara, S. Moraes, G. G. Silva, M. A. Pimenta, A. Marletta, and R. A. Silva, "Ionic conductivity in polyethylene-b-poly(ethylene oxide)/lithium perchlorate solid polymer electrolytes," *Electrochimica Acta*, **53**, 1503-1511, (2007).

Polüetüleen/polüetüleenoksiid kopolümeeri (PE/PEO) ja LiPF<sub>6</sub> MD  
simuleerimine

Priit Priimägi

## 8. SUMMARY

In our work...