

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

Priit Priimägi

**Polüetüleeni/polüetüleenoksiidi kopolümeeri (PE/PEO) ja
LiPF₆ tahke elektrolüüdi molekulaardünaamiline (MD)
modelleerimine**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Prof. Alvo Aabloo

teadur Heiki Kasemägi

Tartu 2009

SISUKORD

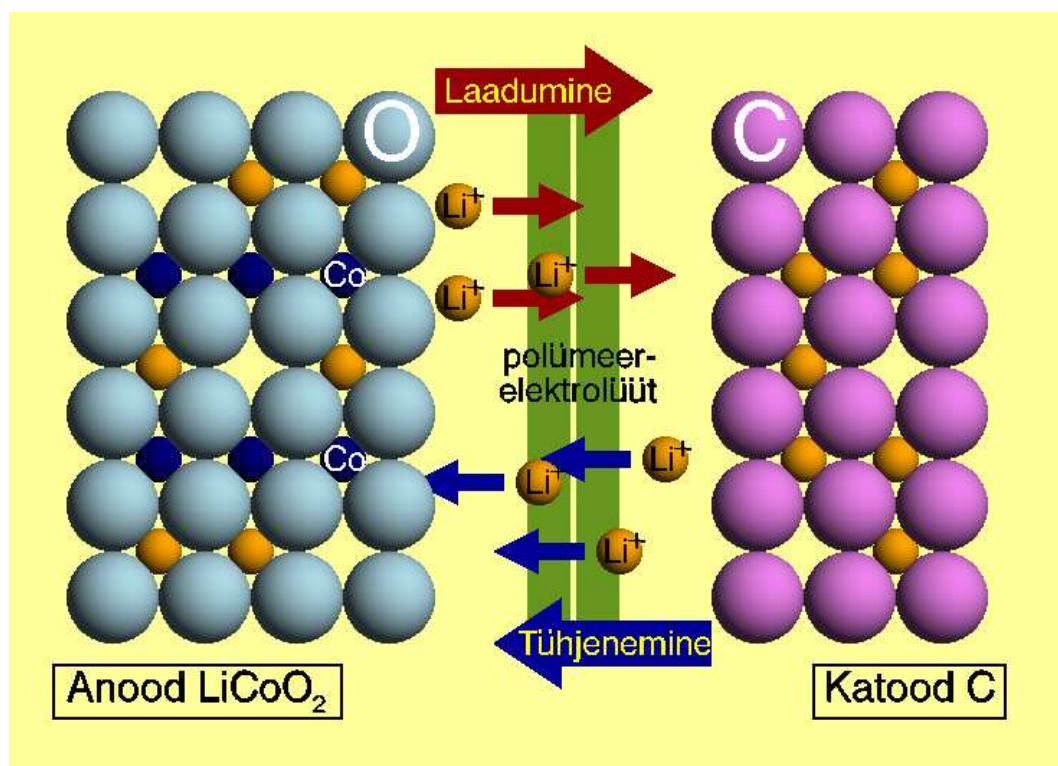
| | |
|---|----|
| SISUKORD..... | 2 |
| 1. SISSEJUHATUS..... | 4 |
| 1.1. Taaslaetavad akud..... | 4 |
| 1.2. Arvutiekspirimendid | 5 |
| 1.3. Töö eesmärk | 5 |
| 2. ÜLEVAADE | 6 |
| 2.1. Polümeersed elektrolüüdid | 6 |
| 2.2. Polümeersete elektrolüütide liigitus | 6 |
| 2.2.1. Kuivad polümeersed elektrolüüdid | 7 |
| 2.2.2. Geelpolümeer elektrolüüdid..... | 7 |
| 2.2.3. Komposiitelektrolüüdid | 7 |
| 2.3. Polüetüleenoksiid (PEO) | 8 |
| 2.4. Polüetüleen (PE) | 9 |
| 3. METOODIKA..... | 11 |
| 3.1. Molekulaardünaamika | 11 |
| 3.2. Analüüsi meetodid..... | 11 |
| 3.2.1. Radiaaljaotusfunktsioon ja koordinaatsiooni arv..... | 11 |
| 3.2.2. Ruutkeskmine nihe..... | 12 |
| 3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel | 12 |
| 3.4. Simulatsioonidetailid | 14 |
| 3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused | 14 |
| 3.5. Jõuväli..... | 16 |
| 3.5.1. Aatomite osalaengud..... | 16 |
| 3.5.2. Sidemepotentsiaalid | 16 |
| 3.5.3. Valentsnurgad | 17 |

| | |
|--|----|
| 3.5.4. Dihedraalnurgad..... | 18 |
| 3.5.5. Van der Waalsi jõud ja elektrostaatika | 19 |
| 4. TULEMUSED JA ANALÜÜS | 22 |
| 4.1. Süsteemi genereerimine ja tasakaalustumine. | 22 |
| 4.2. Aatomite liikuvus | 23 |
| 4.3. Ioonide ja O _{PEO} liikuvused..... | 24 |
| 4.4. Li ⁺ -iooni koordinatsioon anioonidega | 25 |
| 4.5. Li ⁺ -iooni koordinatsioon kõrvalahelaga | 28 |
| 4.6. Li ⁺ -ioonide mobiilsus | 31 |
| 7. KASUTATUD KIRJANDUS | 34 |
| 8. SUMMARY | 37 |

1. SISSEJUHATUS

1.1. Taaslaetavad akud

Energiatarbimisel on üheks peamiseks probleemiks selle salvestamine. Üheks lahenduseks on salvestada energiat taaslaetavates akudes. Aku koosneb anoodist, katoodist ning neid eraldavast positiivseid laenguid kandvast ja elektrone mitte läbilaskvast elektrolüüdist (joonis 1). Akudes kasutatavad elektrolüüdid jagunevad omakorda tahketeks ja vedelikelektrolüütideks. Järjest rohkem energiat soovitakse mahutada järjest väiksemasse ruumalasse, mistõttu peale ruumala suurendamise ei paista vedelikelektrolüütidel põhinevatel akudel enam erilist arenguruumi. Vedelikelektrolüüdiga energiaallika puuduseks on teiste seas töötemperatuuri piiratud vahemik, elektrodide korrosioon ja probleemid hermeetilisusega [1]. Antud probleemide vähendamiseks või elimineerimiseks püütakse vedelikelektrolüüdid asendada sobivate tahketeioonjuhtivate materjalidega. Tahket elektrolüüti sisaldavad liitium-polümeer akud on paljutöötavad jõuallikad, mida kasutatakse juba praegu laialdaselt (olme) elektroonikas [2].



Joonis 1: Liitium-polümeeraku põhimõtteskeem.

Vaatamata tahkete elektrolüütide headele omadustele nagu kõrge elektrokeemiline stabiilsus, madal tuleohtlikkus, nõrk toksilisus, hea kokkusobivus elektrodidega, on probleeme nende madala ioonjuhtivusega toatemperatuuril [3]. Seetõttu aku komponentide materjalide edasi-

arendamiseks ja täiustamiseks tehtud paljud uurimistööd on keskendunud üldiselt kahele põhilisele punktile:

- 1) toatemperatuuril ioonjuhtivuse parandamisele elektrolüüdis.
- 2) uudsete või modifitseeritud elektrootade väljatöötamisele, mis annaks parema kokkuvõtte polümeerse elektrolüüdiga ning suurema erimahtuvuse [2].

Paremate nimetatud omaduste saamiseks vajatakse fundamentaalseid teadmisi ioonjuhtivate, kristalliliste struktuuridega tahkiste kohta erinevatel temperatuuridel ja rõhkudel. Polümeeride kristallstruktuuri ja tema omaduste tundmaõppimisel võib väga edukalt täiendada eksisteerivaid polümeerseid elektrolüüte ja välja töötada uusi [4].

1.2. Arvutiekspereimendid

Uute materjalide väljatöötamine, edasiarendamine ning uurimine baseerudes materjaliteaduslikul eksperimendil on aja- ja ressursikulukas. Materjalide modelleerimine arvutil on täiendavaks meetodiks, mis võimaldab ennustada „teoreetiliste” ideede rakendatavust ja mõju, aegajalt ka ennustada materjalide omadusi, kuid väga tihti aitab see neid omadusi seletada, sest laboratoorsed eksperimendid on kallid ja sageli liiga keerulised võrreldes saadava eelisega. Tänu tormakale arvutusressursside juurdekasvule on avanenud uued, paremad võimalused, et tundma õppida uuritavate materjalide atomaarset ja elektroonset struktuuri [5,6]. Arvutisimulatsioonide abil saab numbriliselt kontrollida, kas katseandmetel põhinev mudel on piisavalt täpne, selgitada eksperimendis ilmnenu omadusi ja näha ette uusi võimalikke efekte, mida saaks eksperimentaalselt kontrollida.

Arvutisimulatsioonides kasutatavad materjalimudelid on alati lihtsustatud ja keskendatud valitud omaduste uurimisele, mistõttu simulatsioonide tulemuste täpsus sõltub algandmetest ja mudelis kasutatavatest algvõrranditest.

1.3. Töö eesmärk

Käesoleva töö eesmärk on modelleerida ja uurida ühe võimaliku, polümeerse materjali ioonjuhtivaid omadusi, selgitamaks välja selle sobivust liitium-polümeeraku tahkeks elektrolüüdiks. Koostatakse arvutimudel tahkest elektrolüüdist, mis sisaldab kahest erinevast polümeerist koosnevat kopolümeeri ja selles lahustunud Liitiumsoola ning uuritakse kopolümeeri peahela pikkuse ja struktuuri mõju Li^+ -ioonide (katioonide) ning anioonide liikuvusele ja lokaalsele struktuurile.

2. ÜLEVAADE

2.1. Polümeersed elektrolüüdid

1990-te aastate lõpust arendatakse akusid, mille elektrolüüt koosneb polümeeris lahustunud Li-sooladest [1]. Sellisteks poolkristalseteks/poolamorfseteks polümeerideks, milles esineb aheldifusioon nii kristallilises kui ka amorfses faasis on näiteks polüetüleen, polüetüleenoksiid jne. [7]. Liitiumsoola kasutamine laengukandjatena on tingitud sellest, et Li^+ -ioonid on ülejäänud ionidega võrreldes mõõtmetelt väike ja laengutiheduselt vastavalt suur. Sobivalt valitud elektrodimaterjalidega on võimalik saavutada kõrge energiatihedus [1]. Sellistel tahketel polümeersetel elektrolüütidel põhinevate lahendusteioonjuhtivus $\sigma \geq 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ toatemperatuuril on ligilähedale vedelikelektrolüütideioonjuhtivusele 10^{-3} Scm^{-1} [1,8]. Seda tüüpi elektrolüüdid on kõrge keemilise stabiilsusega ning laia töötemperatuuri piirkonnaga [1]. Eeliseks on ka kõrge mehaaniline tugevus [1]. Tänapäeval arendatakse eelnimetatud omadustega õhukesi elektrolüüt kilesid, mida oleks võimalik painutada, rullida või voltida, et tõsta kokkupuuete pindala elektrodidega [1]. Just sellistel tehnoloogiatel põhinevaid taaslaetavaid akusid toodetakse suures mahus ja kasutatakse laialdaselt mobiiltelefonides, sülearvutites ning muudes taaslaetavat energiaallikat vajavates (elektroonika)seadmetes [2]. Energiatiheduse parandamisel võiksid need akud olla energiaallikaks ka elektriautodel [1].

2.2. Polümeersete elektrolüütide liigitus

Eelnimetatud kergmetalli ja polümeeri aatomite interaktsioonide kohta võime saada teavet, kui võrrelda omavahel olemasolevaid ning uusi väljatöötatud erinevate struktuuridega polümeeri ja metallisoolade kompleksideioonjuhtivusi. On tehtud jõupingutusi, et amorfse faasi osakaalu tõstmisel elektrolüütis toatemperatuuril suureneks samas ka selleiooniline juhtivus. Sellisteks on kasutada polümeeride vahel ristahelaid, moodustades neist võrke või lisatud elektrolüüti plastifikaatoreid ja nanoosakesi [9]. Seega on välja töötatud väga palju erinevaid polümeeride ja soolade komplekse. Need süsteemid võib jagada kolme klassi, kus kõigil on oma tugevad ja nõrgad küljed.

2.2.1. Kuivad polümeersed elektrolüüdid

Kuivad tahked polümeersed elektrolüüdid ehk tavalised polümeeri ja soola kompleksid. Antud klassi tuntuimad esindajad on suure molekulaarse massiga polüetüleenoksiid (PEO) ja polüpropüleenoksiid (PPO) kompleksis erinevate Liitiumsooladega. [1]. Uurimustöodes on enamasti käsitletud anioonidena ClO_4^- , BF_4^- ning PF_6^- . Viimast kasutatakse ka käesolevas töös. Praktiline elektrolüüdiioonjuhtivuse väärtus $\sigma \geq 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ on PEO-liitiumsoola kompleksides kergesti saavutatav temperatuurivahemikus 70...90 °C. Kõrgel temperatuuril on ka parematioonjuhtivust saavutatud soola madalama kontsentratsiooni korral, kuna liitiumsoola kontsentratsiooni tõstes on täheldatud, et nende liikuvus väheneb [1]. Toatemperatuuril aga käsitletavate elektrolüütideioonjuhtivus ($10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$) praktilisi vajadusi ei rahulda, mistõttu jätkub uute polümeersete struktuuride väljaarendamine, mille üheks võimalikeks suunaks oleks kopolümeeride kasutamine [1].

2.2.2. Geelpolümeer elektrolüüdid

Geelpolümeer-elektrolüüdid või plastifitseeritud polümeerelektrolüüdid on oma olekult vedeliku ja tahkise vahepealsed, omades seega nii tahkistele kui vedelikele iseloomulikke omadusi [8]. Selline duaalne iseloom muudab geelelektrolüüdid unikaalseks ning nende märkimisväärneioonjuhtivuse kasv temperatuuri tõustes, viitab antud juhul amorfse faasi osakaalu tõusule [10].

Polüetüleenoksiidil põhinevatel geelelektrolüütidel on juba toatemperatuuridel iseloomulik väga kõrgeioonjuhtivus (10^{-3} Scm^{-1}), mis küündib vedelikelektrolüütideioonjuhtivuse lähedale. Siiski on miinuseks antud tüüpi polümeeride madalam mehaaniline tugevus, mis takistab suuremõõtmeliste akude tootmist. Probleemi ärahoidmiseks või vähendamiseks, on võimalus lisada komponente, mis võiksid polümeeriahelate vahel moodustada ristsidemeid [1]. Kuna geelelektrolüüdid muudavad ka liitium elektroodide pinnad ebapüsivaks, on nende kasutamine taaslaetavates akudes piiratud [1].

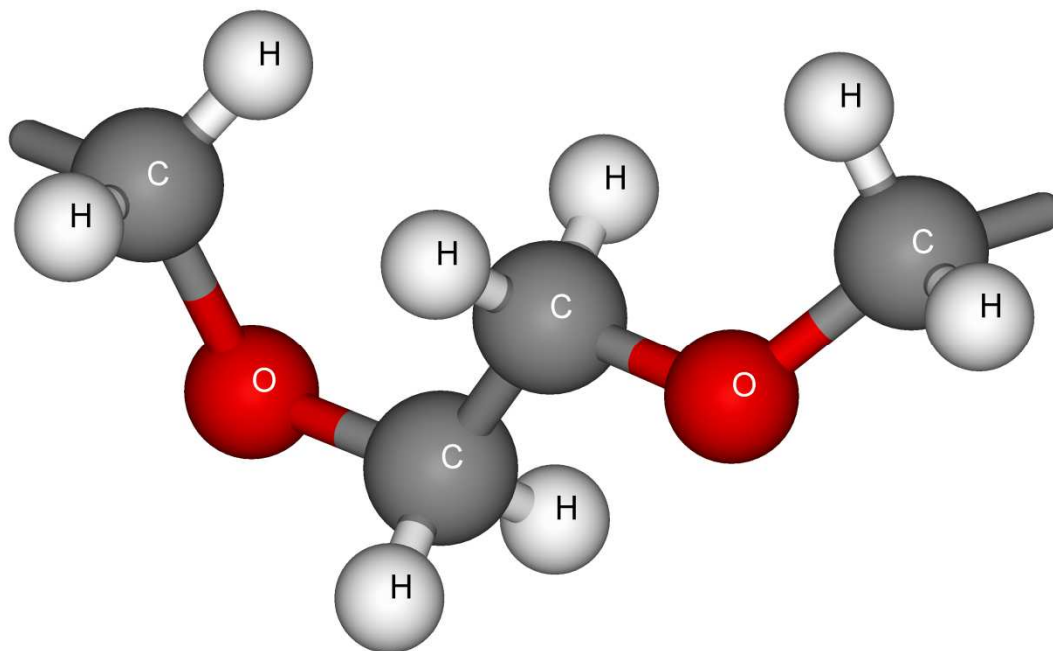
2.2.3. Komposiitelektrolüüdid

Komposiitelektrolüüdid on tahked polümeersed elektrolüütid, milles on hajutatult nano- või mikro osakesed, enamasti inertsest keraamilisest materjalist [9]. Enimkasutatud on SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 jne. Näiteks SiO_2 osakesed võivad olla nii kristallilises kui amorfses faasis, siiski

on vähem tähelepanu pööratud amorfsele faasile ning teadmised selle struktuurist ja omadustest on piiratud [11]. Katseandmete saamine SiO₂ interaktsioonide kohta polümeeri ja liitiumiga aatomtasandil on raskendatud, mõõtmete tõttu ning sellistel puhkudel on suureks abiks molekulaardünaamilised simulatsioonid. Tulemused on näidanud, et komposiitosaakeste polümeersetes süsteemides tõstavad, nanoosakesed liitiumi liikuvust, kuid soolaioonid kaovad lihtsamalt polümeeride sõrestikku ning seetõttu ka elektrolüüdi juhtivus võib väheneda [12]. Põhjuseks on elektrolüütidele, mis sisaldavad anorgaanilisi osakesi, omane madal iooniline juhtivus (10^{-6} Scm^{-1}), kuna mõned neist lisanditest on isegi isolaatorid, ning juhtivus nanokomposiit elektrolüütidel jääb alla vajaliku, et võtta viimaseid kommertsiaalseks kasutuseks [1,12].

2.3. Polüetüleenoksiid (PEO)

Polüetüleenoksiid on enimkasutatud polümeer moodustamaks liitium-polümeer elektrolüüti, koos lihtsate anorgaaniliste sooladega, nagu näiteks leelismetalli halogeeniidid [1,13]. See on tingitud PEO omadusest olla polaarne, mis on hea liitiumi liikuvuse jaoks ning suur molekulaarmass tagamaks mehaanilist stabiilsust [14]. PEO koosneb etüleenoksiidi $-(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2)-$ monomeeridest (joonis 2).



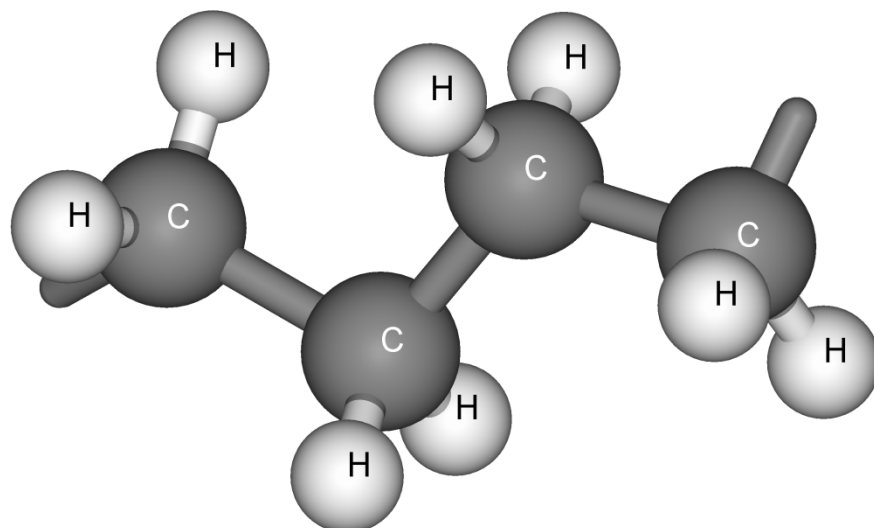
Joonis 2: Kaks järjestikust PEO monomeeri $-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)-$

Enamasti kasutatakse PEO ahelaid, mille pikkused jäävad 10...100 monomeeri vahemikku. Oluline on ka soola ja monomeeride suhe. Suhteliselt kontsentreerituks vahekorraks võib pidada Li:EO 1:8 ning lahjaks vahekorraks Li:EO suhet 1:31 [15].

PEO kasutati ka esimestes tahkete elektrolüütide katsetes, mis näitasid toatemperatuuril suhteliselt madalatioonjuhtivust suurusjärgus $\sigma \approx 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ [8]. PEO-l põhinevaid tahkeid elektrolüüte on uuritud, just PEO madala kristalliseerumistemperatuuri ($T_k \approx -60 \text{ }^\circ\text{C}$) pärast ning tema võimest dissotsieerida metallisooli [1,9]. Täpsemalt võib öelda, et PEO on heterogeenne tavatemperatuuril, koosnedes kristallilistest PEO-soola piirkondadest ning amorfsetest piirkondadest, mis sisaldavad lahustund soolaioone. Seetõttu on loodud mitmeid PEO-soola süsteeme, milledeioonjuhtivus ilmneb peamiselt amorfsetes piirkondades. Kuumutades polümeeri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ lähedale, hakkab oluliselt suurenemaioonjuhtivus ($\sigma \approx 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$), mis on tingitud kristallilise piirkonna sulamisest [9]. Arvatakse, et selline sooli lahustav ja liitiumkatioone koordineeriv omadus tuleneb amorfsele PEO-l tema kindla järjestusega struktuurist ja polaarsetest -O-, -H-, -C-H- gruppidest polümeeri ahelas [1,13]. Liikuvad PEO ahelad keerduvad ümber Li^+ -iooni, hoides neid eraldi anioonidest, lubades samas elektriväljal Li^+ -ioone edasi kanda. Selline käitumine tuleb Li^+ -ioonidest, mis moodustavad sidemeid ahela hapnikuaatomitega, mida täheldati juba esimestes arvutustes ja eksperimentides [14].

2.4. Polüetüleen (PE)

PE on polümeer, mis koosneb etüleenimonomeeridest $-\text{CH}_2-$ (joonis 3). Etüleenimolekul C_2H_4 koosneb kahest kaksiksidemega ühendatud CH_2 -gruppist. PE algab ja lõpeb metüülrühmaga. PE on üks lihtsaima ehitusega poolkristalle, kus kristallilised piirkonnad vahelduvad korrastamata amorfsete faasidega [16]. Eristatakse nn. kõrge tihedusega ($950\text{...}960 \text{ kg/m}^3$) ja madalatihedusega polüetüleen ($910\text{...}940 \text{ kg/m}^3$) [17]. Tänu lineaarsele ja lihtsale ehitusele kasutatakse PE-d laialdaselt polümeeride struktuurides sõrestike ja ühendusahelatena [7].



Joonis 3: Neljast $-(\text{CH}_2)-$ monomeerist koosnev lõik PE ahelat

3. METOODIKA

3.1. Molekulaardünaamika

Üheks materjalide uurimise meetodiks on molekulaardünaamiline (MD) simulatsioon, mis annab võimaluse uurida materjali mikroskoopilis-dünaamilisi omadusi [4]. Oma olemuselt kujutab selline simulatsioon klassikalise N-keha probleemi lahendamist numbrilisel meetodil. MD on arvutisimulatsioonimeetod, mis kasutab klassikalisi Newtoni seadusi aatomite, ioonide ja molekulide vaheliste jõudude arvutamiseks, mis omakorda määravad ära osakeste kiirrendused, millele integreerimisel saadakse järgmisel ajahetkel osakeste uued asukohad [6,18]. MD võimaldab simuleerida süsteeme, mis sisaldavad kuni 10^3 aatomit, mõnel juhtumil isegi kuni 10^6 aatomit ajaskaalas paar nanosekundit kuni sadu nanosekundeid [18].

Eksperimentaalselt mõõdetakse materjali makroskoopilisi omadusi, millest järeldub, et modelleerimine atomaarsel tasemel tuleb ette võtta suurema materjalihulgaga, kui realselt arvutusvõimsuse poolest võimalik. Üks võimalus suurendada virtuaalselt modelleeritavat materjali kogust on kasutada nii-nimetatud perioodilisi ääritingimusi, mille korral simuleeritav ühik propageeritakse vastavalt sümmeetriareeglitele erinevates suundades. Käesolevas töös kasutatakse risttahuka ääritingimusi. Perioodiliste ääritingimuste korral tähendab osakeste väljumisel simulatsioonirakust ühelt tahult nende sisenemist uuesti simulatsiooniraku vastastahult.

3.2. Analüüsi meetodid

3.2.1. Radiaaljaotusfunktsioon ja koordinatsiooniarv

Molekulaardünaamilisest simulatsioonist saadud osakeste trajektooriga arvutatakse radiaaljaotusfunktsioon (RDF) ja koordinatsiooniarv (CN). RDF (Radial Distribution Function) on paarikorrelatsioonifunktsioon, mis kirjeldab, aatomite paiknemist üksteise ümber.

$$RDF(r) = \frac{n(r)}{\rho \cdot 4\pi r dr} \quad (1)$$

$n(r)$ on aatomite keskmine arv sfäärilises kihis paksusega dr kaugusel r , ρ on aatomite keskmine tihedus. RDF väärtus väikestel kaugustel (aatomite raadiuste summa) on null. RDF esimese ja tõenäoliselt kõige suurema piigi asukoht annab koordineeritud aatomite vahelise kauguse. Mida kitsam on RDF maksimumi poollaius, seda vähem kaugused vastavate aatomite vahel fluktuueeruvad [19].

RDF-st arvutatakse koordinatsiooniarv ehk keskmine aatomite arv uuritavast aatomist kauguste r_1 ja r_2 vahemikus [19].

$$CN = \rho \int_{r_1}^{r_2} RDF(r) 4\pi r^2 dr \quad (2)$$

ρ - aine keskmine tihedus.

3.2.2. Ruutkeskmine nihe

MSD (Mean-Square Displacement) on suurus, mis iseloomustab keskmist teepikkust, mille osake süsteemis läbib [20].

$$MSD(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \quad (3)$$

N - osakeste arv; $(r_i(t) - r_i(0))$ - vektor ehk teepikkus, mida üht tüüpi aatom i või aatomite grupp on liikunud ajaintervalli t jooksul. MSD on ajas lineaarselt kasvav. MSD lineaarse osa tõus on seotud osakeste difusioonikoefitsiendiga D [19]. Kolmemõõtmelise süsteemi korral on difusioonikoefitsient arvutav järgmiselt [20].

$$\frac{d}{dt}(MSD(t)) = 6D \quad (4)$$

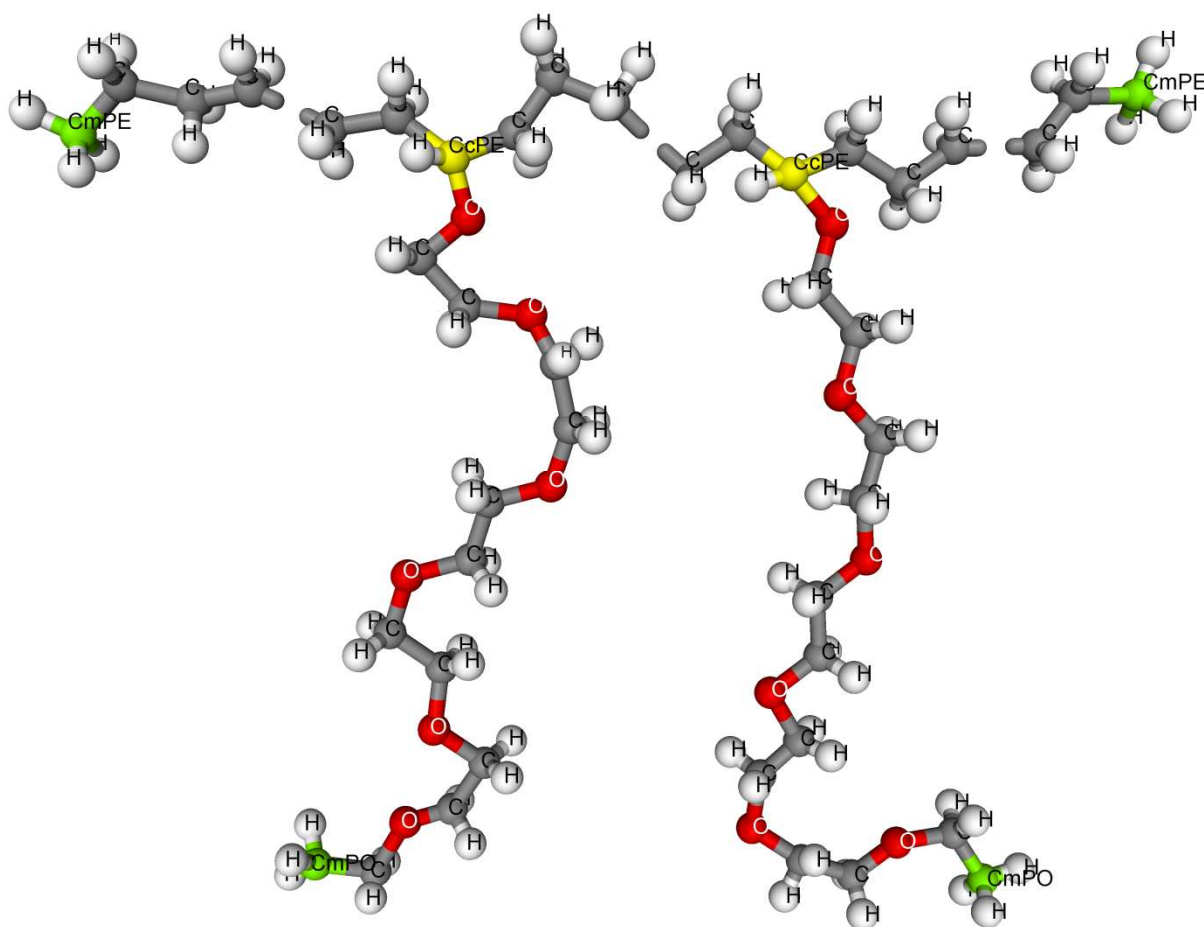
Difusioonikoefitsiendi D ühikuks on $m^2 s^{-1}$ ning valemis (4) kajastuv 6 tuleb kahekordsest dimensioonist.

3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel

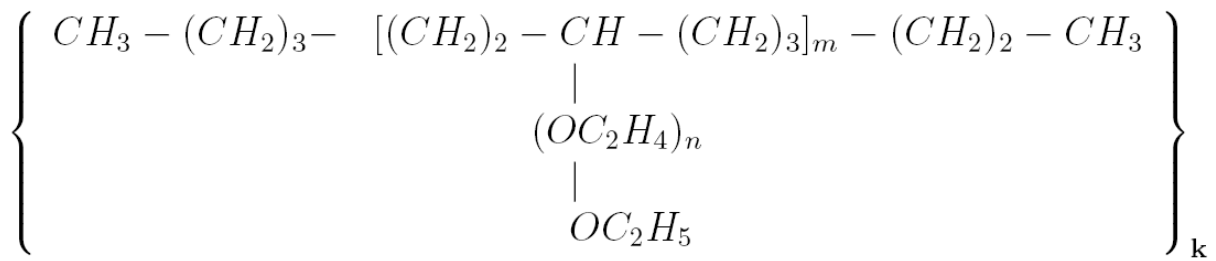
Hetero- ehk kopolümeer on mitmest erinevast monomeerist koosnev polümeer. Kopolümeere saab monomeeride paiknemise järgi ahelas jagada mitmesse klassi: regulaarselt vahelduvad erinevad monomeerid; perioodiliselt vahelduvad lõigud, kus erinevad monomeerid on kindlas järjestuses; erinevate monomeeride juhusliku paigutusega kopolümeerid; plokk-kopolümeerid, kus erinevatest monomeeridest homopolümeerid on omavahel seotud kovalentsete sidemetega. Plokk-kopolümeerid võivad sisaldada ka harusid ehk kõrvalahelaid. Käesolevas töös käsitletav polümeer on oma olemuselt erijuht kõrvalahelatega kopolümeerist, mille korral kõrvalahelad on struktuuriliselt erinevad peaahest (ing. k. graft copolymer).

Konkreetsel juhul koosneb peaahe ühte tüüpi homopolümeerist ja kõrvalahelad teist tüüpi homopolümeerist [21].

Käesolevas töös moodustub peaahe polüetüleenist (PE) ja kõrvalahelad polüetüleenoksiidist (PEO) (joonis 4). Kõrvalahelad kinnituvad kovalentse sidemega iga kuuenda etüleenimonomeeri külge, asendades seal ühe vesiniku etüleenoksiidi hapnikuga. Polüetüleeni peaahe algab ja lõpeb metüülrühmaga. PEO kõrvalahela monomeeri aatomite järjestus on -O-CH₂-CH₂- peaahe poolt vaadatuna. Kõrvalahelad on termineeritud metüülrühmaga. Seotud struktuur on esitatud kokkuvõtlikult joonisel 5.



Joonis 4: Polümeeri struktuur.



Joonis 5: Polümeeri struktuurivalem.

| nimetus | n | m | k | LiPF ₆ | Li:EO | M / amü |
|----------|---|----|---|-------------------|-------|---------|
| PIKK | 5 | 60 | 1 | 30 | 1:12 | 21008 |
| KESKMINE | 5 | 30 | 2 | 30 | 1:12 | 10554 |
| LÜHIKE | 5 | 10 | 5 | 25 | 1:12 | 3585 |

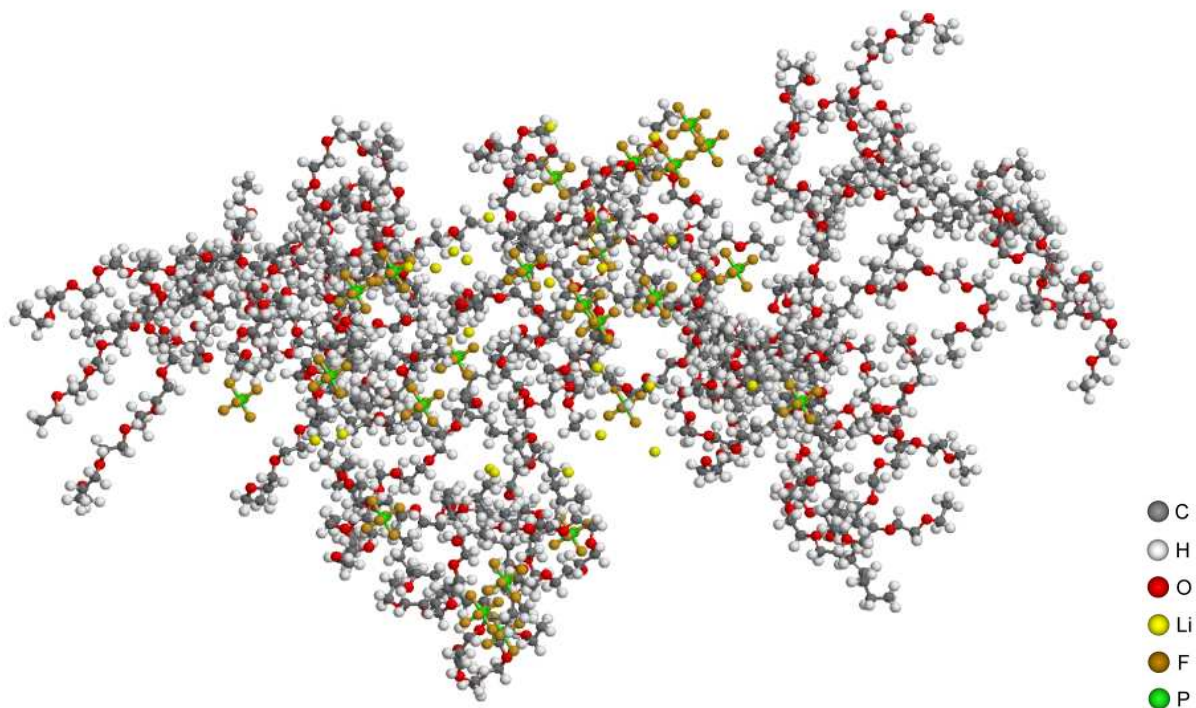
Tabel 1: Modelleeritud süsteemide parameetrid.

Süsteemi koostamiseks genereeriti peaahtel koos kõrvalahelatega Monte Carlo meetodil programmiga *mcgen* [22] 40 Å x 40 Å x 40 Å suurusesse simulatsiooniboksi (joonis 6, 7). Seejärel lisati simulatsiooniboksi juhuslikult Li⁺-ioonid ja PF₆⁻-ioonid. Soola kontsentratsioon valiti selline, et Li⁺-ioonide ja kõrvalahelate hapnike suhe oleks 1:12. Kokku koostati 3 erineva peaahtela pikkusega süsteemi, mis on summeeritu tabelis 1. Kõrvalahela pikkuseks on kõigis kolmes süsteemis 6 etüleenoksiidi monomeeri.

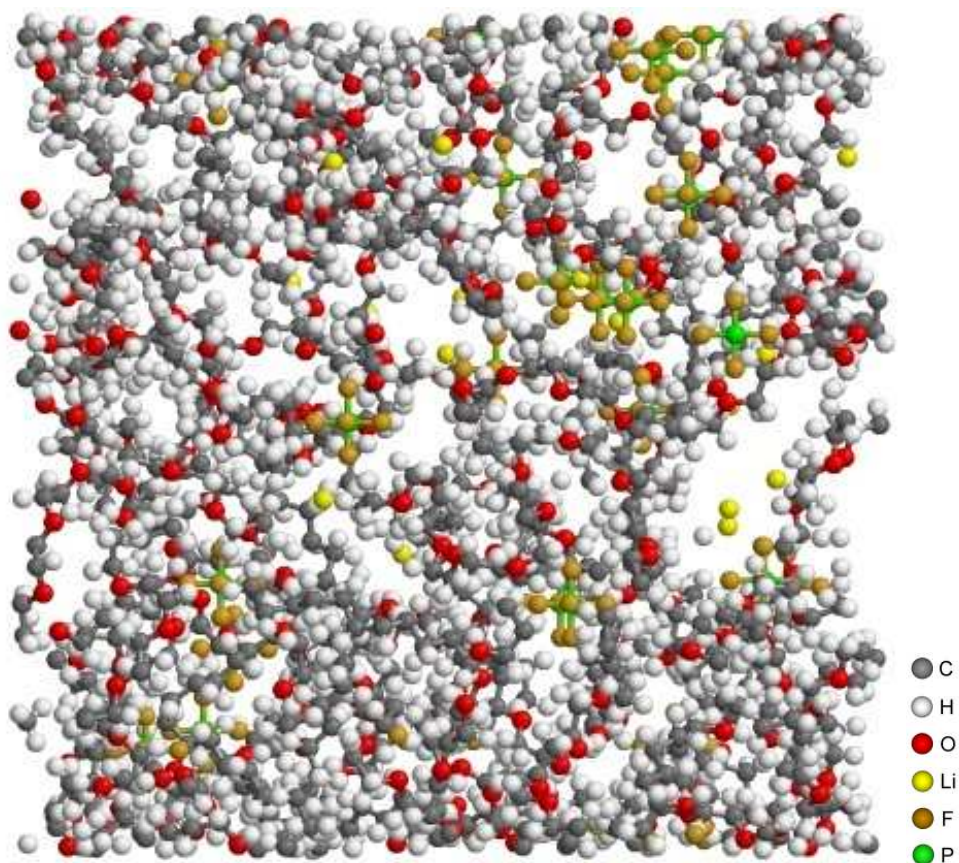
3.4 Simulatsioonidetailid

3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused

MD simulatsioonid teostati programmi *DL_POLY 2* [23]. Simulatsiooni esimeses etapis kasutati NVT-ansamblit, mille korral osakeste arv *N*, ruumala *V* ja temperatuur *T* hoiti konstant-sena. Antud ansambliga simulatsioon kestis 2 nanosekundit 1 femptosekundilise ajasammuga temperatuuril 293 K ja rõhul 1 atm. Termostaadi ajakonstant oli 0.1 ps. Järgmiseks simulatsioonisammuks asendati NVT-ansambel NPT-ansambliga, mille korral hoiti konstantsena osakeste arvu *N*, rõhku *P* ja temperatuuri *T*. Termostaadi ajakonstant oli 0.1 ps ja barostaadi oma 0.3 ps. Temperatuuril 293 K ja rõhul 1 atm toimus simulatsioon 20 ns jooksul ajasammuga 1 femptosekund. Statistiliseks analüüsiks koguti andmeid iga 1000 ajasammu ehk 1 pikosekundi tagant. Seejärel tõsteti temperatuur 353 K-ni ja simuleeriti süsteeme veel 20 ns jooksul, kogudes endise sagedusega andmeid analüüsiks.



Joonis 6: Lühikeste peahelatega süsteem peale ahelate genereerimist ja soolade lisamist.



Joonis 7: Lühikeste peahelatega süsteem perioodilises simulatsioonirakus.

3.5. Jõuväli

Molekulaarse süsteemi konfiguratsiooniline koguenergia avaldub kujul:

$$V = V_{side} + V_{nurk} + V_{dih} + V_{VdW} + V_{coul} \quad (5)$$

V_{side} - keemilise sideme energia; V_{nurk} - nurgasideme energia; V_{dih} - dihedraalnurga energia; V_{VdW} - Van der Walsi vastasmõju energia; V_{coul} - elektrostaatilise vastasmõju energia [23].

3.5.1. Aatomite osalaengud

Tabelis 2 on summeeritud süsteemides kasutatavate aatomite osalaengud ja massid [24].

| Aatomi tüüp | Mass /amü | Laeng /e | Märkused | Viide |
|-------------------|-----------|----------|-----------------------------|-------|
| C _{PE} | 12.01070 | -0.1620 | PE süsinik | [25] |
| C _{cPE} | 12.01070 | -0.0810 | PE-d ja PEO-d siduv süsinik | [25] |
| C _{mPE} | 12.01070 | -0.1620 | PE metüülrühma süsinik | [25] |
| H _{PE} | 1.00794 | 0.0810 | PE vesinik | [25] |
| H _{mPE} | 1.00794 | 0.0540 | PE metüülrühma vesinik | [25] |
| H _{cPE} | 1.00794 | 0.0810 | Siduva süsiniku vesinik | [25] |
| C _{PEO} | 12.01070 | 0.1030 | PEO süsinik | [26] |
| C _{mPEO} | 12.01070 | 0.1032 | PEO metüülrühma süsinik | [26] |
| O _{PEO} | 15.99940 | -0.3480 | PEO hapnik | [26] |
| H _{PEO} | 1.00794 | 0.0355 | PEO vesinik | [26] |
| H _{mPEO} | 1.00794 | 0.0236 | PEO metüülrühma vesinik | [26] |
| Li | 6.94100 | 1.0000 | Liitiumioon | [19] |
| P | 30.97380 | 1.4000 | Fosfor | [27] |
| F | 18.99840 | -0.4000 | Floor | [27] |

Tabel 2: Kasutatud aatomite massid ja laengud.

3.5.2. Sidemepotentsiaalid

Aatomivahelist keemilist sidet kirjeldatakse harmoonilise potentsiaaliga [23].

$$V_{side}(r) = \frac{K}{2}(r - r_0)^2 \quad (6)$$

r - aatomite vaheline kaugus (Å); r_0 - tasakaaluoleku kaugus (Å); K – jõukonstant ($kcal\ mol^{-1}$). Töös kasutatud jõukonstandid ja tasakaaluoleku vastavad sidemete pikkused on summeeritud tabelis 3. Kompaktsuse huvides kasutatakse tabelites järgmist tähistust.

Aatomi nimetus $C_{xPE} = C_{PE}, C_{cPE}, C_{mPE}$

$C_{yPEO} = C_{PEO}, C_{mPEO}$

$H_{xPE} = H_{PE}, H_{cPE}, H_{mPE}$

$H_{yPEO} = H_{PEO}, H_{mPEO}$

| Sideme tüüp | Jõukonstant K $/kcal\ mol^{-1}$ | Pikkus r_0 $/\text{Å}$ | Viide |
|---------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-------|
| $C_{PE}-C_{xPE}$ | 620.0 | 1.526 | [7] |
| $C_{xPE}-H_{xPE}$ | 680.0 | 1.09 | [7] |
| $C_{cPE}-O_{PEO}$ | 500.0 | 1.43 | [28] |
| $C_{PEO}-C_{yPEO}$ | 505.0 | 1.54 | [28] |
| $C_{PEO}-O_{PEO}$ | 500.0 | 1.43 | [28] |
| $C_{yPEO}-H_{yPEO}$ | 510.0 | 1.09 | [28] |
| P-F | 400.0 | 1.635 | [27] |

Tabel 3: Keemiliste sidemete potentsiaaliparameetrid.

3.5.3. Valentsnurgad

Valentsnurga energiat kirjeldab harmooniline potentsiaal [23].

$$V_{nurk}(\theta) = \frac{K}{2}(\theta - \theta_0)^2 \quad (7)$$

K – jõukonstant ($kcal\ mol^{-1}$); θ - valentsnurk (rad); θ_0 – tasakaaluolekule vastav nurk (rad).

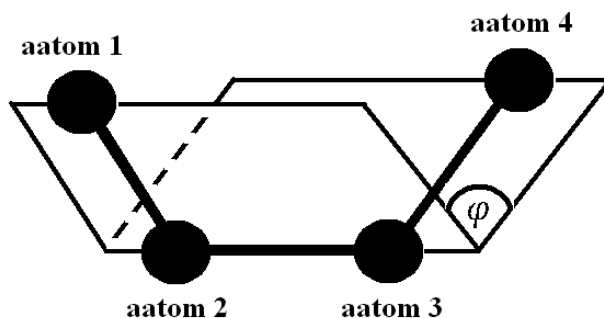
Töös kasutatud jõukonstandid ja tasakaaluolekule vastavad nurgad on summeeritud (tabelis 4).

| Nurga tüüp | Jõukonstant K <i>/kcal mol⁻¹ rad⁻²</i> | Nurk θ_0 <i>/°</i> | Viide |
|---|---|------------------------------|-------|
| C _{PE} -C _{PE} -C _{xPE} | 80.0 | 109.50 | [7] |
| H _{PE} -C _{PE} -H _{PE} | 70.0 | 109.50 | [7] |
| H _{PE} -C _{PE} -C _{xPE} | 100.0 | 109.50 | [7] |
| H _{cPE} -C _{cPE} -C _{PE} | 100.0 | 109.50 | [7] |
| C _{PE} -C _{cPE} -C _{PE} | 80.0 | 109.50 | [7] |
| H _{mPE} -C _{mPE} -H _{mPE} | 70.0 | 109.50 | [7] |
| H _{mPE} -C _{mPE} -C _{PE} | 100.0 | 109.50 | [7] |
| C _{cPE} -O _{PEO} -C _{PEO} | 219.0 | 112.00 | [26] |
| O _{PEO} -C _{cPE} -H _{cPE} | 98.0 | 109.45 | [28] |
| O _{PEO} -C _{cPE} -C _{PE} | 152.9 | 110.00 | [26] |
| O _{PEO} -C _{PEO} -C _{yPEO} | 152.9 | 110.00 | [26] |
| C _{PEO} -O _{PEO} -C _{PEO} | 219.1 | 112.00 | [26] |
| O _{PEO} -C _{PEO} -H _{PEO} | 98.0 | 109.45 | [28] |
| H _{yPEO} -C _{yPEO} -O _{PEO} -H _{yPEO} | 83.1 | 109.45 | [28] |
| H _{PEO} -C _{PEO} -C _{yPEO} | 93.0 | 109.45 | [28] |
| H _{mPEO} -C _{mPEO} -C _{PEO} | 93.0 | 109.45 | [28] |
| F-P-F | 200.0 | 90.00 | [27] |

Tabel 4: Valentsnurkade potentsiaaliparameetrid.

3.5.4. Dihedraalnurgad

Dihedraalnurk on nurk kahe tasandivahel (joonis 8), kus ühe tasandi määravad aatom 1, aatom 2 ja aatom 3 ning teise tasandi aatom 2, aatom 3 ja aatom 4, nelja järjestikuse aatomi korral [29].



Joonis 8: 4 aatomi vaheline dihedraalnurk φ .

Käesolevas töös kirjeldab torsioonenergiast tulenevaid interaktsioone järgmised avaldised:

$$V_{dih}(\varphi) = K_1 + K_2 \cos(\varphi) + K_3 \sin(\varphi) + K_4 \cos(2\varphi) + K_5 \sin(2\varphi) + K_6 \cos(3\varphi) + K_7 \sin(3\varphi) \quad (8)$$

$$V_{dih}(\varphi) = \sum_{n=1}^7 K_n (-1)^n \cos^n \varphi \quad (9)$$

$$V_{dih}(\varphi) = 0.156 [1 + \cos(3\varphi)] \quad (10)$$

K – jõukonstant ($kcal\ mol^{-1}$); φ - valentsnurk (rad).

Valemite (8, 9) järgi arvatud dihedraalnurkade potentsiaali parameetrid on tabelis 5. Kõigi teiste dihedraalnurkade potentsiaalsed nurgad arvutatakse valemi 10 järgi [23].

| Dihedraalnurga tüübid | Valem | K_1 K_2 | K_3 K_4 | K_5 K_6 | K_7 | Viide |
|------------------------------------|-------|----------------------|-----------------------|------------------------|----------|-------|
| $C_{PE}-C_{PE}-C_{cPE}-O_{PEO}$ | 8 | 2.565636 0.911991 | 0.205438 -0.112785 | -1.009894 1.100081 | 0.358764 | [30] |
| $C_{PE}-C_{cPE}-O_{PEO}-C_{PEO}$ | 9 | 1.238295 1.340394 | 1.497879 -3.684750 | -0.161957 -1.090618 | 0.852339 | [26] |
| $C_{cPE}-O_{PEO}-C_{PEO}-C_{PEO}$ | 9 | 1.238295 1.340394 | 1.497879 -3.684750 | -0.161957 -1.090618 | 0.852339 | [26] |
| $C_{PEO}-C_{PEO}-O_{PEO}-C_{PEO}$ | 9 | 1.238295 1.340394 | 1.497879 -3.684750 | -0.161957 -1.090618 | 0.852339 | [26] |
| $O_{PEO}-C_{PEO}-C_{PEO}-O_{PEO}$ | 9 | 0.528204 3.629221 | 4.261889 -7.753174 | -3.312786 -0.284378 | 2.943021 | [26] |
| $C_{PEO}-O_{PEO}-C_{PEO}-C_{mPEO}$ | 9 | 1.238295 1.340394 | 1.497879 -3.684750 | -0.161957 -1.090618 | 0.852339 | [26] |

Tabel 5: Dihedraalnurkade potentsiaaliparameetrid.

3.5.5. Van der Waalsi jõud ja elektrostaatika

Van der Waalsi ja elektrostaatilised vastasmõju potentsiaalne energia arvutatakse aatomite vahel, mis pole omavahel seotud ei keemilise, valentsnurga ega dihedraalsidemega. Töös arvutatakse van der Waalsi potentsiaalid järgmiste avaldiste järgi [23].

$$V_{VdW}(r) = K_1 \exp\left(-\frac{r}{K_2}\right) - \frac{K_3}{r^6} \quad (11)$$

$$V_{VdW}(r) = \frac{K_4}{r^{12}} - \frac{K_5}{r^6} \quad (12)$$

$$V_{VdW}(r) = K_6 \exp\left(-\frac{r}{K_7}\right) - \frac{K_8}{r^6} - \frac{K_9}{r^4} \quad (13)$$

$$V_{VdW}(r) = \frac{6498.0}{r^{12}} - \frac{100.0}{r^4} \quad (14)$$

K_i – jõukonstandid, mis on summeeritud tabelites 6-8; r – aatomite vaheline kaugus (Å).

Elektrostaatilist vastasmõju potentsiaalne energia avaldub valemiga:

$$V_{coul}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (15)$$

q_i - interaktsioonis osalevate aatomite osalaengud, r – kahe aatomi vahemaa, ϵ_0 – absoluutne dielektriline läbitavus $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$.

Liitiumi ja fluoori vahelist Van der Waalsi potentsiaali arvutatakse avaldise (14) alusel.

| Aatom | Aatom | $K_1 /$ $kcal \text{ mol}^{-1}$ | $K_2 /$ Å | $K_3 /$ $kcal \text{ mol}^{-1} \text{Å}^6$ | Viide |
|-------------------|-------------------|------------------------------------|-----------------------|---|-------|
| C _{xPE} | Li | 31574.0 | 0.15362 | 24.4 | [27] |
| C _{xPE} | P | 858371.4 | 0.21670 | 1150.2 | [27] |
| C _{xPE} | F | 164064.4 | 0.23295 | 212.2 | [27] |
| H _{xPE} | Li | 31463.3 | 0.15103 | 4.3 | [27] |
| H _{xPE} | P | 512948.5 | 0.19564 | 204.0 | [27] |
| H _{xPE} | F | 78494.7 | 0.20266 | 37.6 | [27] |
| C _{PEO} | C _{yPEO} | 31615.1 | 0.30251 | 647.8 | [26] |
| C _{yPEO} | O _{PEO} | 42931.6 | 0.2755 | 352.8 | [26] |
| C _{yPEO} | H _{yPEO} | 15046.7 | 0.27151 | 181.5 | [26] |
| C _{yPEO} | P | 45094.0 | 0.26681 | 1227.0 | [27] |
| C _{yPEO} | F | 45094.0 | 0.26681 | 101.0 | [27] |
| H _{yPEO} | P | 18965.0 | 0.24254 | 253.0 | [27] |
| H _{yPEO} | F | 12300.0 | 0.24137 | 45.0 | [27] |
| O _{PEO} | H _{yPEO} | 20432.6 | 0.2445 | 98.8 | [26] |
| H _{PEO} | H _{yPEO} | 7161.2 | 0.2405 | 50.8 | [26] |
| O _{PEO} | P | 101480.0 | 0.23641 | 967.0 | [27] |
| O _{PEO} | F | 101480.0 | 0.23641 | 206.0 | [27] |
| C _{mPEO} | C _{mPEO} | 31615.1 | 0.30251 | 647.8 | [26] |
| O _{PEO} | O _{PEO} | 58298.9 | 0.24849 | 192.1 | [26] |
| H _{mPEO} | H _{mPEO} | 7161.2 | 0.2405 | 50.8 | [26] |

Tabel 6: Potentsiaaliparameetrid avaldise (11) jaoks.

| Aatom | Aatom | $K_4 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^{12}$ | $K_5 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^6$ | Viide |
|-----------|------------|--|---|-------|
| C_{xPE} | C_{xPE} | 1043080.2 | 675.6 | [7] |
| C_{xPE} | H_{xPE} | 97171.5 | 126.9 | [7] |
| C_{xPE} | C_{yPEO} | 1079430.3 | 680.3 | [26] |
| C_{xPE} | H_{yPEO} | 123783.6 | 185.4 | [26] |
| C_{xPE} | O_{PEO} | 449796.1 | 380.3 | [26] |
| H_{xPE} | H_{xPE} | 7516.1 | 21.7 | [7] |
| H_{xPE} | C_{yPEO} | 91628.8 | 121.9 | [26] |
| H_{xPE} | O_{PEO} | 38181.5 | 68.2 | [26] |
| H_{xPE} | H_{yPEO} | 10507.5 | 33.2 | [26] |

Tabel 7: Potentsiaaliparameetrid avaldise (12) jaoks.

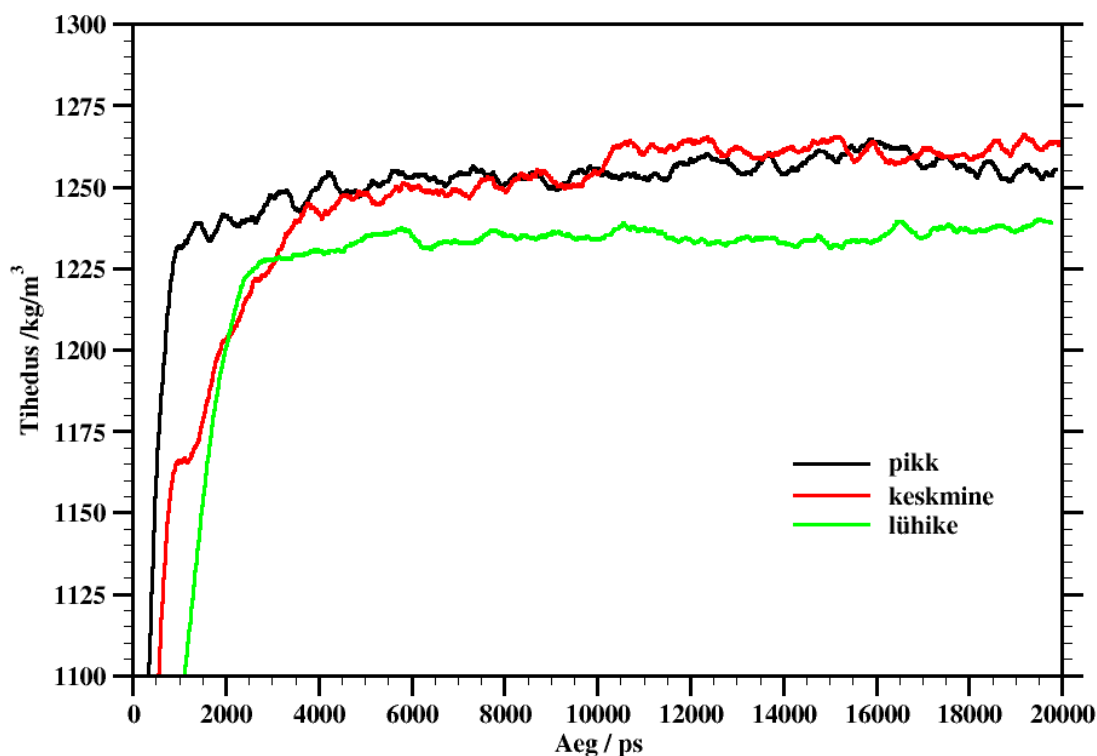
| Aatom | Aatom | $K_6 /$ $kcal\ mol^{-1}$ | $K_7 /$ \AA | $K_8 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^6$ | $K_9 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^4$ | Viide |
|------------|-------|-----------------------------|-------------------------|---|---|-------|
| C_{yPEO} | Li | 8140.0 | 0.37994 | 0 | 473.2 | [31] |
| H_{yPEO} | Li | 13139.0 | 0.22852 | 0 | 94.1 | [31] |
| O_{PEO} | Li | 191106.0 | 0.1751 | 0 | 76.9 | [31] |
| Li | Li | 44195.0 | 0.13742 | 0 | 9.4 | [31] |
| Li | P | 2964.0 | 0.48781 | 0 | 270.0 | [27] |
| P | P | 5000000.0 | 0.2 | 2350.0 | 600.0 | [27] |
| P | F | 2014881.0 | 0.2324 | 500.0 | 195.0 | [27] |
| F | F | 135782.0 | 0.21997 | 80.0 | 31.0 | [27] |

Tabel 8: Potentsiaaliparameetrid avaldise (13) jaoks.

4. TULEMUSED JA ANALÜÜS

4.1. Süsteemi genereerimine ja tasakaalustumine.

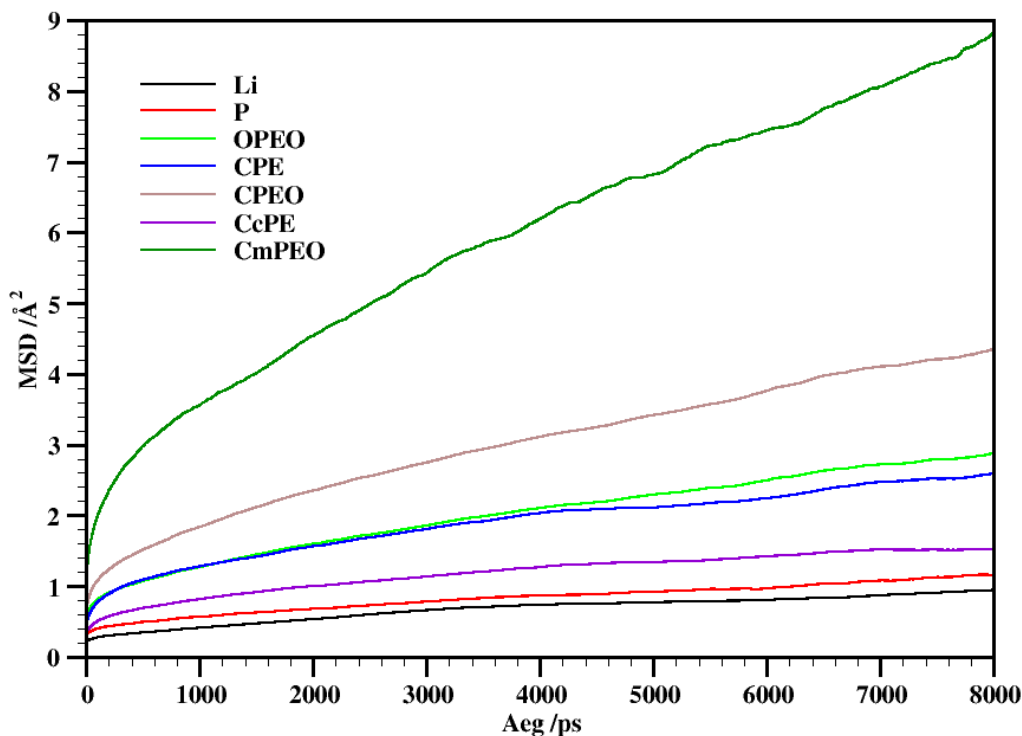
Nagu juba eelnevalt mainitud lisati relakseerunud PE/PEO-d sisaldanud 40x40x40 Å boksi juhuslikult valitud kohtadesse vajalik arv Li^+ -ioone ja PF_6^- -ioone. Et PE/PEO tihedus selles boksis ei vastanud ilmselgelt aine reaalsele tihedusele, siis toimus pärast soolade lisamist NPT käigus boksi lineaarmõõtmete vähenemine ehk aine tiheduse kasvamine (jooniselt 9). Tihedus saavutas realistliku väärtuse keskmiselt 5 ns peale NPT algust ja jäi kuni simulatsiooni lõpuni suhteliselt stabiilseks kõige kolme süsteemi korral. Lühikese süsteemi väiksem tihedus võib olla tingitud sellest, et süsteemis on anioonide ja kationide absoluutarv mõlemal korral 5 võrra väiksem kui teistes süsteemides. Samas on säilitatud Li:EO suhe 1:12. Üldiselt on kõigi süsteemide ehk uuritava elektrolüüdi tihedus vahemikus 1250-1270 kg/m^3 . Analoogete PEO-l põhineva $\text{P}(\text{EO})_{30}$ - PF_6^- simulatsioonil saadi tiheduseks 1270 kg/m^3 [15]. Käesolevate simuleeritud süsteemide madalam tihedus võib olla tingitud kopolümeeris sisalduvast polüetüleenist, mille tihedus 950-960 kg/m^3 [17] on väiksem polüetüleenoksiidi tihedusest 1130 kg/m^3 [32].



Joonis 9: Süsteemide tiheduste ajaline sõltuvus temperatuuril 293 K.

4.2. Aatomite liikuvus

MSD põhjal aatomite liikuvuste analüüsil 293 K juures (joonis 10) ilmneb, et kõige suurema liikuvusega on kõrvalahelate otsad ja kõige väiksema liikuvusega on Li^+ -ioonid.



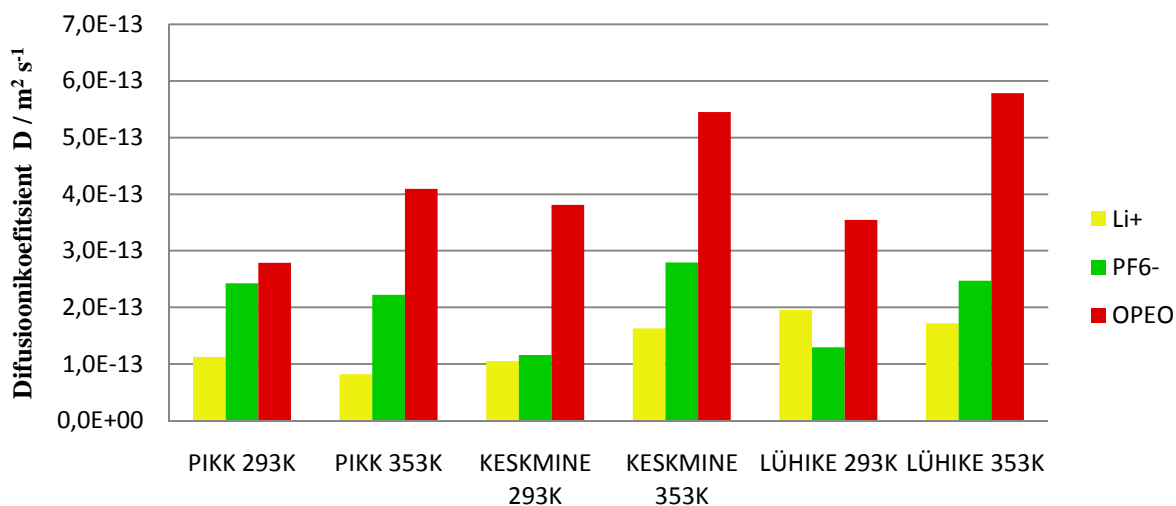
Joonis 10: Lühikese süsteemi MSD / Å^2 aatomite kaupa temperatuuril 293 K.

Siin tuleb vahet teha ionide liikuvusel ja ahela "liikuvusel". Kuigi arvutused on tehtud sama algoritmi järgi, on ionide puhul tegemist vaba liikumisega ruumis, kusjuures vastasmõju teiste aatomite-ioonidega toimub elektrostaatikast ja Van der Waalsi jõudude kaudu. Polümeeri ahelas olevad aatomid on aga seotud üksteistega kovalentse(te) sideme(te)ga ning seepärast on nende triiv ruumis üsnagi piiratud. Ahelaotste kõige suuremat liikuvust seletab asjaolu, et neil puudub teisel poolel seotud aatomid, võimaldades nii ahela otstel ruumis vabamalt liikuda võrreldes jäänud ahelaga. Kõrvalahela liikuvus O_{PEO} ja peahela liikuvus süsinike esindatuses on praktiliselt ühesugune. Eraldi on vaadeldud süsinike liikuvust, mille külge kinnituvad kõrvalahelad. Ilmneb, et nende liikuvus on ca. 73% peahela süsinike liikuvusest, mis viitab sellele, et kolm kovalentset sidet pidurdavad veidi selliste süsinike liikuvust. Li^+ -ioonid

ja aniooni liikuvus on süsteemis kõige väiksem, kusjuures aniooni liikuvus ületab Li^+ -iooni liikuvuse. Põhjuseks on see, et Li^+ -ioon liigub süsteemis paaris või klastrites koos aniooniga ja/või pikki PEO ahelat. Anioonidel puudub kordinatsioon ahelatega, sestap liiguvad nad ruumis vabalt ringi, kuid nad võivad moodustada Li^+ -ioonidega paare või suuremaid agregaatte ja vähendades nii efektiivset Li^+ -iooni liikuvust. Antud liikuvuste järjekord on omane kõigile süsteemidele mõlemal temperatuuril.

4.3. Ioonide ja O_{PEO} liikuvused

Kui võrrelda Li^+ -ioonide difusioonikoefitsiente erinevates süsteemides ja erinevatel temperatuuridel (joonis 11), siis ilmneb, et kõrgem temperatuur suurendab Li^+ -ioonide difusioonikoefitsienti ilmselgelt keskmise süsteemi korral väärtusest $1.1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ väärtuseni $1.6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.



Joonis 11: Süsteemide kaupa Li^+ -ioonide, PF_6^- ja O_{PEO} difusioonikoefitsient $D / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$

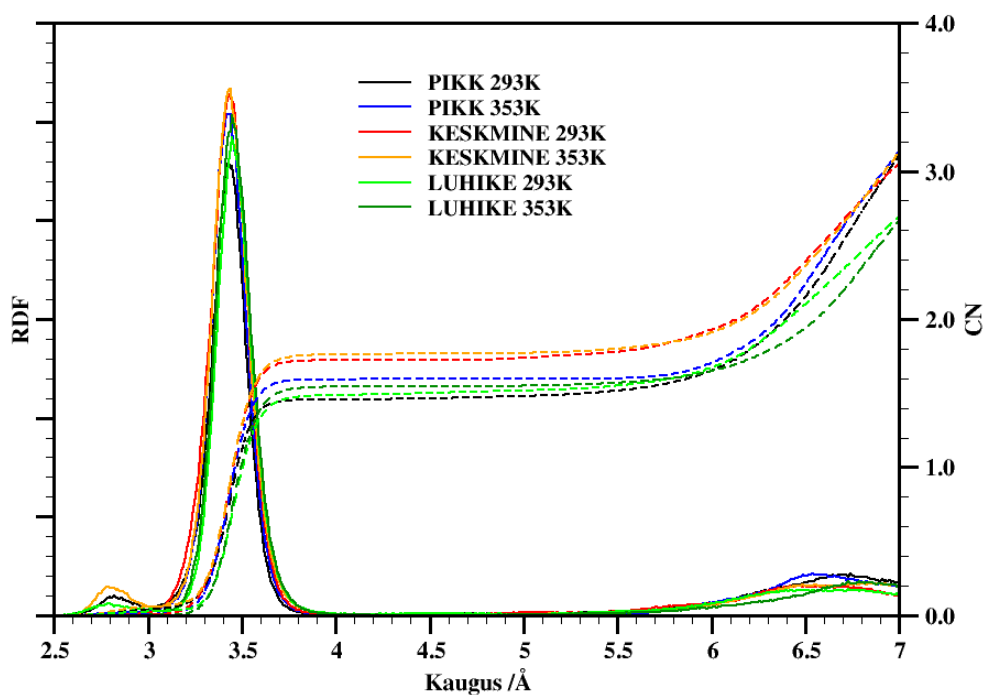
Pika ja lühikese süsteemi korral jäävad kõrgema temperatuuri difusioonikoefitsiendid madalama temperatuuri koefitsientidele alla pikal väärtusest $1.1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ väärtuseni $8.2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ja lühikesel väärtusest $2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ väärtuseni $1.7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Antud tulemused on võrreldavas suurusjärgus $\text{P}(\text{EO})_{30} - \text{LiPF}_6$ ristahelatega struktuuri korral saadud Li^+ -ioonide difusioonikoefitsiendiga vahemikus $2.5\text{-}3.3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [19]. Kui võrrelda difusioonikoefitsiente samal temperatuuril, kuid eri süsteemides, siis madalamal temperatuuril on pika ja keskmise süsteemi difusioonikoefitsient praktiliselt sama, aga lühikese süsteemi korral isegi 86 % suurem. Veelgi paremini ilmneb seos kõrgemal temperatuuril, kus peahela lühenemisega kaasneb Li^+ -ioonide difusioonikoefitsiendi suurenemine 107%.

Kõrvalahelate liikuvus, mida vaadeldakse etüleenoksiidi hapnike O_{PEO} liikuvusena, kasvab kõigis süsteemides temperatuuri tõusul. Samas temperatuuri fikseerimisel 293 K juures jääb lühikese süsteemi puhul O_{PEO} liikuvus keskmise süsteemi arvust väiksemaks, kuid Li^+ -ioonide difusioonikoefitsient saavutas just selles süsteemis ja sellel temperatuuril maksimumi. Kõrgemal temperatuuril seevastu järgib O_{PEO} difusioonikoefitsient Li^+ -ioonide difusioonikoefitsiendi väärtust, kasvades liikudes pikalt süsteemilt üle keskmise lühikesele. Aniooni difusioonikoefitsient pikas süsteemis väheneb kõrgemal temperatuuril 7% 293 K-ga võrreldes, kuid ülejäänud süsteemides kasvab märgatavalt (isegi 140% keskmises süsteemis). Ahela pikuse lühendamisel väheneb ka aniooni difusioonikoefitsient madalamal temperatuuril, kõrgemal aga tõuseb keskmises süsteemis ning langeb pikas süsteemis.

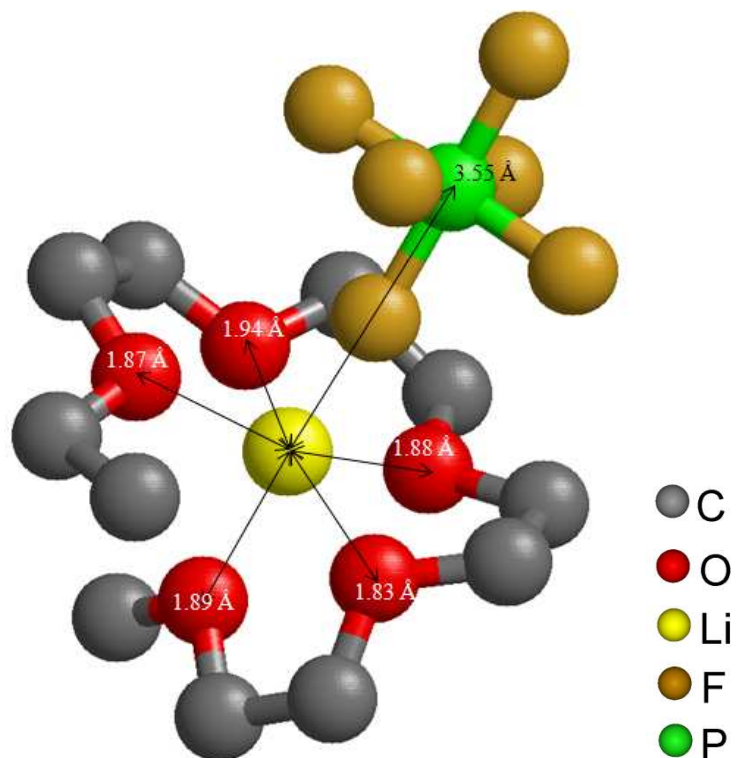
4.4. Li^+ -iooni koordinatsioon anioonidega

Li^+ -ioonide liikuvuses omab olulist rolli nende vastasmõju anioonidega. Varasematest katse ja simulatsioonandmetest on teada liitium-soolade trend paardumisele [19]. Lisaks on katseandmetest teada, et temperatuuri tõstmisel sooldumine kasvab, saavutades maksimumi 450 K juures [33]. Käesolevas töös pole soola suurimate agregaatide teke väga suureks probleemiks, sest Li^+ -ioonide keskmine koordinatsiooni arv jääb 1,5 ja 1,7 vahele sõltuvalt süsteemist ja temperatuurist (joonis 12). See tähendab seda, et keskmiselt on iga liitium seotud elektrostaaatika ja Van der Waalsi tõttu püsivalt vähemalt ühe aniooniga (joonis 13) ja suurema osa simulatsioonijast on antud Li^+ -ioon seotud ka teise aniooniga (joonis 14).

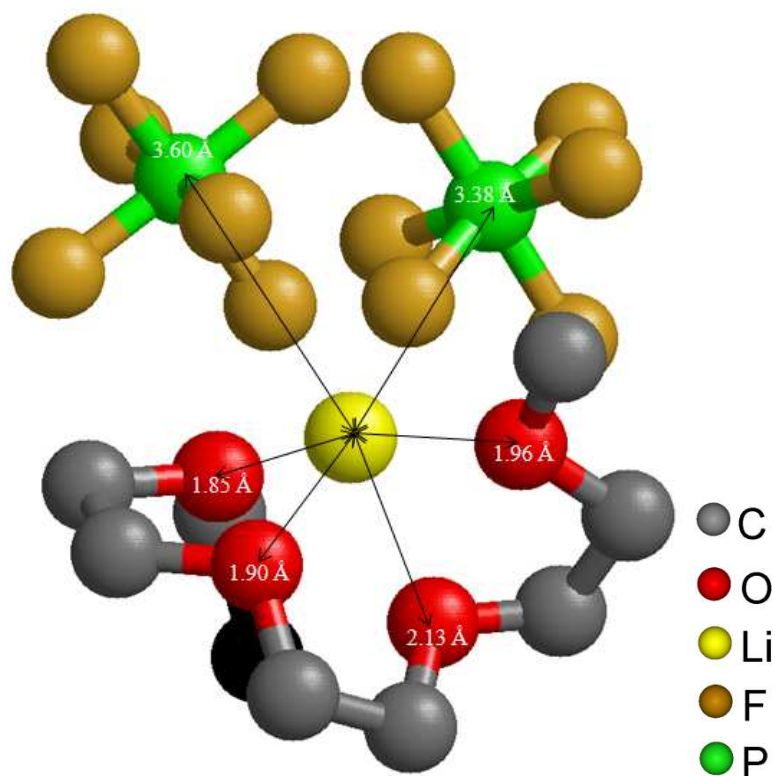
Kõigi temperatuuride juures on ühiseks trendiks see, et keskmise süsteemi koordinatsioon on kõige suurem. Lühike ja pikk süsteem vahetavad küll eri temperatuuridel järjekorda, kuid mõlemad jäävad koordinatsiooni arvult 0,2 võrra maha keskmisest süsteemist. Kui vaadelda süsteeme eraldi eri temperatuuridel, siis sama süsteemi korral tõstab kõrgem temperatuur küll koordinatsiooni arvu, kuid tõus avaldub muutusena teises komakohas.



Joonis 12: Li^+ -ioon ja aniooni radiaaljaotusfunktsioonid ning koordinatsiooni arvud.

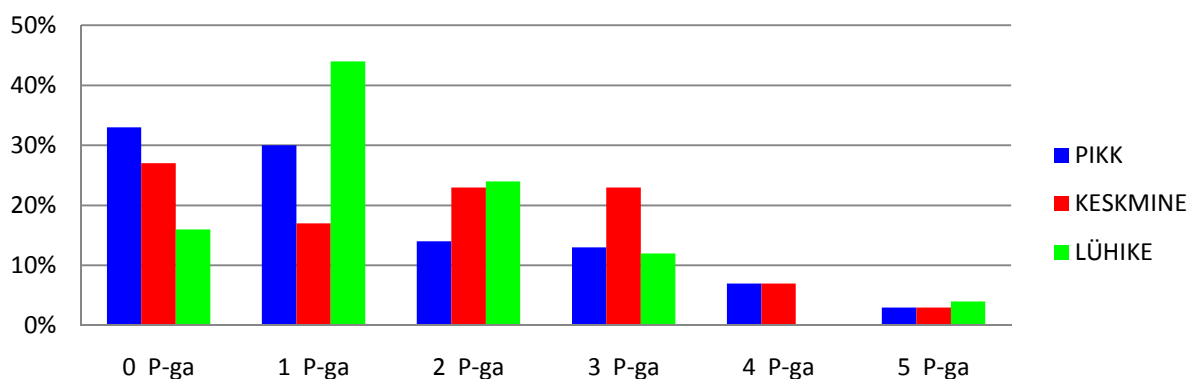


Joonis 13: Tüüpiline ühe aniooni ja 5 O_{PEO} poolt koordineeritud Li^+ -ioonist (lühike süsteem 293 K juures).

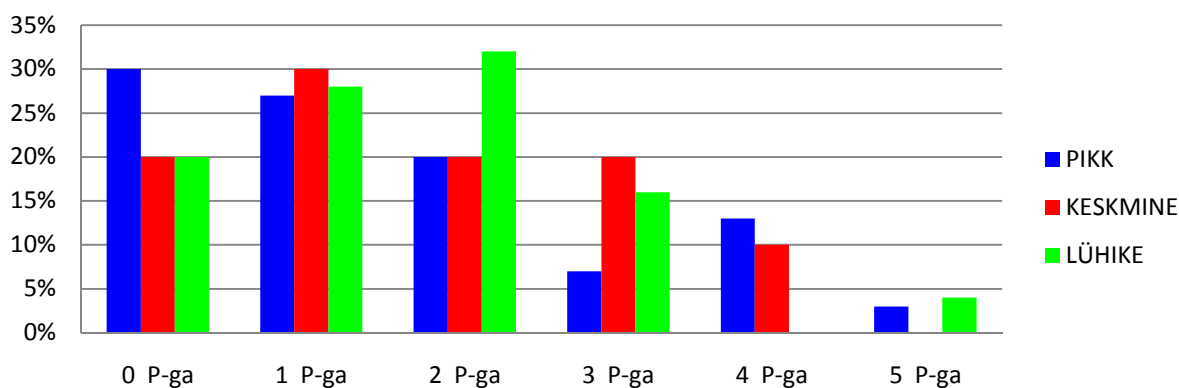


Joonis 14: Tüüpiline näide kahe aniooni ja 4 kõrvalahela hapniku poolt koordineeritud Li^+ -ioonist (lühike süsteem, 293 K). Mustaga on tähistatud metüülrühma süsinik.

Detailsemaks analüüsiks arvatati Li^+ -ioonide kaugused anioonidega, õigemini nende keskmes olevate fosforiaatomitega ning koostati histogrammid anioonide arvu kohta, mis koordineerivad Li^+ -ioone (joonis12, 13). Koordinaatsiooni kauguseks loeti 3.5 Å vastavalt Li^+ -iooni aniooni RDF-le (joonis 15). Antud kaugus langeb samasse suurusjärku Li^+ -iooni ja aniooni kaugusega ristahelatega $\text{PEO}_{30}\text{-LiPF}_6$ süsteemis [19]



Joonis 15: Li^+ -iooni ja aniooni koordinaatsioon temperatuuril 293 K

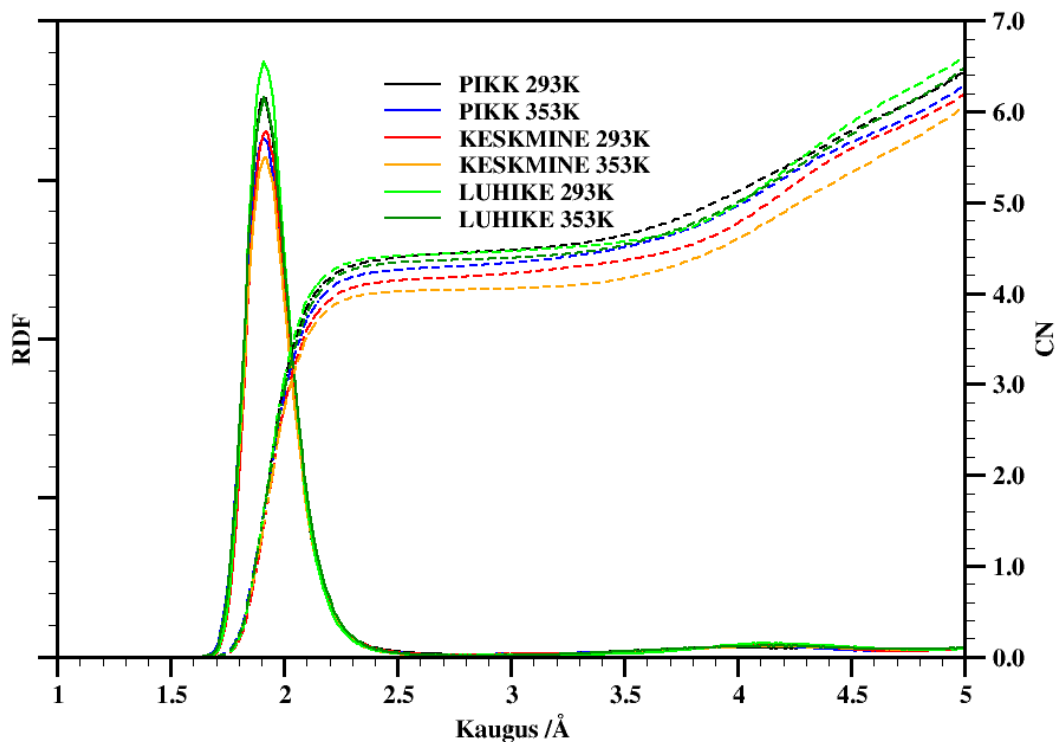


Joonis 16: Li^+ -iooni ja aniooni koordinatsioon temperatuuril 353 K

Leiti, et 293K juures kahanes Li^+ -ioonide arv, mis polnud seotud ühegi aniooniga, pikalt süsteemilt üle keskmise lühikesele. Kõrgem temperatuur seda koordinatsiooni oluliselt ei muutnud, võrdsustades keskmise ja lühikese süsteemi korral. Valdav on koordinatsioon 1 ja 2 aniooniga. Keskmise süsteemi korral küündib veel 3 aniooniga koordineeritud Li^+ -ioonide arv 2 aniooniga koordineeritud Li^+ -ioonide arvu tasemele, ent suurema arvuliste koordinatsioonide puhul väheneb järsult koordineeritavate Li^+ -ioonide arv 353K korral enam keskmises süsteemis. Temperatuuritrendid on märksa kaootilisemad, sest mõnede süsteemide ja sidemete arvu korral osalevate Li^+ -ioonide hulk kasvab, mõnel juhul kahaneb.

4.5. Li^+ -iooni koordinatsioon kõrvalahelaga

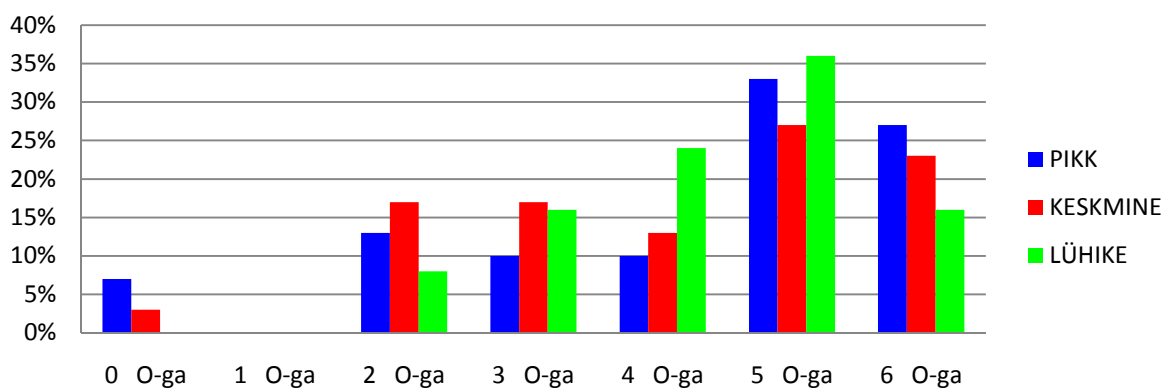
Li^+ -ioonide liikumine PEO-d sisaldavas süsteemis toimub, kas pikki PEO ahelat või väljaspool seda paaris või klastris koos aniooni(de)ga. Sestap on huvitav heita pilk peale Li^+ -ioonide ja kõrvalahelate interaktsioonile (joonis 17).



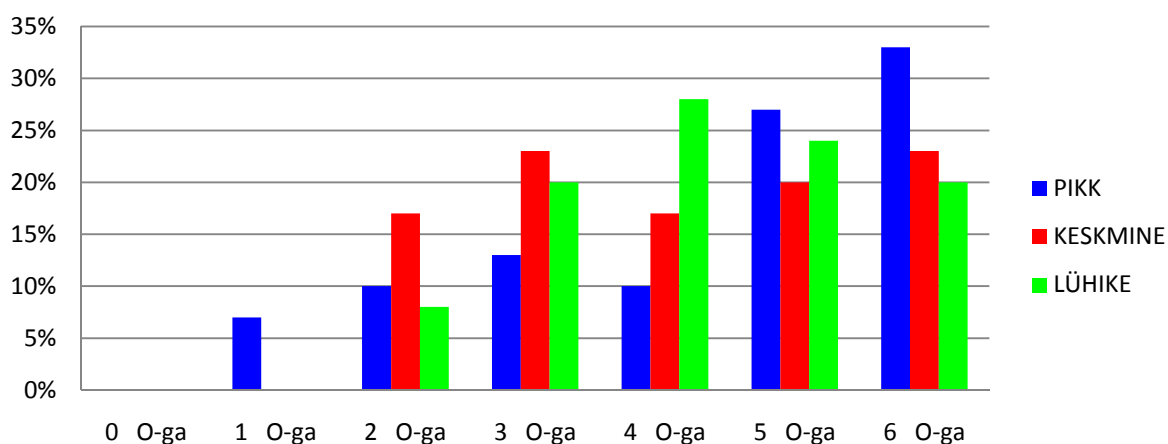
Joonis 17: Li^+ -iooni ja O_{PEO} radiaaljaotusfunktsioonid ning koordinatsiooniarvud.

Li^+ -iooni ja kõrvalahela hapniku radiaaljaotusfunktsioon annab nendevaheliseks keskmiseks kauguseks 1.9 Å, mis on suhteliselt kooskõlas neutronifraktsioonimõõtmistest saadud kaugusega 1.95 Å [19]. Koordinatsiooniarv on simuleeritud süsteemide korral vahemikus 4.2...4.5, mis on küll mõnevõrra madalam juba nimetatud eksperimendist saadud tulemusega, mis oli 4.8 Å. See viitab sellele, et simulatsioonis võib olla soola klasterdumine mõnevõrra tugevam. Selline murdarvuline koordinatsiooniarv tähendab, et enamus katioone on koordineeritud kas 4 või 5 ahelahapnikuga.

Kui madalamal temperatuuril on koordinatsiooniarv pika ja lühikese süsteemi puhul võrdne ning kõrgem keskmise süsteemi omast, siis 353 K juures on üksteise lähedase pika ja lühikese süsteemi koordinatsiooniarv madalam keskmise omast. Pika ja lühikese süsteemi korral temperatuuri tõstmine vähendab koordinatsiooniarvu, keskmise süsteemi korral aga suurendab.

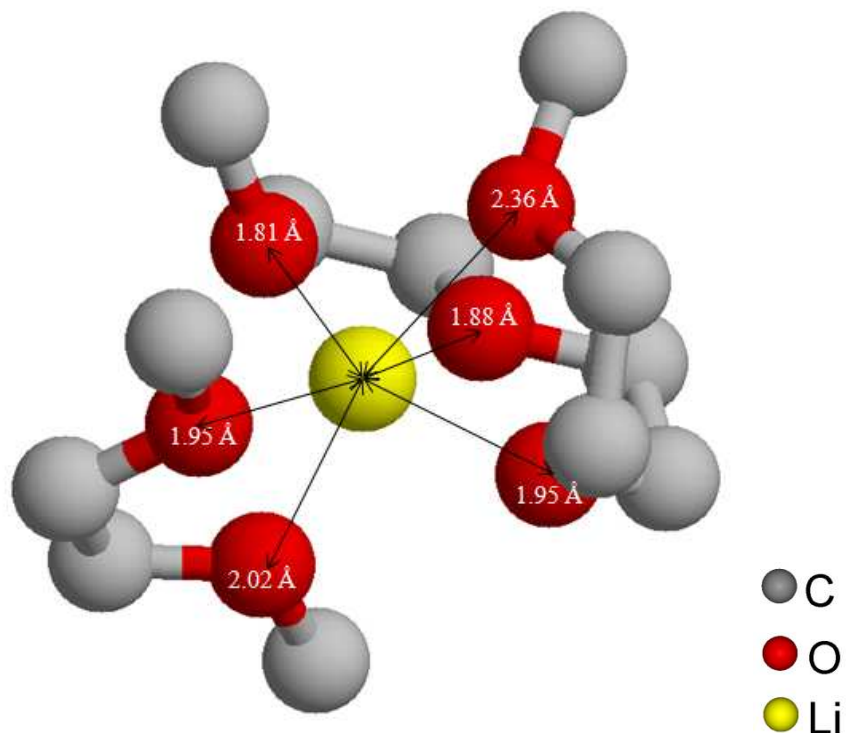


Joonis 18: Li^+ -iooni ja O_{PEO} koordinatsioon temperatuuril 293 K.



Joonis 19: Li^+ -iooni ja O_{PEO} koordinatsioon temperatuuril 353 K

Jooniste 12, 13 ja 15, 16 põhjal selgub, et kui liita ühe süsteemi piires kõik katioone koordineerivad aatomid-ioonid ja jagada saadud summa kationide arvuga süsteemis, saadakse tulemuseks kõigil kuuel juhul, et Li^+ -iooni on korraga seotud ümmarguselt 6 aatomi või iooniga, mida näitab ka Li^+ -iooni ja aniooni ning Li^+ -iooni ja O_{PEO} koordinatsiooniarvude summa. Ei leitud Li^+ -ioone, millel koordinatsiooniarv ületaks 6 ega Li^+ -ioone, mida ei koordineeriks mõni teine aatom võiioon. Pikas ja lühikeses süsteemis on suurem osa Li^+ -ioone koordineeritud korraga 4, 5 või isegi 6 kõrvalahela hapnikuga (joonis 20) ning ligikaudu sama suures osas seotud 2, 1 või mitteühegi PF_6^- -ga. Li^+ -ioone, mida ei koordineeri anioonid on seotud 6 erineva polüetüleeni hapnikuga. Kõrgemal temperatuuril on pikkade peaaahelatega kopolümeeride süsteemis kolmandik Li^+ -ioone koordineeritud 6 O_{PEO} poolt ning lühemate peaaahelate korral on eelistatud Li^+ -ioonide koordineerumine 4 O_{PEO} ja 2 aniooni poolt (joonis 14). Seega lühikeste kopolümeeride korral on elektrolüüdis suurem tõenäosus anioonide ja kationide klasterdumiseks.

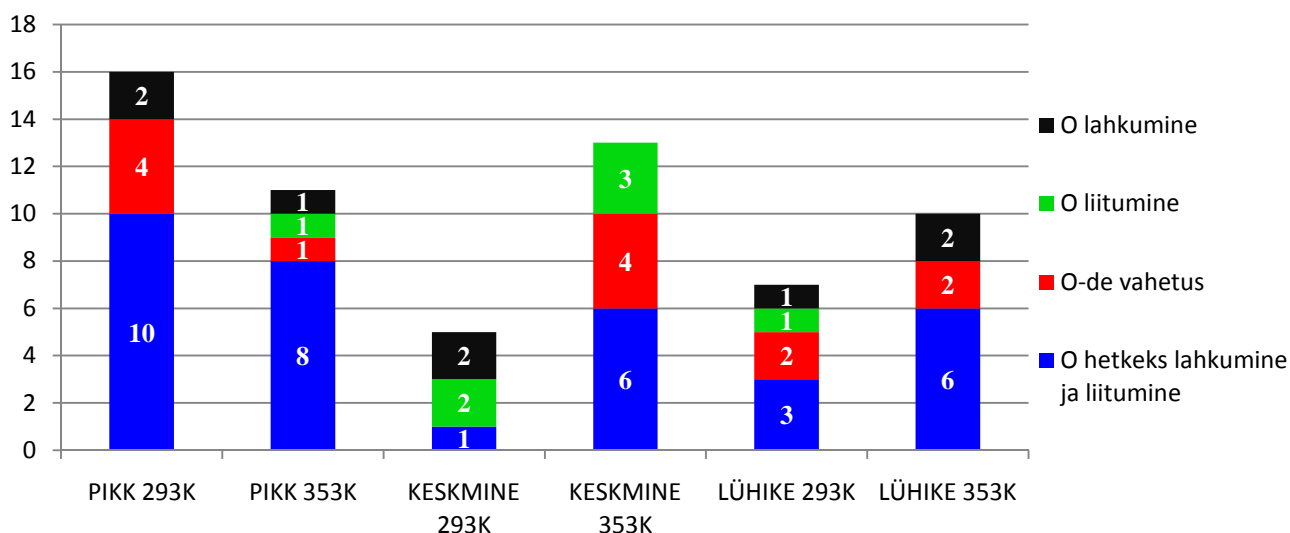


Joonis 20: Kahe kõrvalahela poolt koordineeritud Li^+ -ioon (lühike süsteem 293 K)

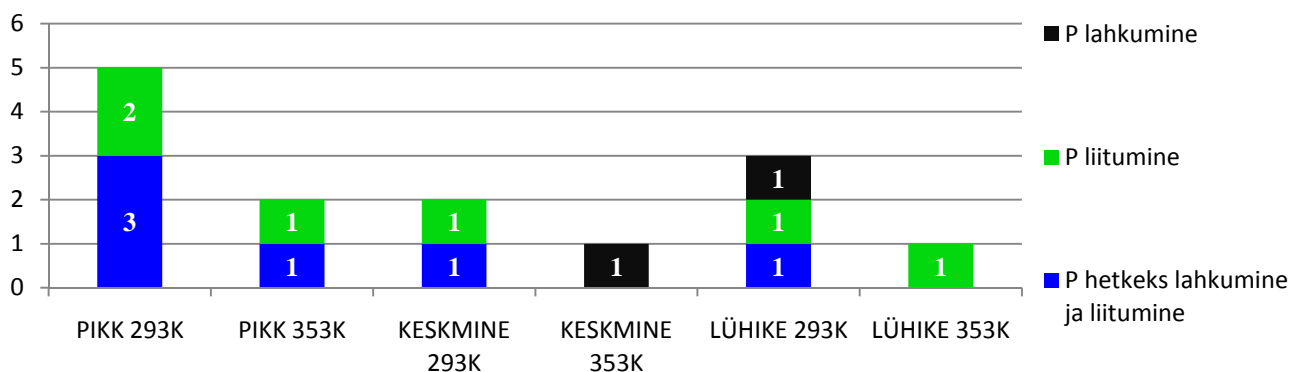
4.6. Li^+ -ioonide mobiilsus

Li^+ -ioonide lokaalse ümbruse detailsemaks uurimiseks arvutati välja iga Li^+ -iooni kaugus anioonide ja kõrvalahela hapnikutega, mis kas sisenesid, väljusid või püsisid kogu analüüsi aja Li^+ -iooni esimeses koordinatsioonisfääris. RDF-ide järgi (joonised 12, 17) oli Li^+ -ioonide esimese koordinatsioonisfääri raadiuseks aniooni korral 3.5 Å ja hapniku korral 1.9Å.

Vaadeldavad sündmused jaotusid aatomi või iooni lühiajaliseks eemaldumiseks vaadeldava Li^+ -iooni juurest; aatomite või ionide vahetamiseks, kus üks aatom lahkub koordinatsioonisfäärist ja teine samaaegselt siseneb sinna püsivaks viibimiseks; eemaldumiseks Li^+ -iooni koordinatsioonisfäärist kogu ülejäänud analüüsiajaks ja sisenemiseks Li^+ -iooni koordinatsioonisfääri kogu ülejäänud analüüsiajaks.



Joonis 21: Hapnike liikumised Li^+ -ioonide koordinatsioonifääris.



Joonis 22: Aniooni liikumised Li^+ -ioonide koordinatsioonifääris.

Kõige rohkem on sündmusi Li^+ -ioonide koordinatsioonifääris pikkade ahelatega süsteemis 293 K juures (joonis 21, 22). 66% sündmustest moodustavad seal koordineeriva aatomi lühiajalised eemaldumised Li^+ -iooni koordinatsioonifäärist. Üldiselt on antud tulemused kooskõlas Li^+ -ioonide difusioonikoefitsientidega (joonis 8). Pikas süsteemis on 293 K juures hapnike lahkumisi sisenemisi ja vahetusi rohkem, kui 353 K juures. Täpselt samasugune on ka antud süsteemis Li^+ -ioonide difusioonikoefitsientide suhe. Keskmises süsteemis on 293 K juures O_{PEO} liitumisi-lahkumisivähem kui 353 K juures ja see väljendub ka difusioonikoefitsientide suhtes. Lühikeses süsteemis on suhe üldiselt ühesugune nii sündmuste osas Li^+ -ioonide koordinatsioonifääris kui ka difusioonikoefitsientide vahel. Asjaolu, et anioonide liikumised Li^+ -ioonide koordinatsioonifääris on väga harvad sündmused, viitab sellele, et kui juba Li^+ -ioonid ja anioonid paarduvad või klasterduvad, siis on tekkinud vastasmõju suhteliselt tugev ja mitte eriti kergesti lagunev.

6. KOKKUVÕTE

Liitiumioon akude edasiarendamisel on tähtsal kohal paremate omadustega elektrolüütide väljatöötamine, mis tähendab nendes toimuvate keemilis-füüsikaliste protsesside õppimist ning uute ainete ja struktuuride võrdlemist olemasolevatega. MD simuleerimine on eelnevalt just parim võimalus. Antud töö eesmärgiks oli uue süsteemi, kopolümeer-elektrolüüdi arvutil ülesehitamine, MD modelleerimine ja analüüsida saadud tulemusi. Süsteem koosnes kopolümeeridest, mis sisaldasid peaaahelana (PE), sellega ühendatud kõrvalahelatena (PEO) ning soolasisid LiPF_6 . Järgnevalt tuuakse välja lühidalt teostatud tehti.

- Arvutil simuleeriti kolme erineva pikkusega kopolümeere. Polümeerile lisati LiPF_6 soolsellisel, et Li^+ -ioonide ja EO suhe oleks 1:12. Kõrvalahelate vahekaugus ja pikkus hoiti muutumatuna.
- Uuriti peaaahela pikkuse mõju ionide liikumisele. Tulemuseks saadi, et mida lühemad on peaaahelad, seda suurem on Li^+ -ioonide difusioonikoefitsient (lühikeste peaaahelatega süsteemi puhul temperatuuril 293 K $2,0 \cdot 10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) ja seda väiksem on sama süsteemi korral aniooni difusioonikoefitsient ($1,3 \cdot 10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$).
- Kõiki kolme süsteemi simuleeriti kahel temperatuuril 293K ning 353K, selgitamaks temperatuuri mõju ionide liikumisele. Selgus, et kõrgemal temperatuuril üldjuhul anioonide difusioonikoefitsient pikas süsteemis väheneb (7%) 293K-ga võrreldes, kuid ülejäänud süsteemides kasvab märgatavalt (iseegi 140% keskmises süsteemis). Li^+ puhul oli märgata, et temperatuuri tõus 60 K suurendab Li^+ -ioonide difusioonikoefitsienti ainult keskmise süsteemi korral väärtusest $1,1 \cdot 10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ väärtuseni $1,6 \cdot 10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.
- Uuriti Li^+ koordinatsiooni O_{PEO} ja PF_6^- -ga. Leiti, et Li^+ -ioonide ja PF_6^- -ioonide koordinatsiooni arv on keskmiselt 1,6 ning koordinatsiooni arv on keskmiselt 4,4 Li^+ -ioonide ja ahela hapnikute vahel, mis teeb summaarseks koordinatsiooni arvuks 6.
- Otsiti muutuseid Li^+ -iooni koordinatsioonifääris, kus saadi, et pikkade peaaahelatega süsteemides mõlemal temperatuuril toimus Li^+ -ioonide koordinatsioonifääris kõige rohkem muutuseid (27 sündmust) võrreldes keskmise ja lühikese süsteemiga.

Kuigi pikkade peaaahelatega süsteemides oli Li^+ -iooni koordinatsioonifääris kõige rohkem muutusi, võib suure Li^+ -ioonide difusioonikoefitsiendi ja mõnevõrra suurema $\text{CN}(\text{Li}, \text{O}_{\text{PEO}})$ alusel lugeda lühikeste peaaahelatega (10 kõrvalahelaga) kopolümeeride ja LiPF_6 süsteemi antud juhul parimaks.

7. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] O. Borodin and G. D. Smith, "Molecular Dynamics Simulations of Comb-Branched Poly(epoxide ether)-Based Polymer Electrolytes," *Macromolecules*, **40** 1252-1258 (2007).
- [4] 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).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] A. Manuel Stephan, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries," *European Polymer Journal*, **42** 0021-0042 (2006).
- [9] 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).
- [10] C. Xu, C. Ma, and M. Taya, "Electrolyte for Laminated Polymer Lithium Rechargeable Battery," *Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 692714 (2008).
- [11] V. V. Hoang, "Molecular Dynamics Simulation of Amorphous SiO₂ Nanoparticles," *J. Phys. Chem.*, **B 111** 12649-12656 (2007).
- [12] 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 LiV₃O₈ in one step,"

Journal of Materials Chemistry, **15** 1369–1374 (2005).

- [13] L. J. A. Siqueira and M. C. C. Ribeiro, "Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide) / LiClO₄. I. Structural properties," *The Journal of Chemical Physics*, **122** 194911 (2005).
- [14] Y. Duan and J. W. Halley, "Mechanisms of lithium transport in amorphous polyethylene oxide," *The Journal of Chemical Physics*, **122** 054702 (2005).
- [15] 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).
- [16] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>.
- [17] <http://www.physic.ut.ee/materjalimaailm/Kirjed/Poluetuleen.htm>.
- [18] J. W. Halley and Y. Duan, "Role of atomic level simulation in development of batteries," *Journal of Power Sources*, **110** 383-388 (2002).
- [19] J. Karo, *The Role of Chide-Chains in Polymer Electrolytes for Batteries and Fuel Cells*, (Uppsala, Universitet, 2009).
- [20] D. Brandell, *Understanding Ionic Conductivity in Crystalline Polymer Electrolytes*, (Uppsala, Universitet, 2005).
- [21] A. A. Askadskii, *Computational Materials Science of Polymers*, (Cambridge international science publishing 2003).
- [22] 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).
- [23] W. Smith, M. Leslie, and T. R. Forester, *The DL POLY 2 User Manual*. Daresbury Laboratory, England, 2004.
- [24] <http://www.webelements.com>.
- [25] J. Pozuelo, F. Mendicuti, and E. Enrique, "Conformation and mobility of polyethylene and trans-polyacetylene chains confined in α -cyclodextrins channels," *Polymer*, **43** 523-531 (2002).
- [26] S. Neyertz, D. Brown, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of crystalline poly(ethylene oxide)," *J. Chem. Phys.*, **101** 10064 (1994).

- [27] O. Borodin, G. D. Smith, and R. L. Jaffe, "Ab Initio Quantum Chemistry and Molecular Dynamics Simulations Studies of LiPF₆/Poly(ethylene oxide) Interactions," *Journal of Computational Chemistry*, **22** 641-654 (2001).
- [28] S. Neyertz, *Computer Simulation of PEO-Based Polymer Electrolytes*, (Uppsala University 1995).
- [29] http://en.wikipedia.org/wiki/Conformational_isomerism.
- [30] 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 LiPF₆-PEO system," *J. Mater. Chem*, **13** 214-218 (2003).
- [31] G. D. Smith, R. L. Jaffe, and H. Partridge, "Quantum Chemistry Study of the Interactions of Li⁺, Cl⁻, and I⁻ Ions with Model Ethers," *J. Phys. Chem.*, **101** 1705-1715 (1997).
- [32] [http://msds.chem.ox.ac.uk/PO/poly\(ethylene_oxide\).html](http://msds.chem.ox.ac.uk/PO/poly(ethylene_oxide).html).
- [33] H. Yang, G. V. Zhuang, and P. N. Ross, "Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆," *Journal of Power Sources*, **161** 573-579 (2006).
- [34] Z. Tao and P. T. Cummings, "Molecular dynamics simulation of inorganic ions in PEO aqueous solution," *Molecular Simulation*, **33** 1255-1260 (2007).
- [35] P. G. Bruce, "Energy materials," *Solid State Sciences*, **7** 1456-1463 (2005).
- [36] 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).
- [37] 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).

8. SUMMARY

Polyethylen/polyethylene oxide copolymer (PE/PEO) with LiPF₆ solid state electrolyte molecular dynamics (MD) simulation

Priit Priimägi

Major research efforts have presently been focused on developing material for Li⁺ion Polyme Batteries. Involves the studying of chemical-physical processes inside these materials, and comparing new substances and structures with existing ones. Foregoing the best opportunity is MD simulations. The main purpose of the present study is to create a MD model of polyethylene backbone and poly(ethylene oxide) branches with LiPF₆, to simulate it at different temperatures and to analyse results. Free systems with different backbone length were develop and simulated. Consecutive brings out content of the work.

- There are three diferent length of co-polymers (60,30 and 10) linked chains with LiPF₆ that the OE:Li⁺-ion ratio is 1:12 in all systems. Calculated system density is 1270-1250 kgm⁻³. This indicates that our results are quite realistic.
- The effect of the backbone length on Li-ion diffusion coefficient is quite clear. The system with short backbone showed higher Li⁺-ion diffusion coefficient ($2,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) and lower anion diffusion coefficient ($1,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).
- All three systems were simulated at two different temperatures, 293 K and 353 K, to learn temperature effects on ion mobility. Anion diffusion coefficient increased at high temperature (140% in a system with medium backbone length. Li⁺-ion diffusion coefficient increased only in the system with medium backbone length from $1,1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ to $1,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.
- The average Li⁺-ion coordination number (CN) was 6 (1.6 coming from coordination to anions and 4.4 from the coordination to ether oxygen).
- Most events (27) in Li⁺-ion coordination sphere where in long length mainchain co-polymers consisting systems,

While most events in Li⁺ coordination sphere where in long length mainchain co-polymers consisting systems, nevertheless in this case the better performance shows short mainchain co-polymer system with littlebit bigger CN(Li,O_{PEO}) and Li⁺-ions diffussioncoefficient.