

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

Priit Priimägi

**Liitiumioon-polümeer aku tahke elektrolüüdi
polüetüleeni/polüetüleenoksiidi kopolümeeri ja LiPF_6
molekulaardünaamiline modelleerimine**

Magistritöö

Juhendajad: Prof. Alvo Aabloo

teadur Heiki Kasemägi

Tartu 2012

SISUKORD

SISUKORD.....	2
1. SISSEJUHATUS.....	4
1.1 Taaslaetavad akud.....	4
1.3. Töö eesmärk	6
2. ÜLEVAADE.....	7
2.1. Polümeersed elektrolüüdid	7
2.1.1. Kuivad polümeersed elektrolüüdid	7
2.1.2. Geelpolümeer elektrolüüdid.....	8
2.1.3. Komposiitelektrolüüdid	8
2.2. Polüetüleenoksiid (PEO)	9
2.3. Polüetüleen (PE).....	11
3. METOODIKA.....	12
3.1. Molekulaardünaamika	12
3.2. Analüüsi meetodid.....	12
3.2.1. Radiaaljaotusfunktsioon ja koordinatsiooniarv.....	12
3.2.2. Ruutkeskmise nihe.....	13
3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel	14
3.4 Simulatsioonidetailid	16
3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused	16
3.5. Jõuväli.....	18
3.5.1. Aatomite osalaengud.....	18
3.5.2. Sidemepotentsiaalid	18
3.5.3. Valentsnurgad	19
3.5.4. Dihedraalnurgad.....	20
3.5.5. Van der Waalsi jõud ja elektrostaatika	21

4. TULEMUSED JA ANALÜÜS	23
4.1. Süsteemi genereerimine ja tasakaalustumine	23
4.2. Süsteemi struktuur	24
4.3. Li ⁺ -iooni koordinatsioon anioonidega	25
4.5. Li ⁺ -iooni koordinatsioon kõrvalahela hapnikutega	27
4.6. Aatomite liikuvus süsteemis	30
4.7. Ioonide liikuvused	31
4.8. Li ⁺ -ioonide mobiilsus	32
6. KOKKUVÕTE.....	Error! Bookmark not defined.
7. KASUTATUD KIRJANDUS	34
8. SUMMARY	37

1. SISSEJUHATUS

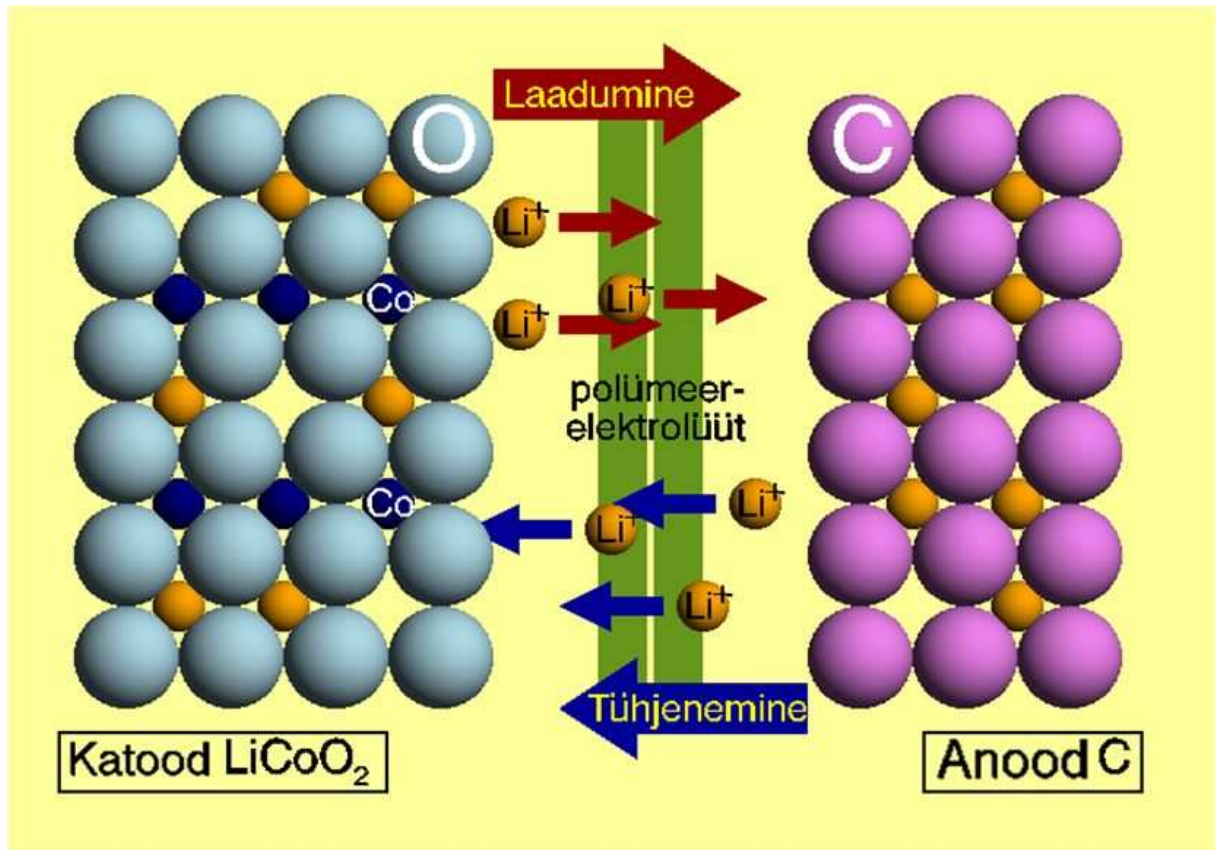
1.1 Taaslaetavad akud

Energia tootmine, salvestamine ja transport on tegevused, ilma milleta inimkond ei saa tagada oma ellujäämist. Kuigi päike on sisuliselt meie jaoks ammendamatuks energiaallikaks, pole päikeseenergia tehnoloogia või selliselt saadud energia maksumus veel vastuvõetavad. Suurte energia hulkade transport on lahendatud ülekandeliinide võrgustiku abil, kuid selliselt toimiv energiasüsteem nõuab pidevat energiatootmist ja toodetud energia mahust ärakulutamist. Mobiilne inimene vajab aga portatiivseid elektri- ja elektroonika seadmeid, nende toiteks aga samuti portatiivseid energiaallikaid. Sellisteks on tänapäeval realselt ühekordsed patareid ja taaslaetavad akud. Mõlemas vabaneb energia keemiliste reaktsioonide tulemusel. Esimesel juhul on protsess pöördumatu, teisel juhul pööratav ehk siis aku on kordvkasutatav. Taaslaetavate akude kasutusvõimalused on laialdased alates telefonidest, sülearvutitest kuni elektriautode jõuallikateni ja see loetelu võiks olla väga pikk ning laialdane.

Realselt kasutatavate akude ajalugu algab 1859 aastast, mil Gaston Plante leiutas esimese taaslaetava pliiaku. Järgnevalt 1903 aastal töötati välja NiCd aku, millele järgnes NiMH [1]. Revolutsiooniline oli liitiumioonaku väljatöötamine. Selle areng on praeguseks jõudnud liitiumioon-polümeerakuni (lipo) ning loomulikult arendamine jätkub.

Lipo on muudest liitiumioonidel põhinevatest akudest erinev selle poolest, et positiivse ja negatiivse elektroodi vahel olev laengukandjaid sisaldav elektrolüüt pole mitte vedel, vaid tahke. Nagu juba aku nimetuski ütleb, on selles polümeer, mis sisaldab lahustunud liitiumsoola. Polümeeril on lisaks elektrolüüdiks olemisele veel teinegi tähtis funktsioon – olla separaatoriks elektroodide vahel ja takistada nii aku võimalikku lühistumist. Lipo koosneb tavalisest positiivsest elektroodist (LiCoO_2 , LiCo_x , LiMn_2O_4 jne), negatiivsest elektroodist (LiC_6 , KC_8 , SnO_2 jne) ja nende vahel olevast elektrolüüdiseparaatorist (PEO, PPO, PVC jne) [2] (joonis 1).

Laadimisel toimub positiivsel elektroodil (katoodil) elektrokeemiline reaktsioon (oksüdatsioon), mille käigus vabanenud elektronid liiguvad välisesse vooluringi ning Li^+ -ioonid läbi elektrolüüdi negatiivsele elektroodile (anoodile). Anoodil reduktsiooni käigus reageerivad nad anoodi materialiga ja saavad elektroniga. Tühjenemisel toimuvad vastupidised reaktsioonid: anoodil toimunud reaktsiooni (oksüdatsiooni) käigus vabanenud elektronid liiguvad välisesse vooluringi ja Li^+ -ioonid läbi elektrolüüdi katoodi, kus toimub reduktsioon.



Joonis 1: Liitiumioon-polümeeraku põhimõtteskeem.

Aku mahtuvus on suuresti ära määratud sellega, kui palju suudavad elektroodid Li⁺-ioone mahutada. Aku poolt välja antava voolu aga määravad ära elektroodireaktsioonide kiirused ning Li⁺-ioonide liikumiskiirus elektrolüüdis ehk siis elektroode eraldavas polümeeris. Oluline on Li⁺-ioonide aheldifusiooni kiirus, liikumise mehhanism ümbritseva polümeermaatriksis, liikumisviisi ja -kiiruse sõltuvus maatriksi ehitusest, ümbritsevast temperatuurist jt. parameetritest. Samuti on oluline, kuidas ja millisel määral suudab polümeermaatriks sooli lahustada ning milline on assotsiatsiooni ehk klasterdumismäär. Polümeermaatriksi puhul on oluline selle osade liikuvus, kas tekivad amorfsed, poolamorfsed või kristallilised struktuurid, millisel määral ja millistes piirkondades ning nende protsesside mõju soolaionide liikuvusele.

1.2 Arvuti eksperimentid

Tänu arvutusvõimsuse suurenemisele, on arvutisimulatsioonide roll tehnoloogia- ning õppeprotsessides järjest enam levinud. Eksperimentaalsed laborikatsed võivad olla mingil määral piiratud, kas siis tehnoloogilistel fundamentaalsetel või majanduslikel põhjustel [3].

Uute ainete väljatöötamine materialiteaduses suhteliselt ressursse ja aega nõudev teadustöö, mille juures pakuvad tõhusat abi arvutiekspereimendid [4]. Arvutisimulatsioonide abil saab koguda fundamentaalseid teadmisi, mis aitavad paremini mõista ainetes toimuvat ja seletada ainete omadusi aatomtasandil. See võimalus annab teoreetilist alust, selgitada vedelike käitumist ning elektronide ja ioonide liikumist [3].

Arvutis tehtavaid eksperimente saab lihtsasti korrata ja algandmeid, näiteks koostisosade kontsentratsiooni, temperatuuri või rõhku muutes analüüsida laia süsteemispektrit, mis katseliselt võiks olla keerukas. On võimalik ka numbriliselt kontrollida, kas katseandmetel põhinev algne koostatud mudel on piisavalt täpne, selgitada eksperimendis ilmnenud omadusi ja näha ette uusi võimalikke efekte, mida saaks eksperimentaalselt kontrollida.

Arvutiekspereimendides kasutatavad materjalimudelid on alati lihtsustatud ja keskendatud valitud omaduste uurimisele, mistõttu simulatsioonitulemuste täpsus sõltub algandmetest ja mudelis kasutatavatest algvõrranditest.

1.3. Töö eesmärgid ja hüpoteesid

Käesoleva töö eesmärk on koostada mudel ühest polümeersest materjalist, modelleerida seda ning uurida materjaliioonjuhtivaid omadusi, selgitamaks välja selle sobivust Liitium-polümeeraku elektrolüüdiks. Arvutimudel elektrolüüdist, sisaldab kahest erinevast polümeeris koosnevat kõrvalahelatega kopolümeeri ja selles lahustunud Liitiumsoola. Uuritakse kopolümeeri kõrvalahelate pikkuste ja struktuuri mõju Li-ionide (katioonide) ning anioonide liikuvusele ja lokaalsele struktuurile.

2. ÜLEVAADE

2.1. Polümeersed elektrolüüdid

Polümeersed materjalid leiavad üha rohkem rakendust erinevates kaasaegsetes tehnoloogiates. Näiteks prootonjuhtivaid polümeere kasutatakse kütuseelementide membraanimaterjalidena jaioonjuhtivaid polümeere kunstlihaste valmistamiseks [1]. 1990-te aastate lõpust arendatakse Li-ioonakusid, mille tahke elektrolüüt koosneb polümeeris lahustunud Li-sooladest [2]. Li-soola kasutamine laengukandjana on tingitud sellest, et Li⁺-ioon on ülejäänud ionidega võrreldes mõõtmelalt väike, madala tihedusega ja suurima elektrokeemilise potentsiaaliga [1]. Sobivalt valitud elektroodimaterjalidega on võimalik saavutada kõrge energiatihedus.

Esimestes sellist tüüpi tahketes elektrolüütides kasutati polümeeridena poolkristallilist polüetüleen (PE) ja polüetüleenoksiidi (PEO), kuna materjalis olevad amorfsed piirkonnad on heade ioonjuhtivate omadustega [2,5]. Lisaks tõestas hiljuti eksperimentaalselt Gadjourava oma uurimisrühmaga, et ka korrapärased kristallilised piirkonnad suurendavad polümeeris ionide liikumist [6]. Kuid vaatamata heale keemilisele ja mehaanilisele stabiilsusele on polüetüleenoksiidil põhinevatel elektrolüütidel madal Li-ioonjuhtivus toatemperatuuril ($\sigma \geq 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$). Selleks võivad olla mitmed põhjused:

- Liiga suur lokaalne kristallilisus
- Ioonide liikuvuse sõltuvus polümeeri ahelate liikumisest
- Ioonide klasterdumine

Kuna kõrgematel temperatuuridel (100 °C) on polümeerelektrolüütide ioonjuhtivus ligilähedane vedelikelektrolüütide ioonjuhtivusele ($\sigma \geq 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$), saaksime märkimisväärseid tulemusi, kui saavutaksime samas suurusjärgus ioonjuhtivuse toatemperatuuril [7,8]. Seetõttu on uuteks ideedeks kasutada polümeeride vahel ristahelaid, moodustades neist võrke või lisada elektrolüüti plastifikaatoreid ja nanoosakesi [7,9]. 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.

2.1.1. 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 [A,T]. Uurimustöodes on

enamasti käsitletud anioonidena ClO_4^- , BF_4^- ning PF_6^- . Viimast kasutatakse ka käesolevas töös. Eelnimetatud polümeeridega elektrolüütidel on kõrge mehaaniline stabiilsus, mis võimaldab neid painutada, rullida või voltida, et saada suurem kokkupuute pindala elektroodidega. Lisaks on tehtud suur samm ohutuse poole, kui kergestisüttivad ja võimalik ka, et lekkivad vedelikelektrolüüdid vahetatakse välja vähem toksiliste tahkete materjalide vastu[K].

On avaldatud uurimustöid, et Li-ioonid liiguvad väga hästi polüetüleenoksiidi amorfsetes piirkondades[X,S]. Selliste piirkondade osakaal suureneb temperatuuri tõustes ning kristallilisus väheneb tunduvalt 70 °C juures, mida ühtlasi minetatakse ka polümeeri sulamispunktiks [A,T,S]. Seega toatemperatuuril aga käsitletavate elektrolüütide ioonjuhtivus ($10^{-6} \dots 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$) praktilisi vajadusi ei rahulda, mistõttu jätkub uute polümeerse struktuuride välja arendamine, mille üheks võimalikeks suunaks oleks kopolümeeride kasutamine [A].

2.1.2. Geelpolümeer elektrolüüdid

Üks enamlevinud viise, kuidas polümeerelektrolüütide hea joonjuhtivus (10^{-4} Scm^{-1}) tuua kõrgetelt temperatuuridelt toatemperatuuri lähedale on lisades polümeersesse materjali orgaanilisi lahusteid või vedelikplastifikaatoreid [A]. Kirjanduse põhjal võib öelda, et enamlevinud lisanditena kasutatakse dimetüülkarbonaati (DMC), dietüülkarbonaati (DEC), propüleenkarbonaati (PC) ja teisi sarnaseid aineid, millede sulamistemperatuur on alla nulli või selle lähedal [A,7]. Geelpolümeer-elektrolüüdid või plastifitseeritud polümeerelektrolüüdid on oma olemusest vedeliku ja tahkise vahepealsed, omades seega nii tahkistele kui vedelikele iseloomulikke omadusi [6]. Selline duaalne iseloom muudab geelelektrolüüdid unikaalseks mistõttu antud materjalide edasiarendus on tähtsal kohal. 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 [A,8]. Kuna geelelektrolüüdid muudavad ka liitium elektroodide pinnad ebapüsivaks, on nende kasutamine taaslaetavates akudes piiratud [A].

2.1.3. Komposiitelektrolüüdid

Komposiitelektrolüüdid on tahked polümeerised elektrolüüdid, milles on hajutatult nano- või mikro osakesed enamasti inertsest keraamilisest materjalist [A,9,13]. Lisatavad osakesed jagunevad kahte põhilisse kategooriasse: aktiivsed ja passiivsed. Kus aktiivsed komponendid

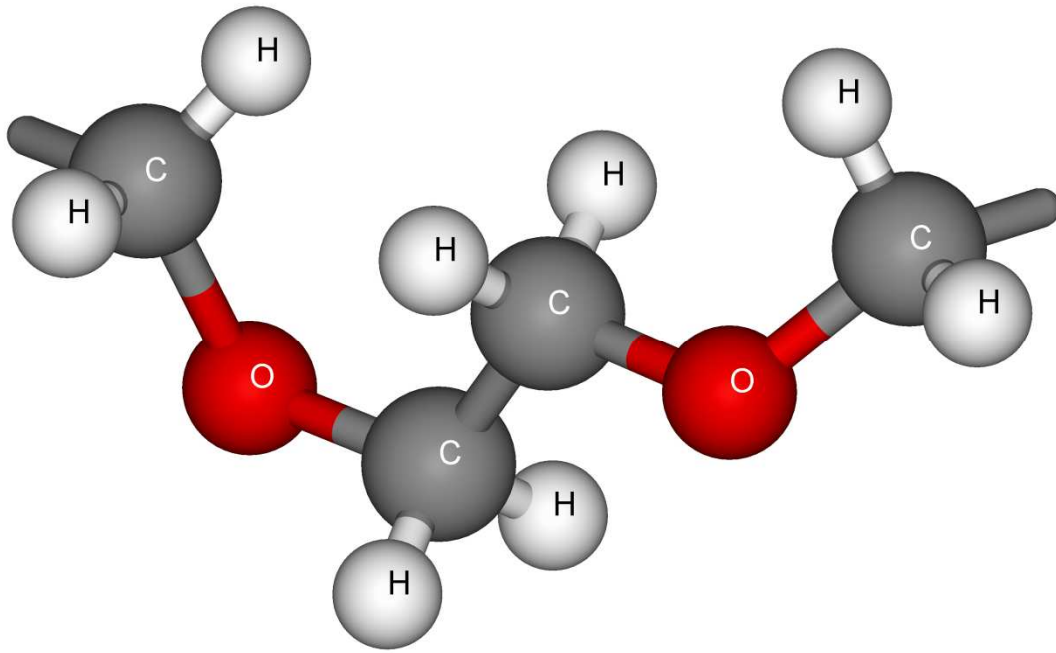
nagu näiteks Li_2N ja LiAl_2O_3 osalevad Li-ioonide liikumisprotsessis, kuid mitteaktiivsed Al_2O_3 , SiO_2 ja MgO Li-ioonide transpordiprotsessi kaasatud ei ole [9]. Valik passiivsete ja aktiivsete nanoosakeste vahel on olulise määravusega. Võib lugeda mitmetest teaduslikest artiklitest, kuidas osakeste suurus, mass ja laeng muudavad elektrolüütide morfoloogilisi, elektrokeemilisi ja mehaanilisi omadusi, mis omakorda mõjutavadioonjuhtivust [12].

Komposiitelektrolüütidele on omane stabiilne piirpind, mis annab hea kokkusobivuse elektroodidega ning madalam kristalliseerumistemperatuur [10,11]. Vaatamata saavutatud tulemustele jääb antud elektrolüütide ionjuhtivus toatemperatuuril ($10^{-6}\dots 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$) masstoodangu jaoks liiga madalaks [A].

Antud valdkonda on eksperimentaalselt keeruline uurida, sest katseandmete saamine nanoosakeste interaktsioonide kohta polümeeri ja liitiumiga aatomtasandil on raskendatud nende mõõtmete tõttu. Sellistel puhkudel on suureks abiks molekulaardünaamilised simulatsioonid, millest oli juttu peatükis 1.2.

2.2. Polüetüleenoksiid (PEO)

Polüetüleenoksiid, mis koosneb etüleenoksiidi $-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)-$ monomeeridest (joonis 2), oli esimene polümeer, mida 1973 aastal kasutati tahkete elektrolüütide katsetes. Siiani on PEO ka üks enimuuritud ja enimkasutatud polümeere, mis koos lihtsate anorgaaniliste sooladega, nagu leelismetalli halogeeniididega moodustavad tahke ioone juhtiva keskkonna [A]. See on tingitud PEO omadusest dissotsieerida metallisooli ning tema omadusest olla polaarne, mis on hea liitiumi liikuvuse jaoks. Arvatakse, et selline sooli lahustav ja liitiumkatioone koordineeriv omadus tuleneb PEO-l tema kindla järjestusega struktuurist ja polaarsetest -O-, -H-, -C-H- gruppidest polümeeri ahelal [R]. PEO-l põhinevate tahkete elektrolüütide eelisteks on ka madal kristalliseerumistemperatuur ($T_k \approx -60 \text{ }^\circ\text{C}$) ning suur molekulaarmass tagamaks mehaanilist stabiilsust [14]. PEO tihedus on 1300 kg/m^3 [raamat1].



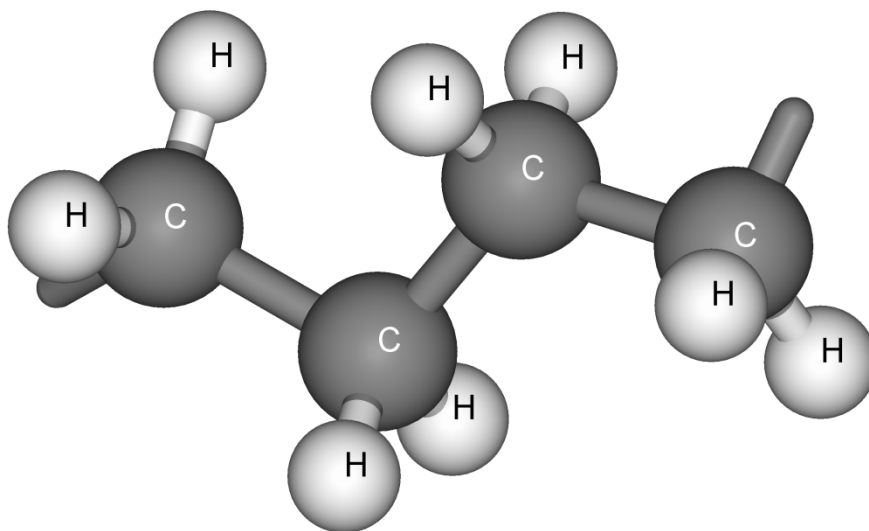
Joonis 2: Kaks järjestikust PEO monomeeri $-(CH_2OCH_2)-$

Täpsemalt võib öelda, et PEO on heterogeenne tavatemperatuuril, koosnedes kristallilistest PEO-soola piirkondadest ning amorfsetest piirkondadest, mis sisaldavad lahustunud soolaioone. Seetõttu on loodud mitmeid PEO-soola süsteeme, millede ioonjuhtivus ilmneb peamiselt amorfsetes piirkondades. Kuumutades polümeeri $100\text{ }^\circ\text{C}$ lähedale, hakkab oluliselt suurenema ioonjuhtivus ($\sigma \approx 10^{-4}\text{ Scm}^{-1}$), mis on tingitud kristallilise piirkonna sulamisest [1,14].

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

2.3. Polüetüleen (PE)

Polüetüleen on kõige levinum plastmass üle maailma, millest valmistatakse kilekotte, pudeleid ja isegi kuulikindlaid veste. PE on polümeer, mis koosneb etüleeni monomeeridest -CH₂- (joonis 3). Etüleeni molekul C₂H₄ koosneb kahest kaksiksidemega ühendatud CH₂-gruppist. Selliselt ühendatud PE ahelad võivad olla pikad lineaarsed, hargnenud või hoopis moodustanud võrgustikke. Materjali omadused sõltuvad polümeeride struktuuridest. Tiheduse järgi liigitatakse PE näiteks kümnesse erinevasse klassi alates ülimaldast tihedusest (880 kg/m³) kuni ülikõrge tiheduseni (940 kg/m³). PE on üks lihtsaima ehitusega poolkristalle, kus kristallilised piirkonnad vahelduvad korrastamata amorfsete faasidega. Tänu lineaarsele ja lihtsale ehitusele kasutatakse PE-d laialdaselt polümeeride struktuurides sõrestike ja ühendusaheladena [25,WIKI].



Joonis 3: Neljast -(CH₂)- monomeerist koosnev lõik PE ahelat

3. METOODIKA

3.1. Molekulaardünaamika

Materjalide uurimise meetodina kasutatakse viimasel ajal üha enam molekulaardünaamilisi (MD) simulatsioone, mis annab võimaluse uurida ja paremini mõista materjalide mikroskoopilis-dünaamilisi omadusi [L]. MD võimaldab simuleerida osakeste liikumist aines ja anda lähemat infot neid ümbritseva keskkonna struktuuri ning selle ajaliste muutuste kohta. Oma olemuselt kujutab MD simulatsioon klassikalise N-keha probleemi lahendamist numbrilisel meetodil, mis annabki omavahel vastastikmõjus olevate aatomite ja ionide ajalise evolutsiooni. Selline simulatsioonimeetod kasutab klassikalisi Newtoni seadusi aatomite, ionide ja molekulide vaheliste jõudude arvutamiseks, mis omakorda määravad ära osakeste kiirendused, millede integreerimisel saadakse järgmisel ajahetkel osakeste uued asukohad [N].

Simuleeritakse süsteeme, mis sisaldavad kuni 10^3 aatomit, mõnel juhtumil isegi kuni 10^6 aatomit ajaskaalas paar nanosekundit kuni sadu nanosekundeid. Simulatsioonide lihtsustamiseks fikseeritakse temperatuur, mis tuleneb aatomite lõplikust kineetilisest energiast [N].

Et atomaarsel tasemel modelleerides mõõta materjali makroskoopilisi omadusi, on üheks võimaluseks virtuaalselt suurendada uuritava aine kogust. Selleks kasutatakse 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 trajektoorist arvutatakse radiaaljaotusfunktsioon (RDF) ja koordinatsiooniarv (CN). RDF (Radial Ristribution Function) on paarikorrelatsioonifunktsioon, mis kirjeldab, aatomite paiknemist üksteise ümber (avaldis 1).

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

$n(r)$ 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 [baka19].

RDF-st arvutatakse koordineerimisarv, mis näitab kahe aatomitüübi vahelist kordineeritust ehk mitme aatomiga on meie poolt välja valitud aatom seotud. Matemaatiliselt on see keskmine aatomite arv uuritavast aatomist kauguste r_1 ja r_2 vahemikus, kus ρ on aine keskmine tihedus (valem2) [baka19].

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

3.2.2. Ruutkeskmine nihe

MSD (Mean-Square Displacement) on suurus, mis iseloomustab keskmist teepikkust, mille osake süsteemis läbib (valem 3) [baka20].

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

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 [baka19]. Kolmemõõtmelise süsteemi korral on difusioonikoefitsient arvutav järgmiselt [baka20,17].

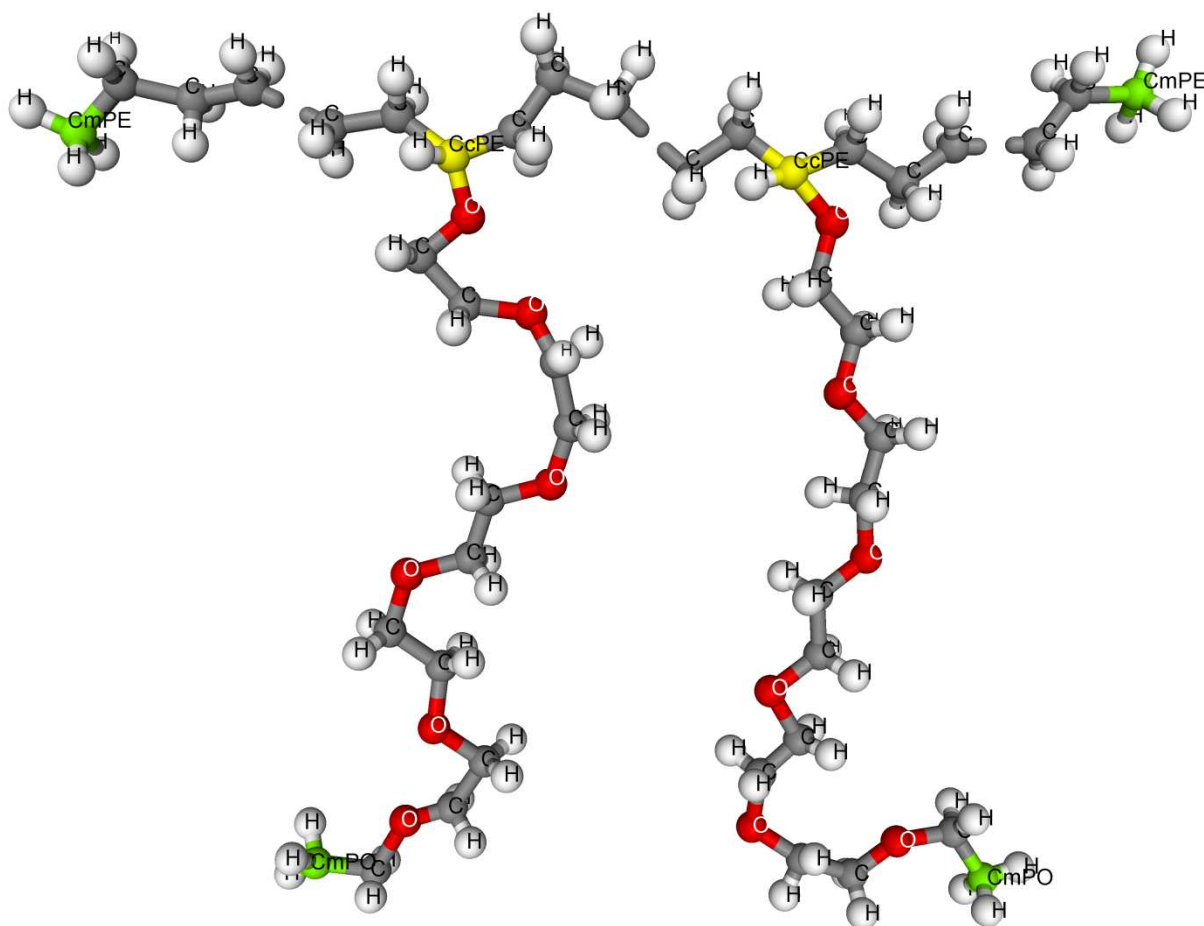
$$\frac{d}{dt}(MSD(t)) = 6D \quad (4)$$

Difusioonikoefitsiendi D ühikuks on $m^2 s^{-1}$ ning valemis (4) kajastuv 6 tuleb kahekordsest dimensioonist [16].

3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel

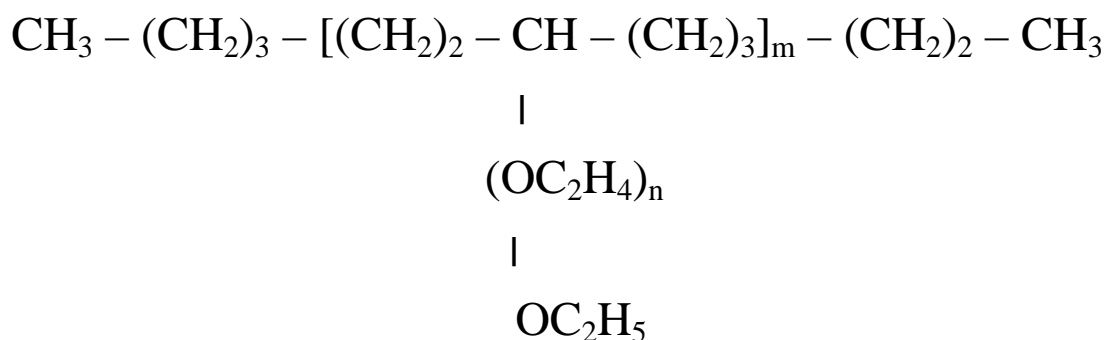
Käesolevas töös uurime täpsemalt hetero- ehk kopolümeerist koosneva elektrolüüdi ioonjuhtivaid omadusi. Kopolümeer on mitmest erinevast monomeerist koosnev polümeer, mis oma ülesehituselt jagunevad nelja põhiklassi: regulaarselt vahelduvad erinevad monomeerid; juhusliku paigutusega erinevatest monomeeridest koosnevad kopolümeerid; perioodiliselt vahelduvad lõigud, kus erinevad monomeerid on kindlas järjestuses ning plokk-kopolümeerid, kus erinevatest monomeeridest homopolümeerid on omavahel seotud kovalentsete sidemetega [F,E,J,L]. Plokk-kopolümeerid võivad sisaldada ka harusid ehk kõrvalahelaid[18-20].

Antud töös käsitletav polümeer on oma olemuselt erijuht kõrvalahelatega kopolümeerist, mille korral peaahelel koosneb ühte tüüpi homopolümeerist ja kõrvalahelad teist tüüpi homopolümeerist. Peaahele moodustub polüetüleenist (PE) ja kõrvalahelad polüetüleenoksiidist (PEO) (joonis 4). Valitud ained on ülevaatlikult iseloomustatud peatükkides vastavalt 2.3 ja 2.2.



Joonis 4: Polümeeri struktuur kahest korduvast ühikust, koos peaahele otsadega.

Kõrvalahel kinnitub kovalentse sidemega iga kuuenda etüleenimonomeeri külge, asendades seal ühe vesiniku etüleenoksiidi hapnikuga. Polüetüleeni peahel algab ja lõpeb metüülrühmaga, nizamuti on kõrvalahel termineeritud metüülrühmaga. Seotud struktuur on esitatud kokkuvõtlikult (joonisel 5) ning uuritud polümeeride struktuur on kirjeldatud (joonisel 6).



Joonis 5: Polümeeri struktuurivalem.

Kokku koostati 6 erineva kõrvalahelate pikkustega süsteemi, mille parameetrid on välja toodud tabelis 1. Kõrvalahelate pikkused olid 15 PEO monomeerist kuni 4 PEO monomeerini ning kõrvalahelate arv varieerus vastavalt 51 ja 148 vahel. Igas süsteemis oli arvuliselt üks polümeer ja lisatud LiPF_6 soolade kontsentratsioon valiti selline, et Li^+ -ioonide ja kõrvalahelate hapnike suhe oleks 1:12.

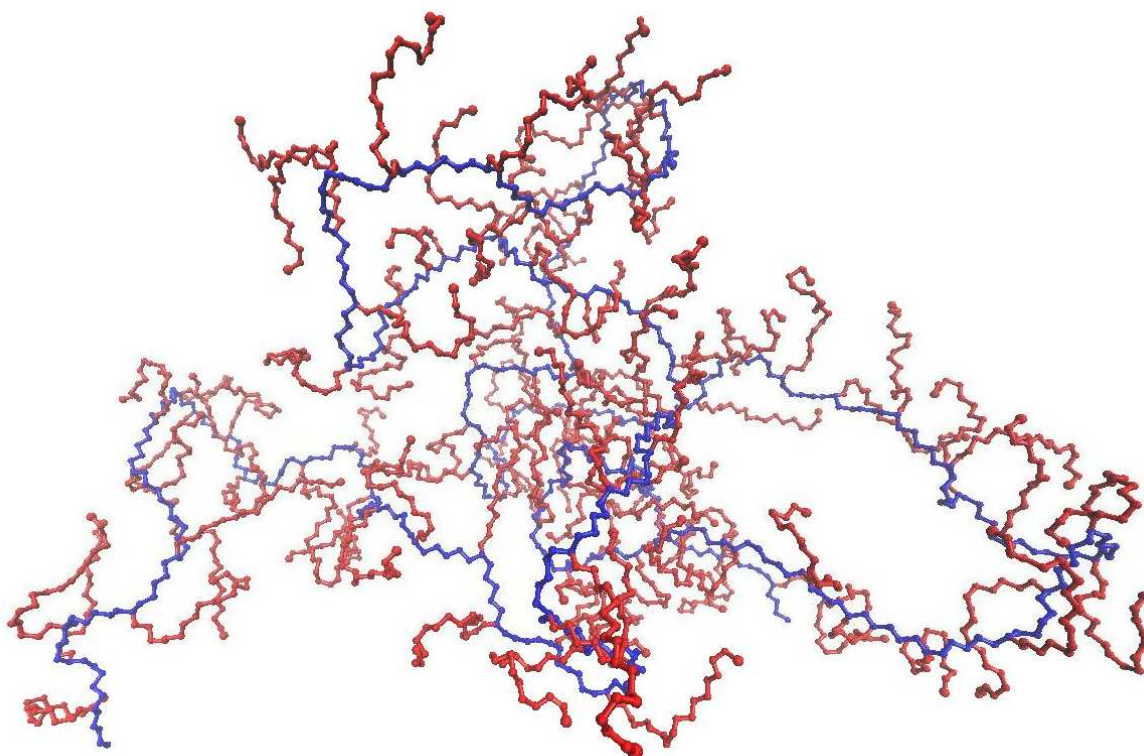
Kõrvalahela pikkus	n	m	LiPF_6	Li:EO
15 EO	14	51	63	1:12
12 EO	11	62	62	1:12
10 EO	9	73	60	1:12
8 EO	7	88	58	1:12
6 EO	5	110	55	1:12
4 EO	3	148	50	1:12

Tabel 1: Modelleeritud süsteemide parameetrid.

3.4 Simulatsioonidetailid

3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused

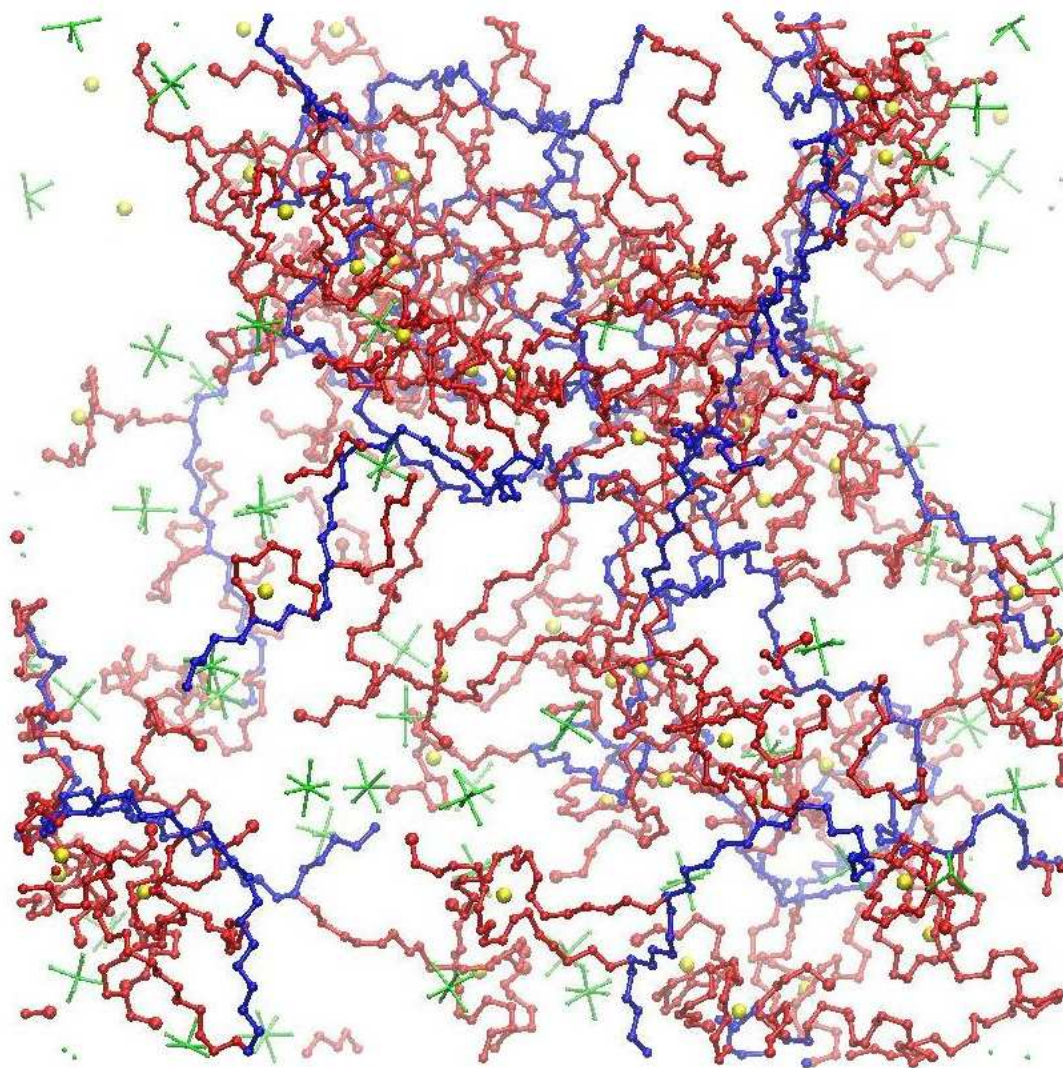
Süsteemi koostamiseks genereeriti peaahtel koos kõrvalahelatega Monte Carlo meetodil programmiga *mcgen* (joonis 6) [baka 22]. Seejärel paigutati genereeritud algmudel 60Å x 60Å x 60Å suurusesse simulatsiooniboksi (joonis 7), mille omadusi kirjeldati peatükis 3.1. Lõpuks lisati simulatsiooniboksi juhuslikult valitud ruumipunktidesse Li⁺-ioonid ja PF₆⁻-ioonid.



Joonis 6: 6 EO süsteem peale ahelate genereerimist. Sinisega on kujutatud peaahtel ja punasega kõrvalahelad.

MD simulatsioonid teostati programmiga *DL_POLY 2* [baka 23]. Iga süsteemi simulatsioon sisaldas 4 etappi, millest esimesel kahel etapil hoiti Li⁺-ioonid ja PF₆⁻-ioonid algses asukohas. Selliselt soolade kinni hoidmine simulatsiooni algfaasis laseb polümeeri ahelatel liikuda ionide vahele ja leida seal energeetiliselt sobivam asend. Simulatsiooni esimeses etapis kasutati NVT-ansamblit, mille korral osakeste arv *N*, ruumala *V* ja temperatuur *T* hoiti konstantsena. 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

lasti süsteemi ruumala lahti, kuid hoiti konstantsena osakeste arvu N , rõhku P ja temperatuuri T . Termostaadi ajakonstant oli 0.1 ps ja barostaadil vastavalt 0.3 ps. Temperatuuril 293 K ja rõhul 1 atm toimus simulatsioon 20 ns jooksul ajasammuga 1 femtosekund. Simulatsiooni kolmas ja neljas etapp on identsed esimese ja teise etapiga, kuid erinevad selle vahega et nüüd lasti ioonidel süsteemis vabalt liikuda.



Joonis 7: 6 EO süsteem perioodilises simulatsioonirakus. Sinisega on kujutatud peaahtel, punasega kõrvalahelad, rohelisega soola anioonid PF_6^- ja kollasega Li^+ -ioonid

Statistiliseks analüüsiks valiti simulatsiooni viimane ehk neljas etapp ning koguti andmeid iga 1000 ajasammu ehk 1 pikosekundi tagant. Selline femptosekundiline arvutustäpsus tagab realistliku simulatsiooni ning pikosekundiline andmete kirjutamise tihedus analüüsiks piisava täpsuse.

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 [baka23].

3.5.1. Aatomite osalaengud

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

Aatomi tüüp	Mass /amü	Laeng /e	Märkused	Viide
C _{PE}	12.01070	-0.1620	PE süsinik	[10]
C _{cPE}	12.01070	-0.0810	PE-d ja PEO-d siduv süsinik	[10]
C _{mPE}	12.01070	-0.1620	PE metüülrühma süsinik	[10]
H _{PE}	1.00794	0.0810	PE vesinik	[10]
H _{mPE}	1.00794	0.0540	PE metüülrühma vesinik	[10]
H _{cPE}	1.00794	0.0810	Siduva süsiniku vesinik	[10]
C _{PEO}	12.01070	0.1030	PEO süsinik	[11]
C _{mPEO}	12.01070	0.1032	PEO metüülrühma süsinik	[11]
O _{PEO}	15.99940	-0.3480	PEO hapnik	[11]
H _{PEO}	1.00794	0.0355	PEO vesinik	[11]
H _{mPEO}	1.00794	0.0236	PEO metüülrühma vesinik	[11]
Li	6.94100	1.0000	Liitiumioon	[12]
P	30.97380	1.4000	Fosfor	[13]
F	18.99840	-0.4000	Floor	[13]

Tabel 2: Kasutatud aatomite massid ja laengud.

3.5.2. Sidemepotentsiaalid

Aatomivahelist keemilist sidet kirjeldatakse harmoonilise potentsiaaliga [baka 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} H_{xPE} = H_{PE}, H_{cPE}, H_{mPE}

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

tüüp	Sideme	Jõukonstant /kcal mol ⁻¹	K	Pikkus r ₀ /Å	Viide
C _{PE} -C _{xPE}		620.0		1.526	[5]
C _{xPE} -H _{xPE}		680.0		1.09	[5]
C _{cPE} -O _{PEO}		500.0		1.43	[14]
C _{PEO} -C _{yPEO}		505.0		1.54	[14]
C _{PEO} -O _{PEO}		500.0		1.43	[14]
C _{yPEO} -H _{yPEO}		510.0		1.09	[14]
P-F		400.0		1.635	[13]

Tabel 3: Keemiliste sidemete potentsiaaliparameetrid.

3.5.3. Valentsnurgad

Valentsnurga energiat kirjeldab harmooniline potentsiaal [baka 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).

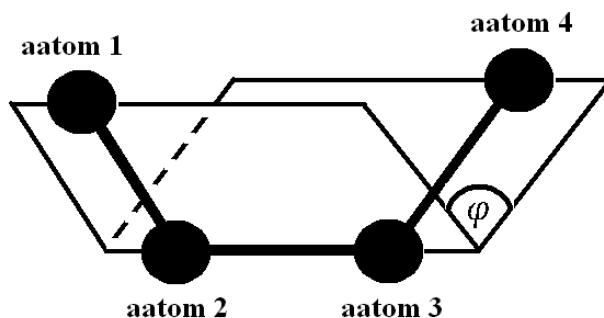
Töös kasutatud jõukonstandid ja tasakaaluolekule vastavad nurgad on summeeritud (tabelis4).

Nurga tüüp	Jõukonstant K /kcal mol ⁻¹ rad ⁻²	Nurk θ_0 /°	Viide
C _{PE} -C _{PE} -C _{xPE}	80.0	109.50	[5]
H _{PE} -C _{PE} -H _{PE}	70.0	109.50	[5]
H _{PE} -C _{PE} -C _{xPE}	100.0	109.50	[5]
H _{cPE} -C _{cPE} -C _{PE}	100.0	109.50	[5]
C _{PE} -C _{cPE} -C _{PE}	80.0	109.50	[5]
H _{mPE} -C _{mPE} -H _{mPE}	70.0	109.50	[5]
H _{mPE} -C _{mPE} -C _{PE}	100.0	109.50	[5]
C _{cPE} -O _{PEO} -C _{PEO}	219.0	112.00	[11]
O _{PEO} -C _{cPE} -H _{cPE}	98.0	109.45	[14]
O _{PEO} -C _{cPE} -C _{PE}	152.9	110.00	[11]
O _{PEO} -C _{PEO} -C _{yPEO}	152.9	110.00	[11]
C _{PEO} -O _{PEO} -C _{PEO}	219.1	112.00	[11]
O _{PEO} -C _{PEO} -H _{PEO}	98.0	109.45	[14]
H _{yPEO} -C _{yPEO} -O _{PEO} -H _{yPEO}	83.1	109.45	[14]
H _{PEO} -C _{PEO} -C _{yPEO}	93.0	109.45	[14]
H _{mPEO} -C _{mPEO} -C _{PEO}	93.0	109.45	[14]
F-P-F	200.0	90.00	[13]

Tabel 4: Valentsnurdade potentsiaaliparameetrid.

3.5.4. Dihedraalnurgad

Dihedraalnurk on nurk kahe tasandi vahel (joonis 8), kus ühe tasandi määravad aatomid 1, 2 ja 3 ning teise tasandi aatomid 2, 3 ja 4, nelja järjestikuse aatomi korral [baka29].



Joonis 8: 4 aatomite 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 arvutatud dihedraalnurkade potentsiaali parameetrid on tabelis 5. Kõigi teiste dihedraalnurkade potentsiaalsed nurgad arvutatakse avaldise 10 järgi [baka 23].

Dihedraalnurga tüübid	Avaldis	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	[15]
$C_{PE}-C_{cPE}-O_{PEO}-C_{PEO}$	9	1.238295 1.340394	1.497879 -3.684750	-0.161957 -1.090618	0.852339	[11]
$C_{cPE}-O_{PEO}-C_{PEO}-C_{PEO}$	9	1.238295 1.340394	1.497879 -3.684750	-0.161957 -1.090618	0.852339	[11]
$C_{PEO}-C_{PEO}-O_{PEO}-C_{PEO}$	9	1.238295 1.340394	1.497879 -3.684750	-0.161957 -1.090618	0.852339	[11]
$O_{PEO}-C_{PEO}-C_{PEO}-O_{PEO}$	9	0.528204 3.629221	4.261889 -7.753174	-3.312786 -0.284378	2.943021	[11]
$C_{PEO}-O_{PEO}-C_{PEO}-C_{mPEO}$	9	1.238295 1.340394	1.497879 -3.684750	-0.161957 -1.090618	0.852339	[11]

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 [baka 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).

Elektrostaatilise vastasmõju potentsiaalne energia avaldub:

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

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	$K_4 /$ $kcal \text{ mol}^{-1} \text{ \AA}^{12}$	$K_5 /$ $kcal \text{ mol}^{-1} \text{ \AA}^6$	Viide
C _{xPE}	C _{xPE}	1043080.2	675.6	[5]
C _{xPE}	H _{xPE}	97171.5	126.9	[5]
C _{xPE}	C _{yPEO}	1079430.3	680.3	[11]
C _{xPE}	H _{yPEO}	123783.6	185.4	[11]
C _{xPE}	O _{PEO}	449796.1	380.3	[11]
H _{xPE}	H _{xPE}	7516.1	21.7	[5]
H _{xPE}	C _{yPEO}	91628.8	121.9	[11]
H _{xPE}	O _{PEO}	38181.5	68.2	[11]
H _{xPE}	H _{yPEO}	10507.5	33.2	[11]

Tabel 7: Potentsiaaliparameetrid avaldise (12) jaoks.

Aatom	Aatom	$K_1 /$ $kcal\ mol^{-1}$	$K_2 /$ Å	$K_3 /$ $kcal\ mol^{-1}\text{Å}^6$	Viide
C_{xPE}	Li	31574.0	0.15362	24.4	[13]
C_{xPE}	P	858371.4	0.21670	1150.2	[13]
C_{xPE}	F	164064.4	0.23295	212.2	[13]
H_{xPE}	Li	31463.3	0.15103	4.3	[13]
H_{xPE}	P	512948.5	0.19564	204.0	[13]
H_{xPE}	F	78494.7	0.20266	37.6	[13]
C_{PEO}	C_{yPEO}	31615.1	0.30251	647.8	[11]
C_{yPEO}	O_{PEO}	42931.6	0.2755	352.8	[11]
C_{yPEO}	H_{yPEO}	15046.7	0.27151	181.5	[11]
C_{yPEO}	P	45094.0	0.26681	1227.0	[13]
C_{yPEO}	F	45094.0	0.26681	101.0	[13]
H_{yPEO}	P	18965.0	0.24254	253.0	[13]
H_{yPEO}	F	12300.0	0.24137	45.0	[13]
O_{PEO}	H_{yPEO}	20432.6	0.2445	98.8	[11]
H_{PEO}	H_{yPEO}	7161.2	0.2405	50.8	[11]
O_{PEO}	P	101480.0	0.23641	967.0	[13]
O_{PEO}	F	101480.0	0.23641	206.0	[13]
C_{mPEO}	C_{mPEO}	31615.1	0.30251	647.8	[11]
O_{PEO}	O_{PEO}	58298.9	0.24849	192.1	[11]
H_{mPEO}	H_{mPEO}	7161.2	0.2405	50.8	[11]

Tabel 6: Potentsiaaliparameetrid avaldise (11) jaoks.

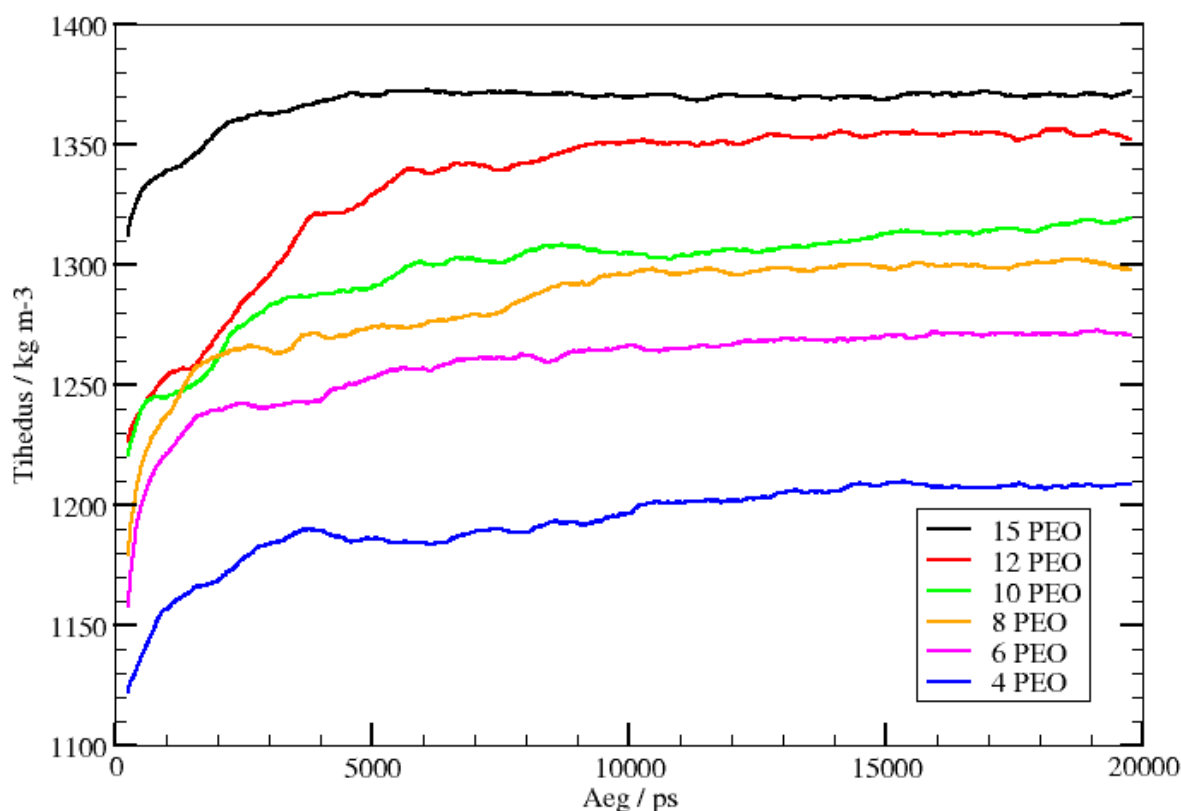
Aatom	Aatom	$K_6 /$ $kcal\ mol^{-1}$	$K_7 /$ Å	$K_8 /$ $kcal\ mol^{-1}\text{Å}^6$	$K_9 /$ $kcal\ mol^{-1}\text{Å}^4$	Viide
C_{yPEO}	Li	8140.0	0.37994	0	473.2	[16]
H_{yPEO}	Li	13139.0	0.22852	0	94.1	[16]
O_{PEO}	Li	191106.0	0.1751	0	76.9	[16]
Li	Li	44195.0	0.13742	0	9.4	[16]
Li	P	2964.0	0.48781	0	270.0	[13]
P	P	5000000.0	0.2	2350.0	600.0	[13]
P	F	2014881.0	0.2324	500.0	195.0	[13]
F	F	135782.0	0.21997	80.0	31.0	[13]

Tabel 8: Potentsiaaliparameetrid avaldise (13) jaoks.

4. TULEMUSED JA ANALÜÜS

4.1. Süsteemi genereerimine ja tasakaalustumine.

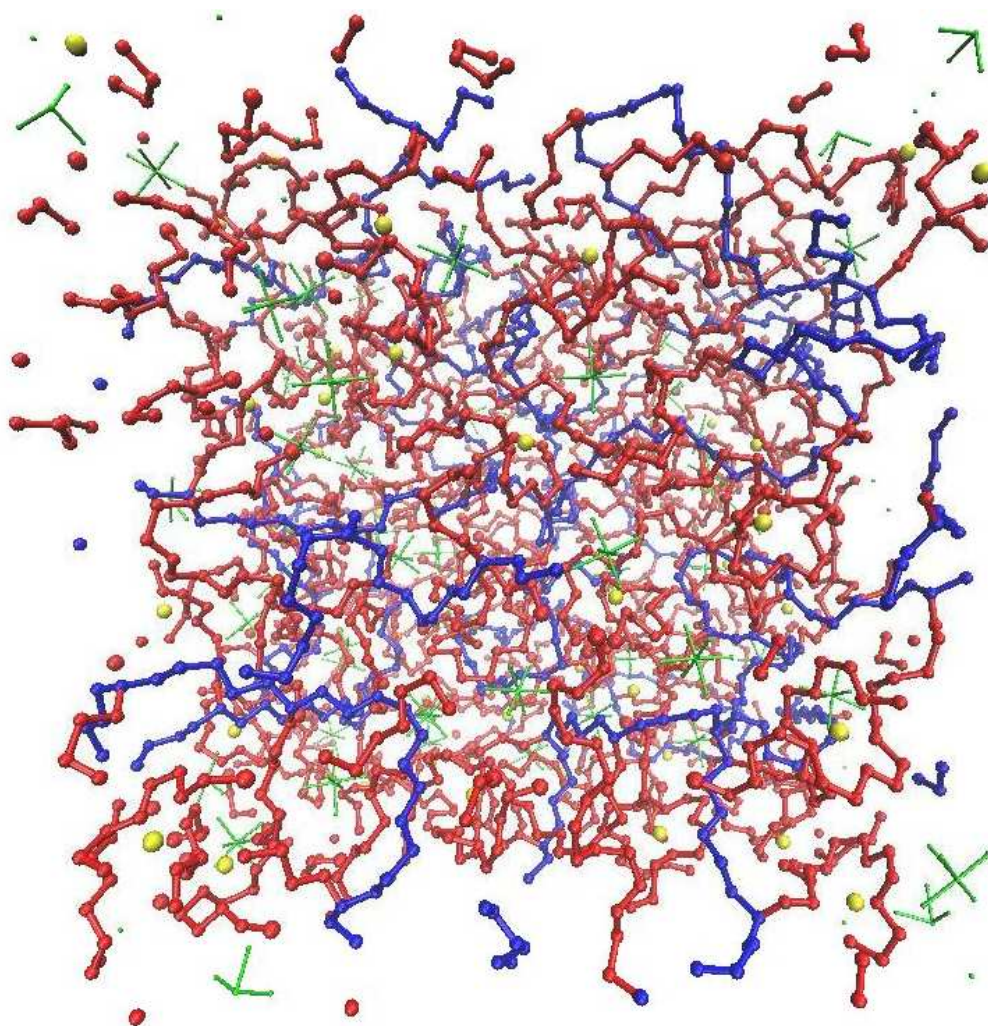
Nagu juba eelnevalt mainitud lisati genereeritud PE/PEO-d ahelaid sisaldanud 60 x 60 x 60 Å boksi juhuslikult valitud kohtadesse vajalik arv Li^+ -ioone ja PF_6^- -ioone. Et PE/PEO tihedus selles boksis ei vastanud ilmselgelt aine reaalsele tihedusele, siis toimus teises ja neljandas etapis NPT käigus boksi lineaarmõõtmete vähenemine ehk aine tiheduse kasvamine. Viimase etapi alguses kahanesid simulatsiooniboksi mõõtmed 40Å x 40Å x 40Å-ni ning süsteemi tiheduse ajaline käik on välja toodu (joonisel 9). Simulatsiooni etapid on kirjeldatud peatükis 3.4.1. Tihedus saavutas realistliku väärtuse keskmiselt 5 ns peale NPT algust ja jäi kuni simulatsiooni lõpuni suhteliselt stabiilseks kõige kuue süsteemi korral. Jooniselt on näha sõltuvus, et kõrvalahelate pikenedes kasvab ka süsteemi tihedus. Kuna pikemate kõrvalahelate korral suureneb ka süsteemis PEO osakaal PE suhtes. Üldiselt on kõigi süsteemide ehk uuritava elektrolüüdi tihedus vahemikus 1200-1370 kg/m^3 . Analoogsel $\text{PEO}_{[30]}$ - LiPF_6 -l põhineval simulatsioonil saadi elektrolüüdi tiheduseks 1350 kg/m^3 [21].



Joonis 9: Süsteemide tiheduste ajaline sõltuvus

4.2. Süsteemi struktuur

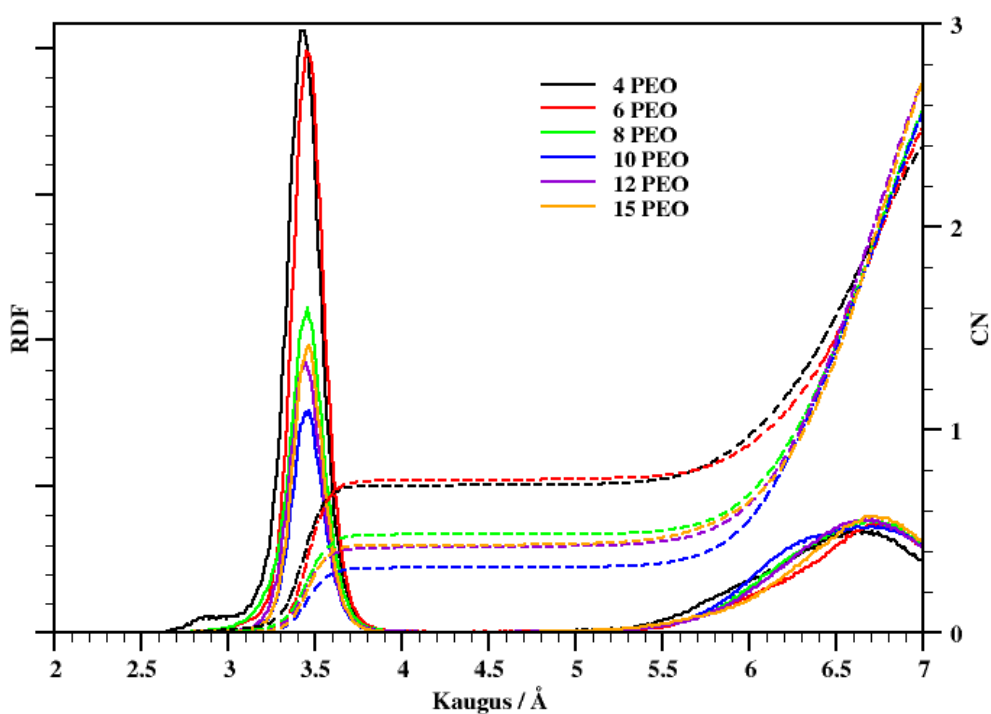
Simulatsioonibokside põhjalikul vaatlusel saame ülevaatliku informatsiooni süsteemi organiseerituse kohta. (joonisel 10) on näha 6 EO pikkuste kõrvalahelatega süsteemi simulatsiooni lõpphetk. Pildilt on selgelt näha, et soolad on lahustunud ioonideks polümeeri ahelate polaarsetes osades, mida oligi oodata tänu Li-ioonide ja ahela hapnike vaheliste interaktsioonide tõttu. On märgata ka, et polüetüleenist peaahele on kohati paindunud üksteise lähedale, moodustades mingismõttes eraldava ruumiosa. Mõned osad mittepolaarsest peaahele aga kalduvad olema vedrukujuliselt, mis takistab kõrvalahela hapnikel moodustada mittevajalikke interaktsioone. Näiteks ahela põimudes ümber Li-iooni takistades viimase liikumist.



Joonis 10: 6 EO süsteem perioodilises simulatsioonirakus. Sinisega on kujutatud peaahele, punasega kõrvalahelad, rohelisega soola anioonid PF_6^- ja kollasega Li^+ -ioonid.

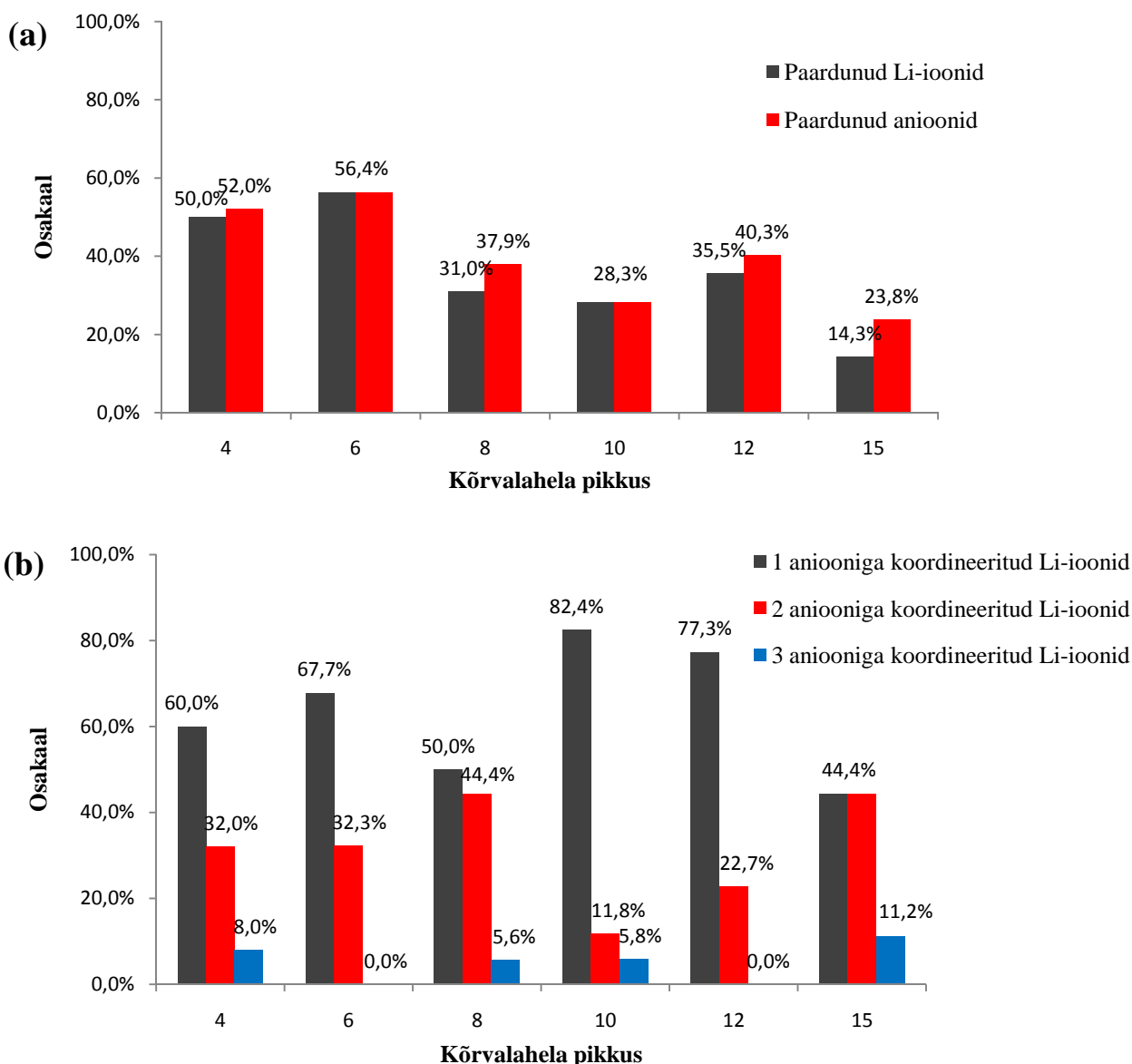
4.3. Li⁺-iooni koordinatsioon anioonidega

Li⁺-ioonide liikuvuses elektrolüüdis omab olulist rolli nende vastasmõju anioonidega. Varasematest katse ja simulatsioonandmetest on teada liitium-soolade trend paardumisele [22]. Käesolevas töös uuritud süsteemide puhul pole soola suurimate agregaatide teke väga suureks probleemiks, sest Li⁺-ioonide keskmine koordinatsiooniarv jääb 0,3 ja 0,8 vahele sõltuvalt kõrvalahelate pikkusest (joonis 11). See tähendab seda, et keskmiselt on iga liitium poole simulatsiooniajast seotud elektrostaatika ja Van der Waalsi tõttu püsivalt ühe aniooniga. Vastavalt Li⁺-iooni ja aniooni RDF-i piigi asukohale loeme ionidevaheliseks keskmiseks kauguseks 3.5 Å. Antud tulemus langeb ka samasse suurusjärku Li⁺-iooni ja aniooni kaugusega ristahelatega PEO₃₀-LiPF₆ süsteemis [12].



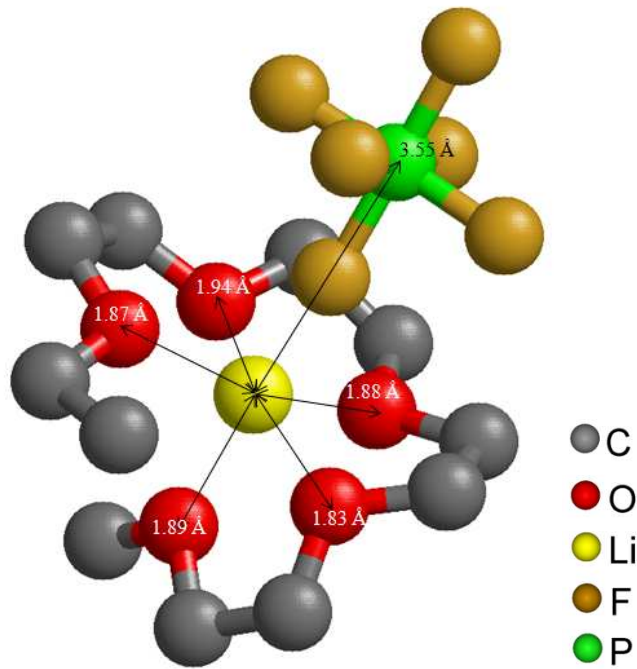
Joonis 11: Li⁺-ioon ja aniooni radiaaljaotusfunktsioonid ning koordinatsiooniarvud.

Detailsemaks analüüsiks koostati histogrammid süsteemide kaupa, mis näitavad Li⁺-ioonide ja anioonide paardumiste osakaalu (joonis12a). Jooniselt on selge näha, et pikemate kõrvalahelatega süsteemides on rohkem täielikult lahustunud soolasid ning lühemate kõrvalahelatega (4 EO ja 6 EO) süsteemides on paardunud ionide osakaal 50% ja suurem. See võib olla tingitud selles, et lühemad kõrvalahelad on lähemal peahelale ning neil on väiksem võimalus moodustada ühtset PEO ahelatest koosnevat võrgustikku. Lühikeste kõrvalahelate korral on täielikuks Li⁺-iooni kordineerimiseks vaja ka hapnike naaber kõrvalahelatest.



Joonis 12: Paardunud või klasterdunud Li^+ -ioonid ja anioonid (a), Li^+ -ioone koordineerivate anioonide hulk (b), kõrvalahelate pikkuste kaupa.

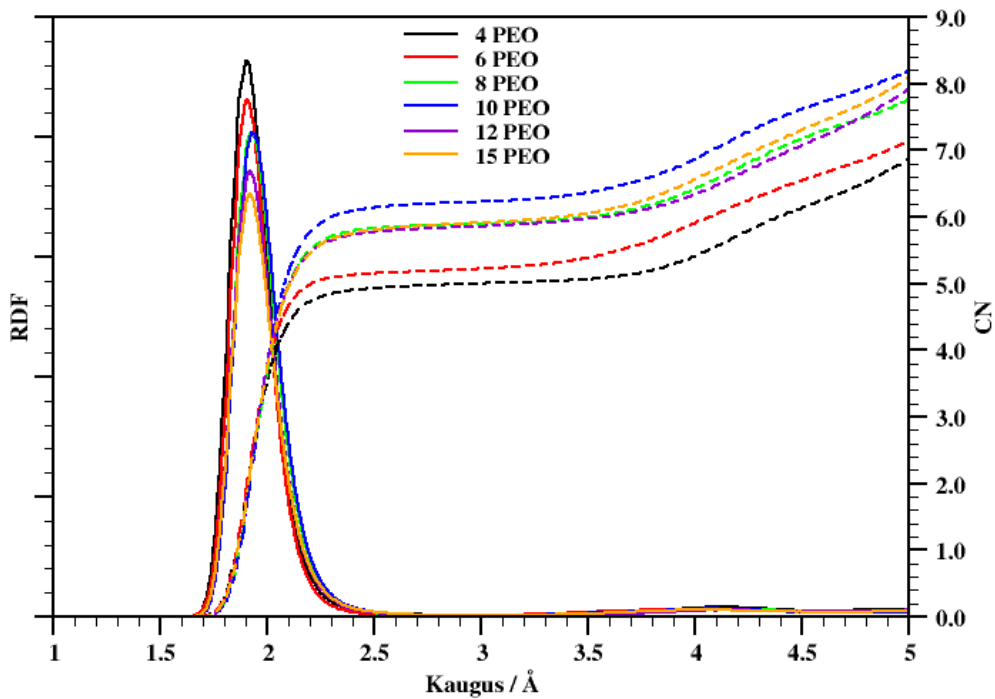
Üsna keeruline on leida trende kation – anioon paardumiste arvudes süsteemide kaupa (joonisel 12 b) siiski kerge tendents on numbriliselt väiksemate koordinatsioonide korral, kui välja arvata 10 EO ja 12 EO pikkustega kõrvalahelatega süsteemid. Kolme ja enam aniooniga seotud Li^+ -ioonide komplekse esines kõigis süsteemides harva, valdav on koordinatsioon ühe aniooniga (joonis 13). Mida on ka täheldatud eksperimentaalsetes katsetustes [23]. Kõige pikemate kõrvalahelatega süsteem eristub teistest madala ionide paardumise, kuid suurema klasterdumise poolest. Simulatsioonibokside lähemal vaatlusel leiti, et ionide klastrid sisaldavad tüüpiliselt 2 Li^+ -iooni ja 2-3 PF_6^- aniooni. Üldiselt anioonide veidike suuremat osalust klastrites näitab ka joonisel 12 (a) ionipaari osakaalude erinevus mõnede süsteemide puhul.



Joonis 13: Tüüpiline ühe aniooni ja 5 O_{PEO} poolt koordineeritud Li^+ -iooni.

4.5. Li^+ -iooni koordinatsioon kõrvalahela hapnikutega

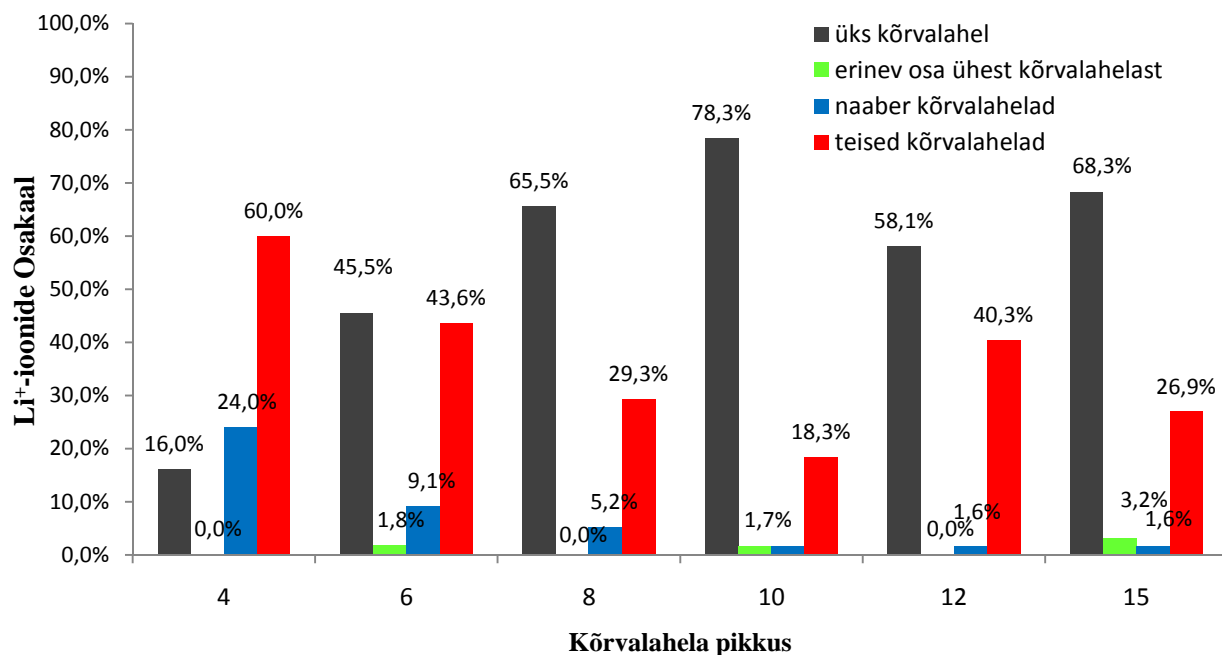
Li^+ -ioonide liikumine PEO-d sisaldavas süsteemis toimub, kas pikki PEO ahelat või väljaspool seda paaris või klastris koos aniooni(de)ga. Sestap on huvitav heita pilk peale Li^+ -ioonide ja kõrvalahelate interaktsioonile (joonis 14).



Joonis 14: Li^+ -iooni ja O_{PEO} radiaaljaotusfunktsioonid ning koordinatsiooni arvud.

Li⁺-iooni ja kõrvalahela hapniku radiaaljaotusfunktsioon annab nendevaheliseks keskmiseks kauguseks 1.9 Å, mis on suhteliselt kooskõlas neutroondifraktsioonimõõtmistest saadud kaugusega 1.95 Å [baka 19]. Koordinatsiooni arv on simuleeritud süsteemide korral vahemikus 5.0...6.2. Selline murdarvuline koordinatsiooni arv tähendab, et enamus katioone on koordineeritud üldjuhul kas 5 või 6 ahelahapnikuga.

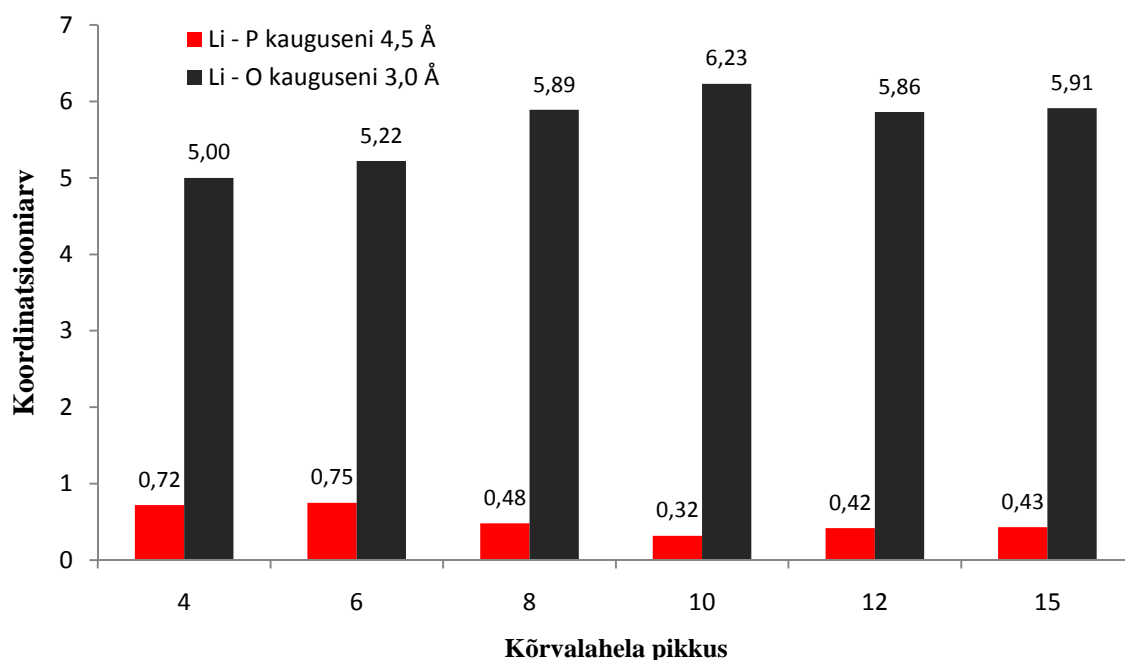
Li⁺-ioonide ja ahelahapnike koordinatsiooni iseloomustab detailsemat (joonis 15), kus on protsentuaalselt välja toodud millised ahelahapnikud on interaktsioonis Li⁺-ioonidega. Selgelt näeme, et katioonide hulk, mis on seotud ühe ahela hapnikutega, kasvab kõigis süsteemides järk-järgult kuni 10 EO pikkuste kõrvalahelateni, peale mida see langeb. Samal ajal Li⁺-ioonide hulk mis on seotud lisaks naaberkõrvalahelatega väheneb 4 EO süsteemist üle 6 EO ja 8 EO kuni 10 EO pikkuste kõrvalahelatega süsteemini ning seejärel hakkab taas suurenema. Mis jällegi märgib, et lühikeste kõrvalahelate korral peab katiooni täielikuks koordineerimiseks lisaks ühele ahelale olema kaasatud ka anioon, naaberkõrvalahelad või teised kaugemal asuvad kõrvalahelad.



Joonis 15: Li⁺-ioonide koordinatsioon kõrvalahelatega.

Pikemate kõrvalahelate 10 EO, 12 EO ja 15 EO puhul on PEO sõrestiku tekkimise tõenäosus suurem, seega suureneb ka võimalus Li⁺-ioonide koordinatsiooniks erinevate kõrvalahelatega. Kõrvalahelate kasvades tekkinud kaks trendi – suurenev tõenäosus täielikuks Li⁺-iooni koordineerumiseks ahela hapnike poolt ja suurenev PEO sõrestiku tekkimise võimalus, koos seletavadi sarnasuse (joonis 15) 8 EO ja 15 EO süsteemide vahel.

Katioonide täielik koordinatsioonisfäär on süsteemide kaupa summeritud (joonisel 16), mille moodustavad katioonidest kuni 4,5 Å kaugusel olevad PF_6^- -ioonid ja kuni 3,0 Å kaugusel olevad ahela hapnikud. Süsteemides olevate katioonide summaarne koordinatsiooni arv on keskmiselt 6-7, mis on küllaltki kõrge kuid mitte ebareaalne samuti on see mõjutatud ka kasutatud kauguste kriteeriumitest. Tulemused näitavad, kui kasvab katiooni koordinatsioon kõrvalahelalahapnikutega, siis kahaneb koordinatsioon anioonidega ja vastupidi. Samuti on seda võimalik välja lugeda jooniste 14 ja 11 põhjal. Nagu juba eelnevalt väideti, katioonide ja anioonide koordinatsiooni arv väheneb kõrvalahelate pikenedes, mis on tingitud ühtlasema PEO sõrestiku omadusest paremini sooli lahustada.

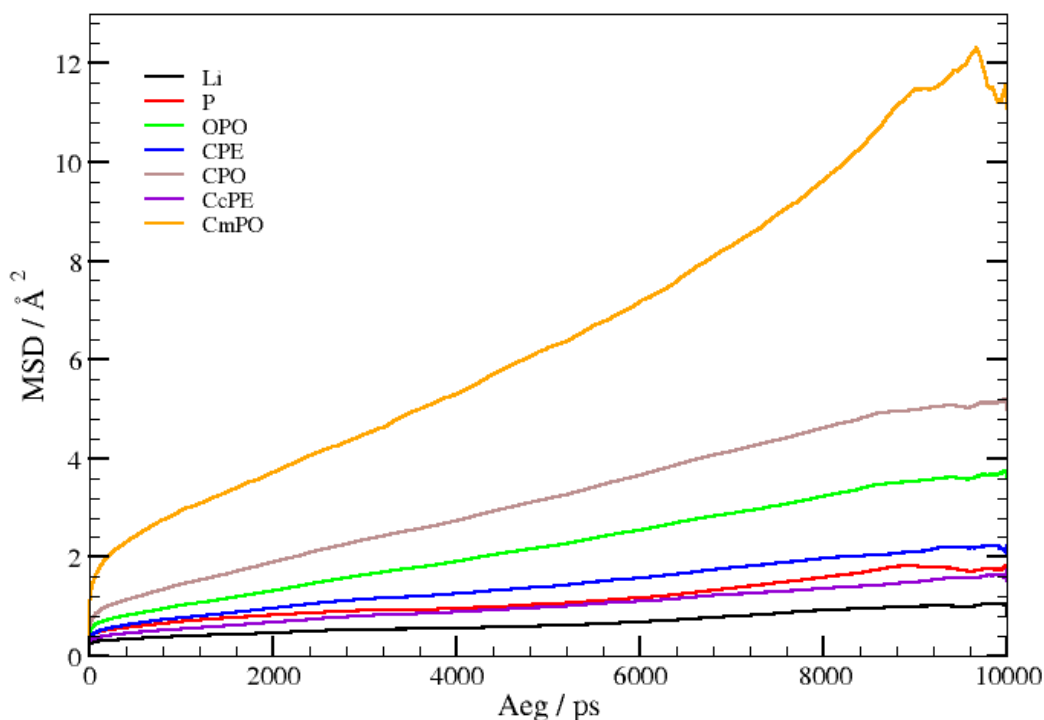


Joonis 16: Li^+ -ioonide koordinatsioon kõrvalahelatega.

Võime täheldada ka, et kõrvalahela hapnike koordinatsiooni arv (joonisel 16) järgib täpselt Li^+ -ioonide koordinatsiooni, mis on seotud ühe kõrvalahelaga (joonisel 15). Seega on tendents, kõrvalahelalahapnike koordinatsiooni arvu suurenemisele, kui kation on koordineeritud järjestikuste hapnikutega ühes kõrvalahelas. Katioonide ja ahelalahapnike koordinatsiooni arv on siiski suurim 10 EO pikkusteliste kõrvalahelatega süsteemis. Vaatamata sellele, et 10 ahela hapniku on rohkem, kui oleks vajalik katiooni täielikuks koordineerimiseks (6-7), tundub just selline kõrvalahela pikkus olema optimaalne sidumaks katiooni ahelaga.

4.6. Aatomite liikuvus süsteemis

Molekulaar dünaamilistes simulatsioonides hinnatakse aatomite dünaamikat üldjuhul ruutkeskmise nihke (MSD) abil, mis on võrdeline difusioonikoefitsiendiga. MSD põhjal (joonis 17) ilmneb, et kõige suurema liikuvusega on kõrvalahelate otsad (CmPEO) ja kõige väiksema liikuvusega on Li⁺-ioonid.



Joonis 17: 10 EO süsteemi MSD / Å² aatomite kaupa.

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 tugeva elektrostaatika 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. 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. Antud liikuvuste järjekord on omane kõigile süsteemidele.

4.7. Ioonide liikuvused

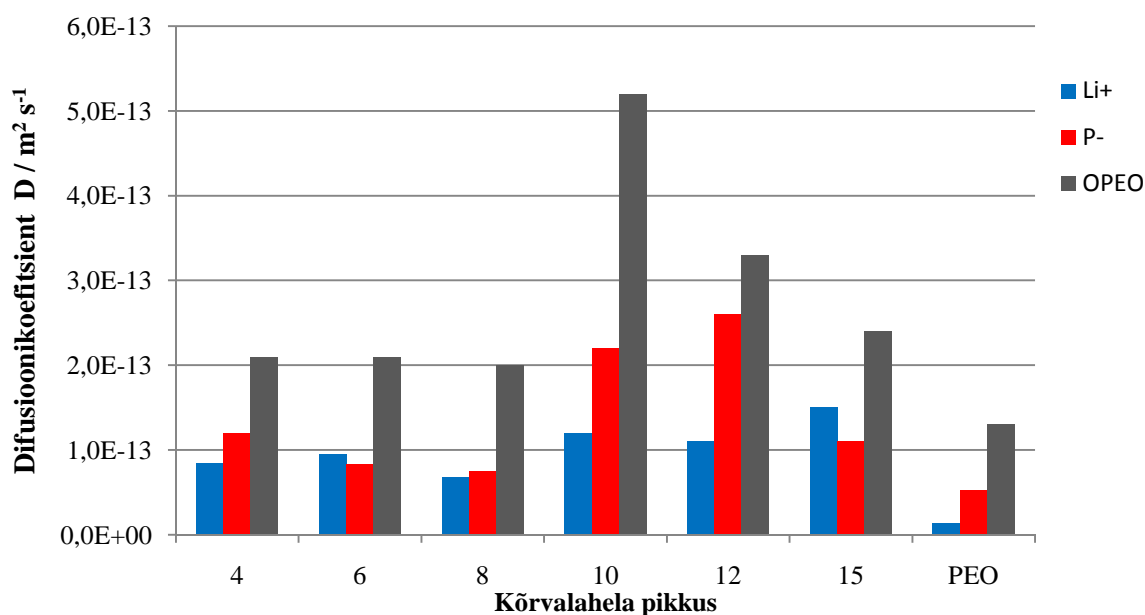
Kui võrrelda ionide difusioonikoefitsiente erinevates süsteemides (tabel 9) või (joonis18), siis ilmneb, et aniooni liikuvus ületab Li^+ -iooni liikuvuse, mida on täheldatud ka teistes PEO-l põhinevates elektrolüütides [23]. Põhjuseks on see, et Li^+ -ioon liigub süsteemis paaris või klastrites koos 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 agregate ja vähendades nii efektiivset Li^+ -iooni liikuvust.

Kõrvalahela pikkus	Li^+ $D(\text{m}^2\text{s}^{-1})$	PF_6 $D(\text{m}^2\text{s}^{-1})$	O_{PEO} $D(\text{m}^2\text{s}^{-1})$
4 EO	$8.4 \cdot 10^{-14}$	$1.2 \cdot 10^{-13}$	$2.1 \cdot 10^{-13}$
6 EO	$9.5 \cdot 10^{-14}$	$8.3 \cdot 10^{-14}$	$2.1 \cdot 10^{-13}$
8 EO	$6.8 \cdot 10^{-14}$	$7.5 \cdot 10^{-14}$	$2.0 \cdot 10^{-13}$
10 EO	$1.2 \cdot 10^{-13}$	$2.2 \cdot 10^{-13}$	$5.2 \cdot 10^{-13}$
12 EO	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$2.6 \cdot 10^{-13}$	$3.3 \cdot 10^{-13}$
15 EO	$1.5 \cdot 10^{-13}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$2.4 \cdot 10^{-13}$
Lineaarne PEO	$1.4 \cdot 10^{-14}$	$5.2 \cdot 10^{-14}$	$1.3 \cdot 10^{-13}$

Tabel 9: Süsteemide kaupa difusioonikoefitsiendid.

Kõrvalahelaid sisaldavates süsteemides on Li^+ -ioonide difusioonikoefitsiendid silmapaistvalt suuremad, kui lineaarses PEO süsteemis ($1.4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Ilmnenud erinevuste vahe on üks suurusjärg. Selline erinevus lineaarse PEO ja PE/PEO süsteemide vahel võib olla tingitud hüdrofoobsest peahelast, mis võimalik, et põhjustab suuremat kõrvalahelate liikumist tänu polaarse/mittepolaarse vastastasmõju ning lokaalse struktuuri asetuse tõttu. Antud tulemused on võrreldavas suurusjärgus $\text{P}(\text{EO})_{30}$ - LiPF_6 ristahelatega struktuuri korral saadud Li^+ -ioonide difusioonikoefitsiendiga vahemikus $2.5\text{-}3.3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [baka19], kuid on mõnevõrra madalamad eksperimentaalselt mõõdetud LiPF_6 – PEO süsteemi tulemustest [24]. Analoogset ionide liikuvuse kasvu on eksperimentaalselt näidatud ka PE/PEO plokk-kopolümeeri süsteemides [25].

Kui võrrelda difusioonikoefitsiente süsteemide vahel (joonis 18), siis suurimad Li^+ , PF_6^- ja ahela hapniku O_{PEO} liikuvused leiame vastavalt 15 EO, 12 EO ja 10 EO ahelapikkustega süsteemides.



Joonis 18: Süsteemide kaupa Li^+ -ioonide, PF_6^- ja O_{PEO} difusioonikoefitsiendid $D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$

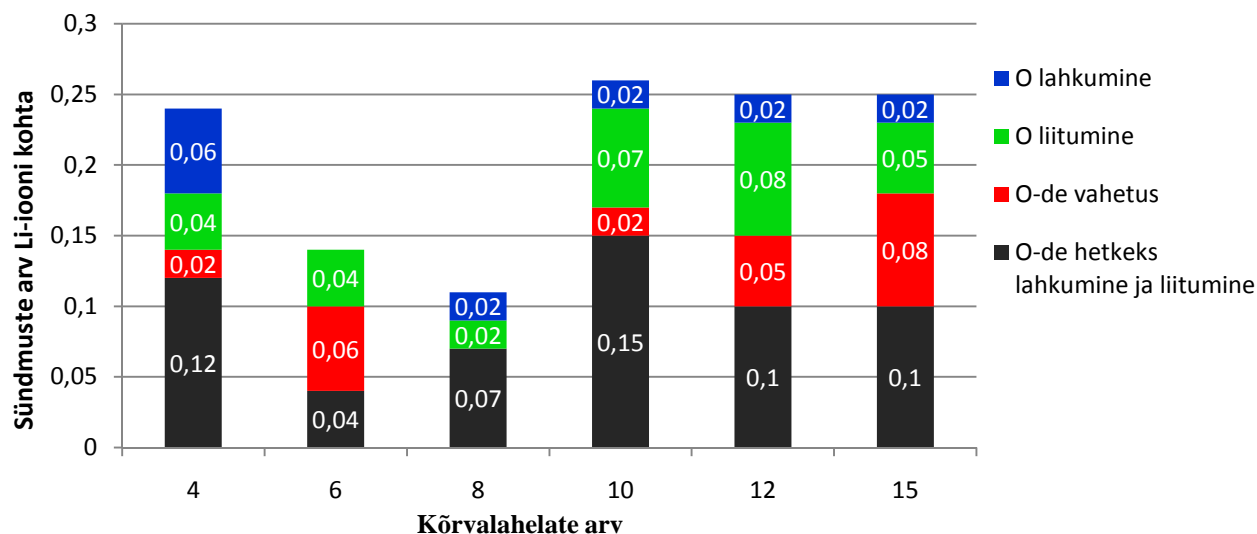
Kuna pikemad kõrvalahelad üldjoontes tõstavad osakeste liikuvust, siis märkimisväärne difusioonikoefitsientide hüppeline kasv toimub ülemines just 10 EO pikkustelise kõrvalahelatega süsteemi. Siiski raske on seletada, miks 10 EO süsteemis, kus kationide ja ahela hapnike vaheline koordinatsioon on suurim (joonis 16), väga kõrge O_{PEO} liikuvus ei taga oluliselt suuremat Li^+ -ioonide liikuvust. Tundub, et täielikult koordineerivad kõrvalahelad väänlevad ümber Li^+ -ioonide hoides viimaseid stabiilsena.

4.8. Li^+ -ioonide mobiilsus

Li^+ -ioonide lokaalse ümbruse detailsemaks uurimiseks arvutati välja iga Li^+ -iooni kaugus kõrvalahela hapnikutega, mis kas sisenesid, väljusid või püsisid kogu analüüsi aja Li^+ -iooni esimeses koordinatsioonisfääris (joonis 19). RDF-i järgi (joonis 14) on Li^+ -ioonide esimese koordinatsioonisfääri raadiuseks hapniku korral 1.9Å . Anioonide dünaamiliste sündmuste arv kationide koordinatsioonisfääris on väga väike.

Seega uuritavad sündmused jaotusid hapniku aatomi lühiajaliseks eemaldumiseks vaadeldava Li^+ -iooni juurest; aatomite 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 19: Hapnike liikumised Li^+ -ioonide koordinatsioonisfääris.

On näha et üldine dünaamiliste sündmuste arv ei ole suur, vaatamata sellele, et analüüsi aeg oli 10ns. Li^+ -ioone, mille koordinatsioonisfääris toimusid muutused, oli vähem, kui neljandik. Seda enam, et suuremosa sündmustest moodustasid lühiajalised eemaldumised/liitumised Li^+ -iooni koordinatsioonisfääris. Harva esinevad muutused Li^+ -ioonide koordinatsioonisfääris võivad olla tingitud ka küllaltki madalast simulatsiooni temperatuurist (293K).

Koordinatsioonisfäärast lahkunud/liitunud ahela hapnikud iseloomustavad pigem kõrvalahelate liikuvust, kui Li^+ -ioonide liikumist pikki ahelat, kuid selline kõrvalahelate käitumine on siiski väga oluline materialide uurimisel. (Jooniselt 19) on näha, et kahes süsteemis (6 EO ja 8 EO) on Li^+ -ioonide koordinatsioonisfääris toimunud sündmuste arv umbes kaks korda väiksem võrreldes teiste süsteemidega. See on ka kooskõlas nende süsteemide suhteliselt madalate difusioonikoefitsientidega (joonis 18). 4 EO pikkuste kõrvalahelatega süsteemi kõrget dünaamiliste sündmuste arvu (joonis 19), kuid üldiselt madalaid difusioonikoefitsiente (joonis 18), saab põhjendada Li^+ -ioonide vähese liikuvusega süsteemis.

Li^+ -ioonide dünaamikat mõjutavad ka anioonid, kuid viimaste liikumised kationide koordinatsioonisfääris on väga harvad sündmused, mis 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 kopolümeerist, mis sisaldasid peaahehana (PE), sellega ühendatud kõrvalahelatenä (PEO) ning soolasiid LiPF_6 . Järgnevalt tuuakse välja lühidalt töös tehtu.

- Arvutil simuleeriti kuue erineva kõrvalahela pikkusega kopolümeere. Kõrvalahelate pikenedes nende arv vastavalt vähenes, kuid vahekaugus hoiti muutumatuna. Polümeerile lisati LiPF_6 soola selliselt, et Li^+ -ioonide ja EO suhe oleks 1:12.
- Uuriti kõrvalahela pikkuse mõju ionide liikumisele. Tulemuseks saadi, et üldjuhul mida pikemad on kõrvalahelad, seda suurem on Li^+ -ioonide difusioonikoefitsient (10 EO pikkuste kõrvalahelatega süsteemi puhul $1,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Kõik süsteemid näitasid vähemalt 5 korda kõrgemat Li^+ -ioonide difusioonikoefitsiente, kui tavaline lineaarne PEO süsteem ($1,4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).
- Uuriti Li^+ koordinatsiooni O_{PEO} ja PF_6^- -ga. Leiti, et Li^+ -ioonide ja PF_6^- -ioonide koordinatsiooni arv on keskmiselt 0,5 ning koordinatsiooni arv on keskmiselt 5,7 Li^+ -ioonide ja ahela hapnikute vahel, mis teeb summaarseks koordinatsiooni arvuks 6,2.
- Otsiti muutuseid Li^+ -iooni koordinatsioonifääris, kus saadi, et 10 EO ja pikemate pikkustega kõrvalahelatega süsteemides toimusid Li^+ -ioonide koordinatsioonifääris rohkem muutuseid (kuni 0,26 sündmust iooni kohta süsteemis) võrreldes 8 EO süsteemidega (0,11 sündmust iooni kohta).

Uuritud valikust eristuvad selgelt 10 EO ja pikemate kõrvalahelatega süsteemid. Sellised kõrvalahela pikkused on võimelised täielikult kordineerima katioone, tagama soolade kõrget dissotsiatsioonimäära ja näitavad paremaid ioone juhtivaid omadusi. Tõhusamate järelduste tegemine on küllaltki komplitseeritud, ehkki simulatsiooni ajad olid mahukad, on ilmselgelt ekperimentaalseid andmeid tulemuste võrdlemiseks liiga vähe. Edasine töö võiks sisaldada simulatsioone kõrgematel temperatuuridel või praktilisi katseid.

7. KASUTATUD KIRJANDUS

1. Raymond C Rowe, Paul J Sheskey, and Marian E Quinn, *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, (sixth edition 2009).
2. 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), doi:10.1088/0022-3727/41/22/223001.
3. 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).
4. P R Smith and D Pollard, "The role of computer simulations in engineering education", , **3**, 335-340, (2002), doi:10.1016/0360-1315(86)90002-3.
5. 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).
6. Z Gadjourova, Y G Andreev, D P Tunstall, and P G Bruce, *Nature*, **412**, 520, (2001).
7. E Quartarone, P Mustarelli, C Tomasi, and A Magistris, "Structure and Transport Properties of PEO-Li₂-3B₂O₃ Mixed-Phase Composites", *J. Phys. Chem*, **B 102**, 9610-9616, (1998).
8. Mohd Noor bt Siti Aminah, Ahmad Azizan, Abd. Rahman bin Mohd. Yusri, and Talib Abu Talib Ibrahim, "Solid polymeric electrolyte of poly(ethylene)oxide-50% epoxidized natural rubber-lithium triflate (PEO-ENR50-LiCF₃SO₃)", *Natural Science*, **3**, 190-196, (2010), doi:10.4236/ns.2010.23029.
9. Jason R Wickham, Shawna S York, and Nathalie M Rocher, "Lithium Environment in Dilute Poly(ethylene oxide)/Lithium Triflate Polymer Electrolyte", *J. Phys. Chem.*, **B 110**, 4538-4541, (2006).

8. SUMMARY