

TARTU ÜLIKOOL

Loodus ja tehnoloogiateaduskond

Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut

Priit Priimägi

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

Bakalaureusetöö

Juhendajad: PhD Heiki Kasemägi

PhD Alvo Aabloo

Tartu 2009

# SISUKORD

SISUKORD.....	2
1. SISSEJUHATUS.....	3
1.1 Arvutil simuleerimine.....	3
1.2 Tahked polümeersed elektrolüüdid .....	5
1.3 Polüetüleenoksiid (PEO) .....	6
2. ÜLEVAADE PROBLEEMIST .....	8
3. METOODIKA.....	10
3.1 Uuritava süsteemi kirjeldus .....	10
3.2 Simulatsioonide parameetrid .....	12
3.2.1 Programmid ja simulatsiooni tingimused .....	12
3.2.2 Aatomite sidemed ja nurgad .....	14
3.2.3 Dihedraalnurgad.....	15
3.2.4 Van der Waalsi jõud.....	16
4. TULEMUSTE ANALÜÜS .....	18
4.1 Süsteemi tihedus .....	18
4.2 MSD.....	19
4.3 Kordinatsioon .....	20
4.4 Li <sup>+</sup> interaktsioonid .....	22
6. KOKKUVÕTE.....	24
7. KASUTATUD KIRJANDUS .....	25
8. SUMMARY .....	28

# 1. SISSEJUHATUS

## 1.1 Arvutil simuleerimine

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

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

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

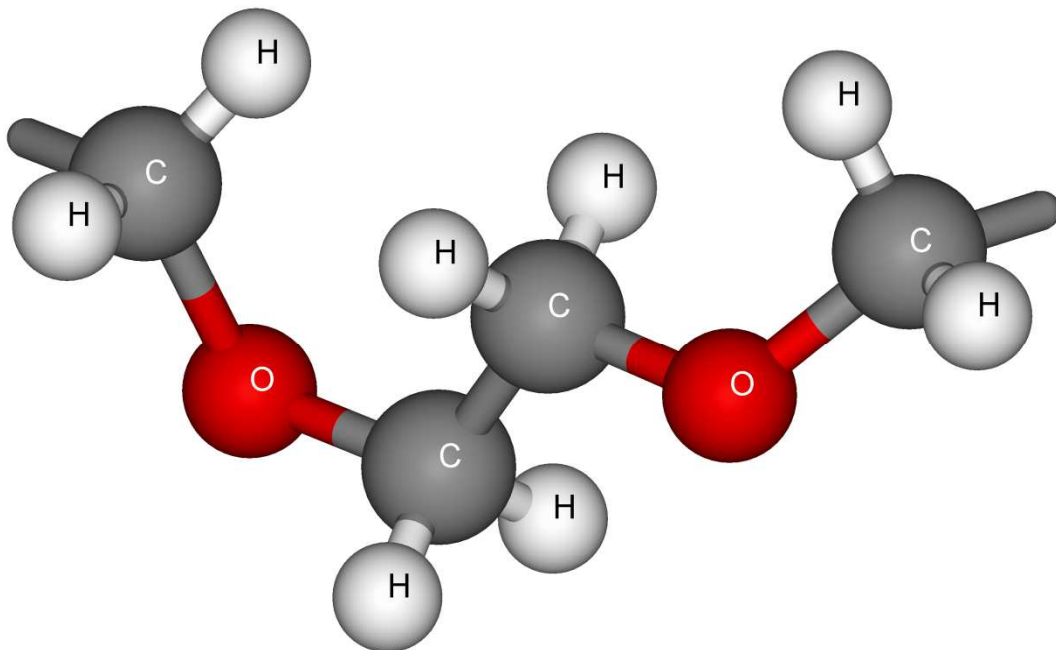
Kuna materjalide kasutajad ja tootjad huvituvad enamasti makroskoopilisest omadustest tuleb, väga täpne mikroskoopiline simuleerimine teha suuremas ruumiosas (korduv tsüklilises kubi-  
kujulises rakus, mille külje pikkus võiks olla mitukümmend ongströmit ) ja piisavas ajas, mille järgi võiks otsustada makroskoopilisi nähtusi. Seega andmed on mahukad ning selle simuleerimiseks vajatakse palju ressursi. Tänapäevaste arvutus võimsuste juures, kus piisavaks protsessorite arvuks, paralleelse töö juures, võib lugeda 32, võtaks mitme tuhande aatomilise molekuli simuleerimine sada nanosekundit, ligikaudu 10 päeva reaalselt arvutus aega. Keskel läbi paaripäevaliste arvutuste tulemusena saame edukaid tulemus andmeid, mille maht võib küündida gigabaidini, juhul kui oleme suutnud terve protsessi juures vältida näpuvigu.

## 1.2 Tahked polümeersed elektrolüüdid

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

### 1.3 Polüetüleenoksiid (PEO)

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



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

Polüetüleenoksiidi polümeer algab ja lõpeb vastava korduva ahelaga, kus otsmisele süsinikule on lisatud üks hapniku aatom. Korduvaid ühikuid on kasutatud vastavalt struktuursetele vajadusele kümnest kuni sajani, mille juures tuleb silmas pidada ka soola ja polüetüleenihapniku ( $O_{PEO}$ ) aatomite kindlat vahekorda. Suhteliselt kontsentreerituks vahekorras võib pidada  $P(EO)_8$  ning lahjaks vahekorras  $P(EO)_{31}$  ühele anioonile näiteks  $PF_6$  [10] [P].

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

## 2. ÜLEVAADE PROBLEEMIST

Tahkete elektrolüütidega taaslaetavad akud, nimelt Liitiumioonakud on palju töötavad jõul-likad, mida kasutatakse laias valikus elektroonikas [12] [D]. Vaatamata tahkete elektrolüütide headele külgedele, kõrge elektrokeemiline stabiilsus, madal tuleohtlikkus, nõrgale toksilisusele, heale kokkusobivusele elektrodidega laadimise tühjenemise tsüklites, on asitõendeid nende madalast juhtivusest toa temperatuuril ning madalast liitiumi liikuvusest [13] [J]. Seetõttu materjalide edasi arendamiseks, täiustamiseks tehtud väga paljud uurimustööd, on üldjuhul keskendunud kahele põhilisele punktile 1) ioon juhtivuse parandamine polümeer- Li soola kompleksis, toatemperatuuril 2) uudse või modifitseeritud elektroodi välja töötamine, mis annaks parema kokkusobivuse tahke polümeerse elektrolüüdiga [12] [D]. Paremate nimetatud omaduste saamiseks vajame fundamentaalseid teadmisi ioon juhtivate, kristalliliste struktuuridega, tahkiste kohta, erinevatel temperatuuridel ja rõhkudel. Polümeeride kristallstruktuuri ja omaduste vaheliste seoste kätte saamisel võime väga edukalt täiendada eksisteerivaid polümeerseid materjale ja välja töötada uusi [3] [L]. Eelnimetatud kergmetalli ja polümeeri aatomite interaktsioonide kohta võime saada teavet, kui võrdleme omavahel olemasolevaid ning uusi väljatöötatud erinevate struktuuridega polümeeri ja metalli soolade komplekside ioonjuhtivusi. On tehtud mitmeid jõupingutusi, et tõstes kristallilise faasi osakaalu toa temperatuuril elektrolüüdis, sealjuures suurendades ioonset juhtivust, kasutades elektrolüütides kõrvalahelatega polümeere või lisanditena plastifikaatoreid ja nanoosakesi [11] [C]. Seega on välja töötatud väga palju erinevaid polümeeri soolade komplekse, kus antud süsteemid võib suuremalt jaolt jagada kolme klassi 1) kuivad polümeersed elektrolüüdid 2) geelpolümeer elektrolüüdid 3) komposiit elektrolüüdid, kus kõigil esinevad omad head ja vead.

- 1) Tavalised polümeer soola kompleksid või kuivad tahked polümeersed elektrolüüdid. Antud klassi tuntuimad esindajad on raske molekulaarse kaaluga polüetüleenoksiid (PEO) ja polüpropüleenoksiid (PPO) kompleksitud erinevate Li<sup>+</sup> iooni sooladega. [5] [A]. Uurimustöodes on enamasti käsitletud soola anioonidena ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub> ning PF<sub>6</sub>, mida ka antud töö juures kasutatakse. Praktiseeritav elektrolüüdiioonjuhtivuse väärtus  $\sigma \geq 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , polümeer-soola kompleksides: PEO : LiX puhul on kerge saavutatav temperatuurivahemikus 70 -90 °C. Suhteliselt kõrge ioon juhtivus on saavutatud ka madalama soola sisaldusega, kuna liitiumi soola kontsentratsiooni tõstes on täheldatud, et nende liikuvuse vähenemist [5] [A]. Seega toatemperatuuril antud teemas käsitletavate elektrolüütide ioon juhtivus norme ei rahulda, ning jätkub uute polümeeride



struktuuride edasiarendamine, kus üks võimalike suundi oleks plokk-kopolümeerid, ( millest tuleb juttu edaspidi).

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

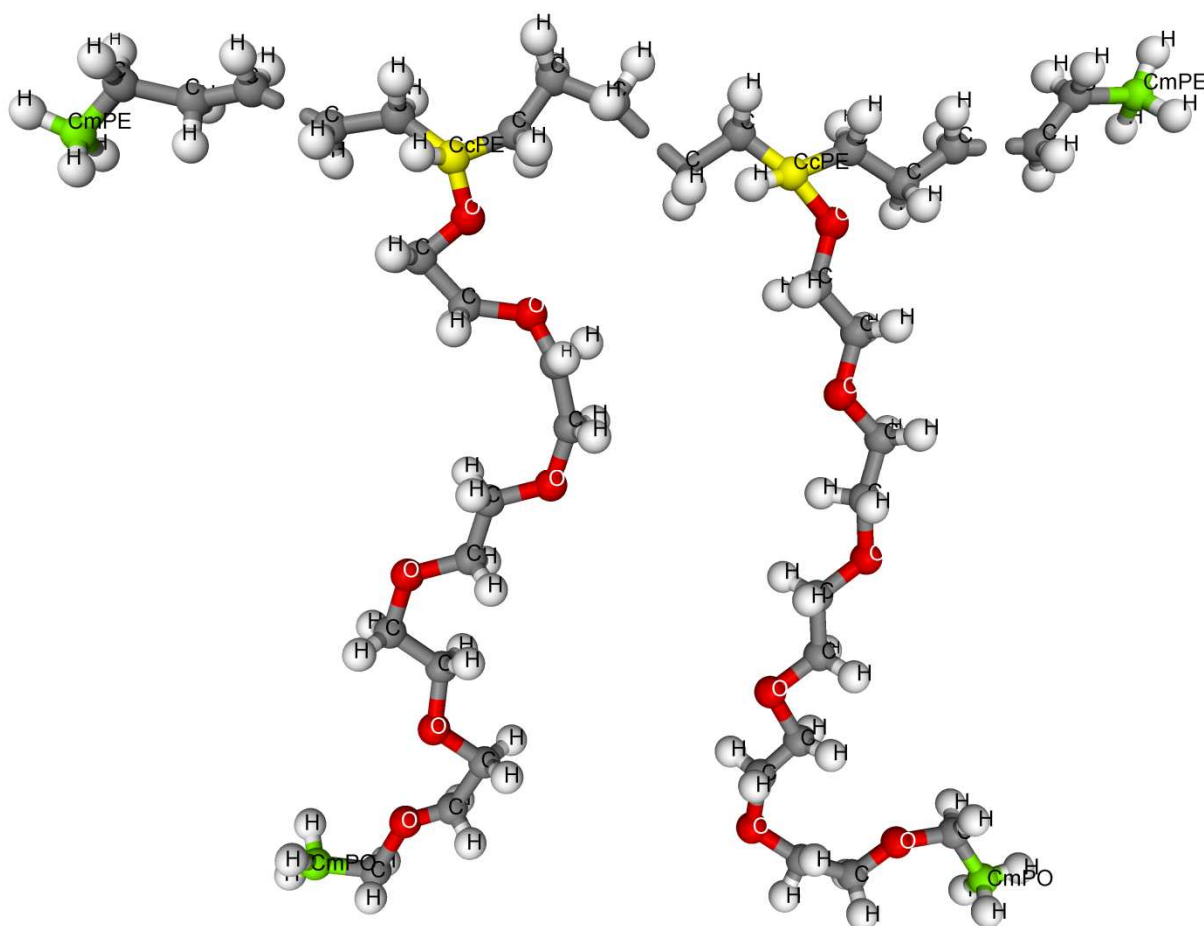
Polüetüleenoksiidil põhinevatel geelelektrolüütidel on juba toatemperatuuridel iseloomulik väga kõrge ioonjuhtivust  $\sigma \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , mis küündib lähedale vedelik elektrolüütide ioonjuhtivusele. Siiski miinuseks peab välja tooma antud tüüpi polümeeride madala mehaanilise tugevuse, mis takistaks suuremõõtmeliste elektrolüütide tootmist. Probleemi ära hoidmiseks või vähendamiseks, oleks võimalus lisada komponente, mis võiksid polümeeride vahel moodustada ristsidemeid. Kuna geelelektrolüüdid muudavad ka liitium elektrodide pinnad ebapüsivaks, on rakenduseks nende kasutamine taaslaetavates akudes piiratud [5] [A].

- 3) Komposiit polümeer elektrolüüdid. Tegemist on tahkete polümeersete elektrolüütidega milles on hajutatult nano/mikro täiendavad osakesed  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , enamasti inertsest keraamilisest materjalist [11] [C]. Möödunud aastakümnel,  $\text{SiO}_2$  nanoosakesed on olnud intensiivse uurimise all nii eksperimentides kui ka arvutite simulatsioonides, sest nende tehnoloogiline tähtsus, seisneb spetsiifilises struktuuris, (mis teeb tootmise lihtsaks õhukeste kiledena ning annab hea kokkusobivuses elektrodidega.), which is different from the bulk.  $\text{SiO}_2$  osakesi on saavutatud mõlemas nii kristallilises kui amorfses faasis, kuigi vähem tähelepanu on pööratud amorfsetele  $\text{SiO}_2$  nanoosakestele ning teadmine nende struktuurist ja omadustest on piiratud [15] [I]. Katselised uurimused  $\text{SiO}_2$  interaktsioonide kohta polümeeri ja liitiumiga aatomi tasandil on raskendatud ning sellistel puhkudel on suureks abiks molekulaardünaamilised simulatsioonid. Tulemused on näidanud, et komposiit osakestega polümeeri süsteemides, nanoosakesed tõstavad liitiumi liikuvust aga liitiumi soolad kaovad lihtsamalt polümeeride sõrestikku (matrices), ning seetõttu ka elektrolüüdi juhtivus väheneb. Põhjenduseks võib tuua anorgaanilistele osakestele omase madala ioonilise juhtivuse, kuna mõned neist on isegi isolaatorid, ning juhtivus nanokomposiit elektrolüütidel jääb alla vajaliku, et võtta viimaseid kommertsiaalseks kasutuseks [16] [H].

### 3. METOODIKA

#### 3.1 Uuritava süsteemi kirjeldus

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



Joonis 2: Uuritava polümeeri peaaahela otsad ning kaks kõrvalahelaga korduvat ühikut.

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

Et uurida täpsemalt sellise struktuurilise ülesehitusega kopolümeeride mõju liitiumi liikuvusele, kasutasime simuleerimiseks kolme erineva pikkusega kopolümeere kahel temperatuuril 293 K ja 353 K. Pika ahelaga kopolümeeri süsteemis on molekulaar-dünaamilises simulatsioonirakus, küljepikkusega 40 Å, on 30 liitiumi katiooni, 30  $PF_6$  aniooni ning üks kopolümeer, millel on 60 kõrvalahelat. Keskmise pikkusega ahela süsteemis on sama suures simulatsioonirakus 2 kopolümeeri, mõlemal 30 kõrvalahelat, koos 30 liitiumi katiooniga ning 30  $PF_6$  aniooniga. Lühikeste kopolümeeridega süsteem koosneb viiest 10 kõrvalahelaga kopolümeeri, 25 liitiumi katiooniga ning 25  $PF_6$  aniooniga. Seega tuleb kõigis kolmes uuritava süsteemis, kahe kõrvalahela kohta üks liitiumi kation ning üks  $PF_6$  anioon, ehk hapniku aatomite ja soola anioonide suhteks 12. Pika ahelaga kopolümeeri molekulaarmassiks tuleb 21008 amü, kesmise pikkusega kopolümeeril 25666 amü ja lühikesel 17925 amü.

## 3.2 Simulatsioonide parameetrid

### 3.2.1 Programmid ja simulatsiooni tingimused

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

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

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

Aatomi tüüp	Mass /amu	Laeng /e		Märkused
C <sub>PE</sub>	12.01070	-0.1620	[21][d]	PE süsinik
C <sub>cPE</sub>	12.01070	-0.0810	[21][d]	PE ja PEO siduv süsinik
C <sub>mPE</sub>	12.01070	-0.1620	[21][d]	PE metüülrühma süsinik
H <sub>PE</sub>	1.00794	0.0810	[21][d]	PE vesinik
H <sub>mPE</sub>	1.00794	0.0540	[21][d]	PE metüülrühma vesinik
H <sub>cPE</sub>	1.00794	0.0810	[21][d]	Siduva süsiniku vesinik

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

Aatomi tüüp	Mass /amu	Laeng /e	Märkused	Aatomi tüüp
C <sub>PEO</sub>	12.01070	0.1030	[22][c]	PEO süsinik
C <sub>mPO</sub>	12.01070	0.1032	[22][c]	PEO metüülrühma süsinik
O <sub>PEO</sub>	15.99940	-0.3480	[22][c]	PEO hapnik
H <sub>PEO</sub>	1.00794	0.0355	[22][c]	PEO vesinik
H <sub>mPEO</sub>	1.00794	0.0236	[22][c]	PEO metüülrühma vesinik
Li	6.94100	1.0000		Liitiumioon
P	30.97380	1.4000	[23][e]	Fosfor
F	18.99840	-0.4000	[23][e]	Floor

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

### 3.2.2 Aatomite sidemed ja nurgad

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

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

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

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

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

Tabel 2: Aatomi sidemete potentsiaaliparameetrid

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

Tabel 3: Valentsnurkade potentsiaaliparameetrid

### 3.2.3 Dihedraalnurgad

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

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

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

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

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

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

$$V(\varphi) = 0.156 [1 + \cos(3\varphi)] \quad [18], [6] \text{ [DLPOLY] [f]}$$

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

Tabel 5: Dihedraalnurgad

### 3.2.4 Van der Waalsi jõud

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

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

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

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

Tabel 6: Buckinghami potentsiaali parameetrid

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

12-6 potentsiaali valem:

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



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

Tabel 7: 12-6 potentsiaali parameetrid

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

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

Tabel 8: Dibu potentsiaali parameetrid

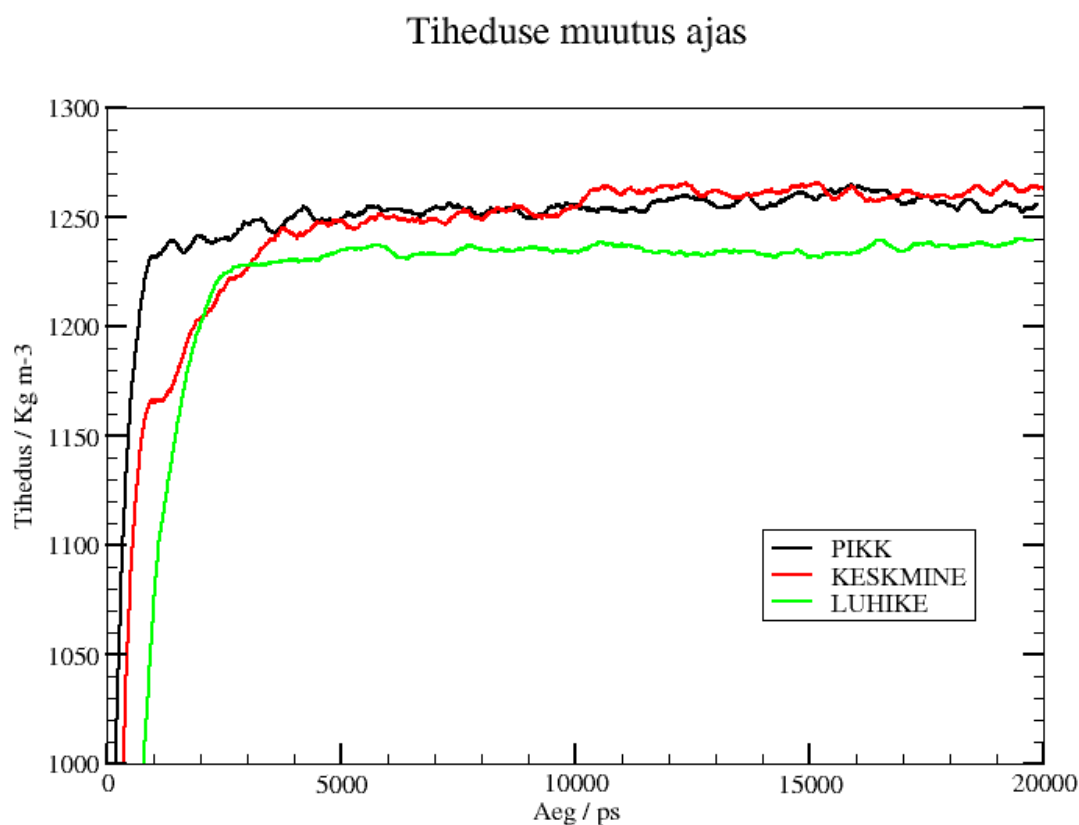
Liitiumi ja floori vahelist Van der Waalsi jõudu arvutatakse valemi di12 alusel, kuhu on parameetrid sisestatud.

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

## 4. TULEMUSTE ANALÜÜS

### 4.1 Süsteemi tihedus

*DL\_POLY 2* poolt väljastatud simulatsiooniraku ruumala muutuse andmete põhjal on tehtud polümeer soola komplekside tiheduste sõltuvused ajast (graafik1). Pikk, keskmine ja lühike tähistavad vastavalt polümeeri pikkust kolmes erinevas simulatsioonisüsteemis. (NPT) simulatsiooni algstaadiumis paari nanosekundi jooksul toimus poksi kokkutõmbumine, et saavutada etteantud rõhk, mille tagajärjel süsteemi tihedus kasvas. Üldiselt võib lugeda kõigi kuue süsteemi ehk uuritava elektrolüüdi tiheduseks  $1250 \text{ kg/m}^3$ , mis on lähedale ka kirjanduses ilmunud sarnase süsteemi, kus kasutati  $\text{P(EO)}_{31}$  ja  $\text{PF}_6$  anioone, tihedusele, mille väärtuseks saadi  $1270 \text{ kg/m}^3$ . [AB]

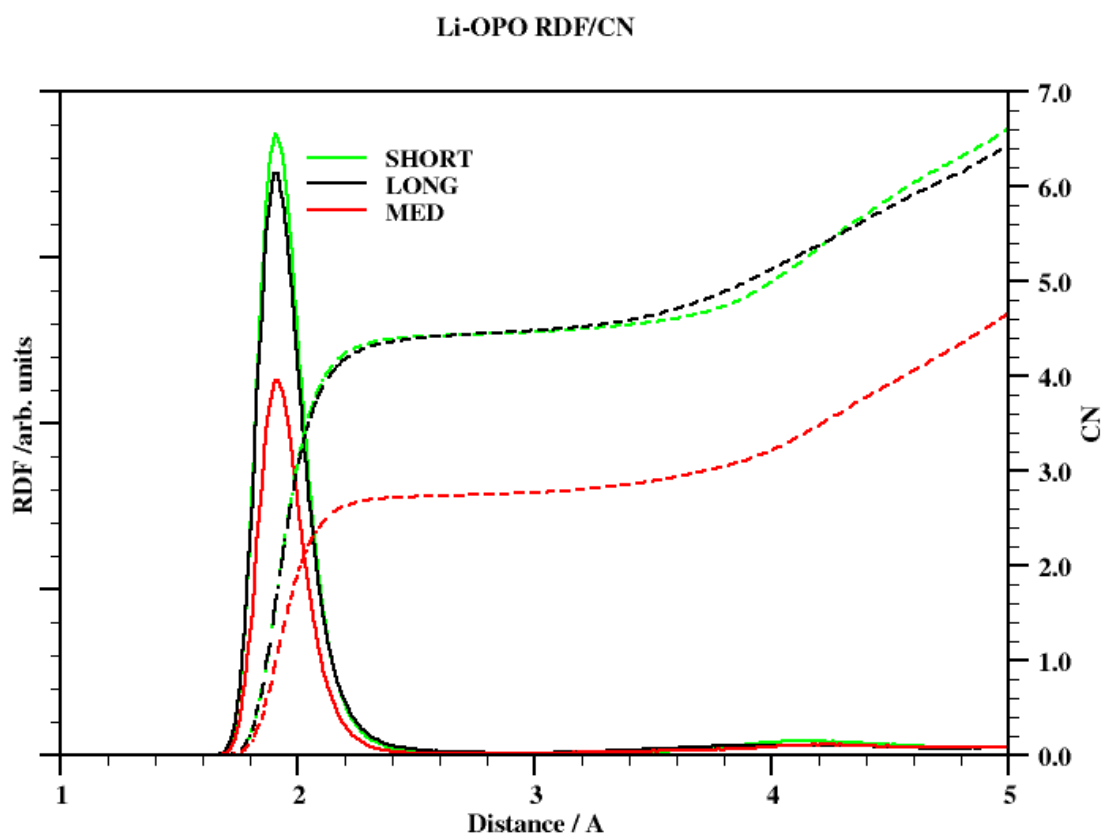


Graafik 1: Kopolümeeri ja  $\text{LiPF}_6$  süsteemide tiheduste sõltuvused ajast

## 4.2 MSD

### 4.3 Kordinatsioon

Molekulaardünaamiline simulatsioon annab võimaluse välja arvutada kordinatsiooniarvu (CN) ja radiaaljaotusfunktsiooni (RDF). Kordinatsiooniarv näitab mitme kõrval oleva aatomiga on uuritav aatom kordineeritud ning radiaaljaotusfunktsioon annab ülevaate kordineeritud aatomite vahelistest kaugustest ehk sidemete pikkustest. Mida kitsam on RDF piik, seda vähem kaugused vastavate aatomite vahel fluktuueeruvad. Huvipakkuvateks aatompaarideks, tänu vastasmärgilistele laengutele, osutuvad Li-P (graafik 2) ja Li-O<sub>PEO</sub> (graafik 3), millele CN ja RDF on süsteemide kaupa välja toodud.



Graafik 3: RDF ja CN katiooni ja hapniku aatomite vahel.

Graafiku 3 alusel võime lugeda  $\text{Li}^+$  ja etüleenihapniku vaheliseks kordinatsiooniarvuks kõiki-  
de süsteemide puhul keskmiselt 4.5, mis tähendab et enamus katioone on kordineeritud korra-  
ga kas 4 või 5 erineva etüleenihapnikuga. Piikide asukoha järgi, saame , et selline  
kordinatsioon  $\text{Li}^+$  ja hapniku vahel, esineb kaugustel 1.9Å.

#### 4.4 Li<sup>+</sup> interaktsioonid

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

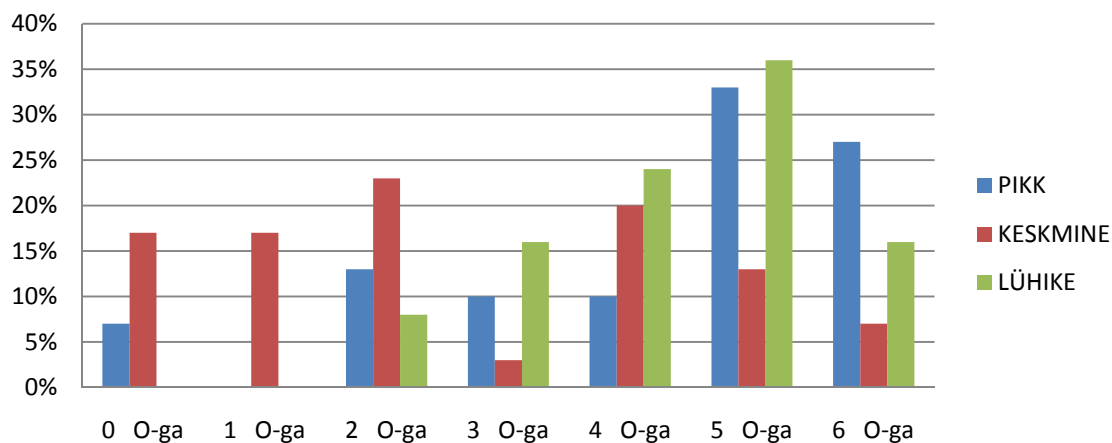


Diagramm 1: Li<sup>+</sup> ja O<sub>P<sub>EO</sub></sub> kordineeritus (1.9 Å)

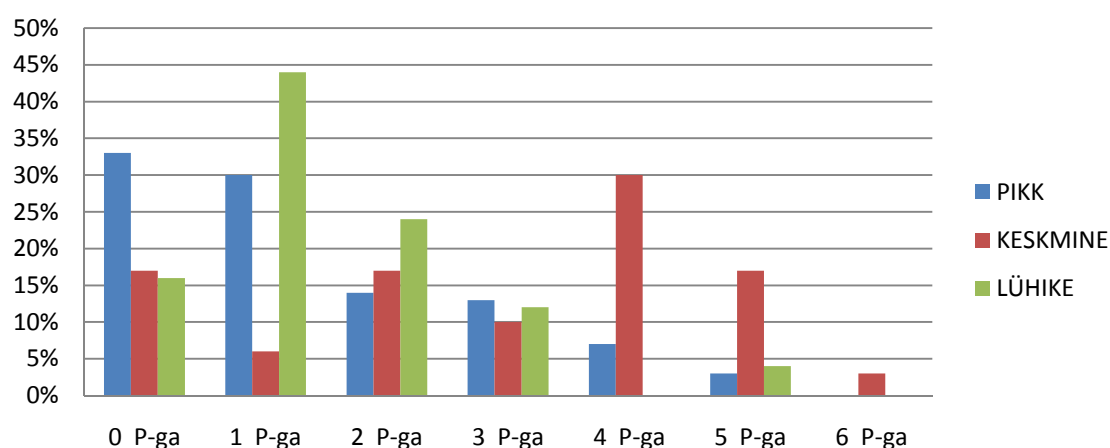


Diagramm 2: Li<sup>+</sup> ja PF<sub>6</sub><sup>-</sup> kordineeritus (3.5 Å)

Andmetest selgus ka, et Li<sup>+</sup> oli meie süsteemides üldjuhul kui 6 valentne ioon, olles koordineeritud kuni 6 aatomiga. Ka eelnevatelt diagrammidelt on näha pikas ja lühikeses süs-

teemis suurem osa  $\text{Li}^+$  seotud korraga 4, 5 või isegi 6 kõrvalahela hapnikuga ning ligikaudu sama suures osas seotud 2, 1 või mitteühegi  $\text{PF}_6$ -ga. Kui süsteemis leidis  $\text{Li}^+$ , mis ei moodustanud sidemeid OPO-ga, siis olid need seotud 5 või 6 erineva  $\text{PF}_6$  aniooniga. Kolme süsteemi peale ei leitud  $\text{Li}^+$ , millel puudusid sidemed teiste aatomitega.

Diagrammide 1 ja 2 põhjal võib välja lugeda, et nii pika kui ka lühikese süsteemi tulemused on sarnaselt jaotunud. Keskmise pikkusega polümeeri süsteemis erinevalt pikast ja lühikesest süsteemist on aga diagrammi 1 lõikes jaotus ühtlasem. Teisel diagrammil võib näha keskmise süsteemi puhul paljude  $\text{Li}^+$  seotust mitmete anioonidega korraga, mida teistes kahes süsteemis on vähem. Sellise jaotuse või selliste interaktsioonide põhjuseks keskmisel süsteemi puhul võib olla suuremad kogunenud anioonide ja katioonide piirkonnad.

## 6. KOKKUVÕTE



## 7. KASUTATUD KIRJANDUS

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

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

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

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

Priit Priimägi

## 8. SUMMARY

In our work