

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Tehnoloogiainstituut

Silver Jõemetsa

**MOLEKULAARDÜNAAMILISE
SIMULATSIOONIMEETODI RAKENDAMINE
KRISTALLILISE ELEKTROLÜÜDI
LiBF₄(CH₃O(CH₂CH₂O)₄CH₃)_{0.5} OMADUSTE UURIMISEKS**

Bakalaureusetöö (12 EAP) materjaliteaduses

Juhendajad: prof Alvo Aabloo
teadur Heiki Kasemägi

Tartu 2013

SISUKORD

1. Sissejuhatus.....	3
2. Kirjanduse ülevaade.....	5
2.1 Tahked polümeerelektrolüüdid.....	5
2.2 Eksperimendist simulatsioonideni.....	5
3. Metoodika.....	8
3.1 Ülevaade.....	8
3.2 Jõuväli.....	10
3.3 Analüüsimetoodika.....	12
3.4 Algne struktuur.....	14
4. Tulemused ja arutelu.....	15
4.1 Struktuur.....	15
4.2 Dünaamika.....	20
5. Kokkuvõte.....	29
6. Tänuavaldused.....	30
7. Molecular Dynamics modelling a crystalline electrolyte: LiBF ₄ (CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₃) _{0.5}	31
8. Kasutatud kirjanduse loetelu.....	32
Lisa : Artikkel ajakirjas.....	37

1. SISSEJUHATUS

Fossiilsed kütused nagu kivisüsi, põlevkivi ja nafta rahuldavad suurema osa maailma energiavajadusest, kuid naftavarude vähenemisega seotud hinnatõus on ajendanud inimesi hindama alternatiivsete energiaallikate olulisust, millest viimase aja paljulubavamateks on tuule- ja päikeseenergia. Nende energiaallikate omapära tõttu pole nad alati kättesaadavad, näiteks päike öösel ei paista ja tuulevaikusel energiat ei saa, seega tekib vajadus see energia kuhugi salvestada. Üheks lihtsaimaks ja levinumaks viisiks on muundada saadud energia elektriliseks ja salvestada see elektrokeemiliselt. Üleüldise energiavajaduse tõusust tingituna tuleb energiasalvesteid muuta efektiivsemaks ja selleks uuritakse erinevaid akutüüpe, millest üks aktuaalsemaid on liitiumioon polümeeraku.

Liitiumioon-polümeeraku (LiPO) on taaskäetav elektrokeemiline seade, mis koosneb madala potentsiaaliga grafiidimaatriksi vahele lisatud liitiumanoodist ja kõrge potentsiaaliga katoodist. Põhilisteks katoodimaterjalideks tänapäeval on üleminekumetallide oksiidid, nagu LiCoO_2 [1] ja viimasel ajal eriti põhalikult uuritud LiFePO_4 [2] tüüpi üleminekumetallide fosfaadid LiMPO_4 (M= Mn, Co, Ni, V). Anoodi ja katoodi eraldab tahke polümeerelektrolüüt, kuhu on lahustatud liitiumsool, milleks laialt kasutatavad on näiteks LiBF_4 ja LiPF_6 [3].

Juhul, kui eksperimendi läbiviimine ei ole majanduslikult kasulik või tehniliselt teostatav, tulevad abiks arvutisimulatsioonid, mis võimaldavad anda täiendavat informatsiooni eksperimentaalselt uuritud süsteemi kohta, nagu lokaalne struktuur ja dünaamika või kasutatakse simulatsioone koguni eeltööna, et hinnata üldse mingi nähtuse või füüsikalise-keemilise süsteemi rakendamise võimalikkust.

Materjalide modelleerimiseks on arvukalt meetodeid. Olenevalt süsteemi suurusest ja detailsusest tuleb nende seast välja valida sobiv, et süsteemi mudel oleks piisavalt adekvaatne ning arvutused mõistliku ajaga teostatavad. Molekulaardünaamiline simulatsioonimeetod (MD meetod) on kahtlemata üks parimatest valikutest aatomtasandil aine struktuuri ja dünaamika (näiteks transpordimehhanismide) uurimiseks [4].

Käesoleva töö eesmärgiks on uurida toatemperatuuril liitiumtetrafluoroboraadist (LiBF_4) ja 2,5,8,11,14-pentaoksapentadekaani ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$) koosnevat süsteemi selgitamaks ionjuhtivuse mehhanismi ja lokaalset struktuuri molekulaardünaamilisel simulatsioonimeetodil. MD meetodil on korduvalt uuritud polüetüleenoksiidil baseeruvate elektrolüütide iontranspordi olemust [5,6]. Antud töös rakendati erineva tugevusega väliseid elektrivälju nii kristallstruktuuri y- kui ka z- suunas, eristamaks ionjuhtivuse protsesside anisotroopiat, mille üldisemaks väljundiks oleks elastne, keskkonnasõbralikum, hästi töödeldav ja kuiv (mittelekkiv) Li-polümeeraku. Viimane oleks eelnimetatud põhjustel eelistatud vedelikelektrolüütidel põhinevatele akudele.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 TAHKED POLÜMEERELEKTROLÜÜDID

Polümeerelektrolüüdiks oma algses tähenduses nimetatakse lahustivaba süsteemi, kusioonjuhtiva faasi moodustab polümeerimaatriksisse lahustatud anorgaaniline sool [3]. Juhtivaid polümeer-sool komplekse kirjeldati esmakordselt 1970. aastatel [7,8] ning need sattusid kohe elektrokeemikute huviorbiiti, kes leidsid painduval ioone transportival materjalil energiasalvestuses ja elektrokroomsetes ekraanides hea rakenduse olevat [9,10]. Polümeerelektrolüüdid on põhikomponentideks liitiumioon-polümeerakudes [11], olles üheaegselt keskkonnaks laengukandjatele ning anoodi ja katoodi eraldajaks.

Tahked polümeerelektrolüüdid on palju ohutumad väiksema reageerimisvõime tõttu kui nende vedelad analoogid ja polümeeridel on piisav mehaaniline paindumus, et ruumalamuutustele aku töötüklis vastu pidada. Antud materjalidele omane madal ioonjuhtivus, mitte ületades $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, on kahjuks takistanud kommertskaibelevõttu [12].

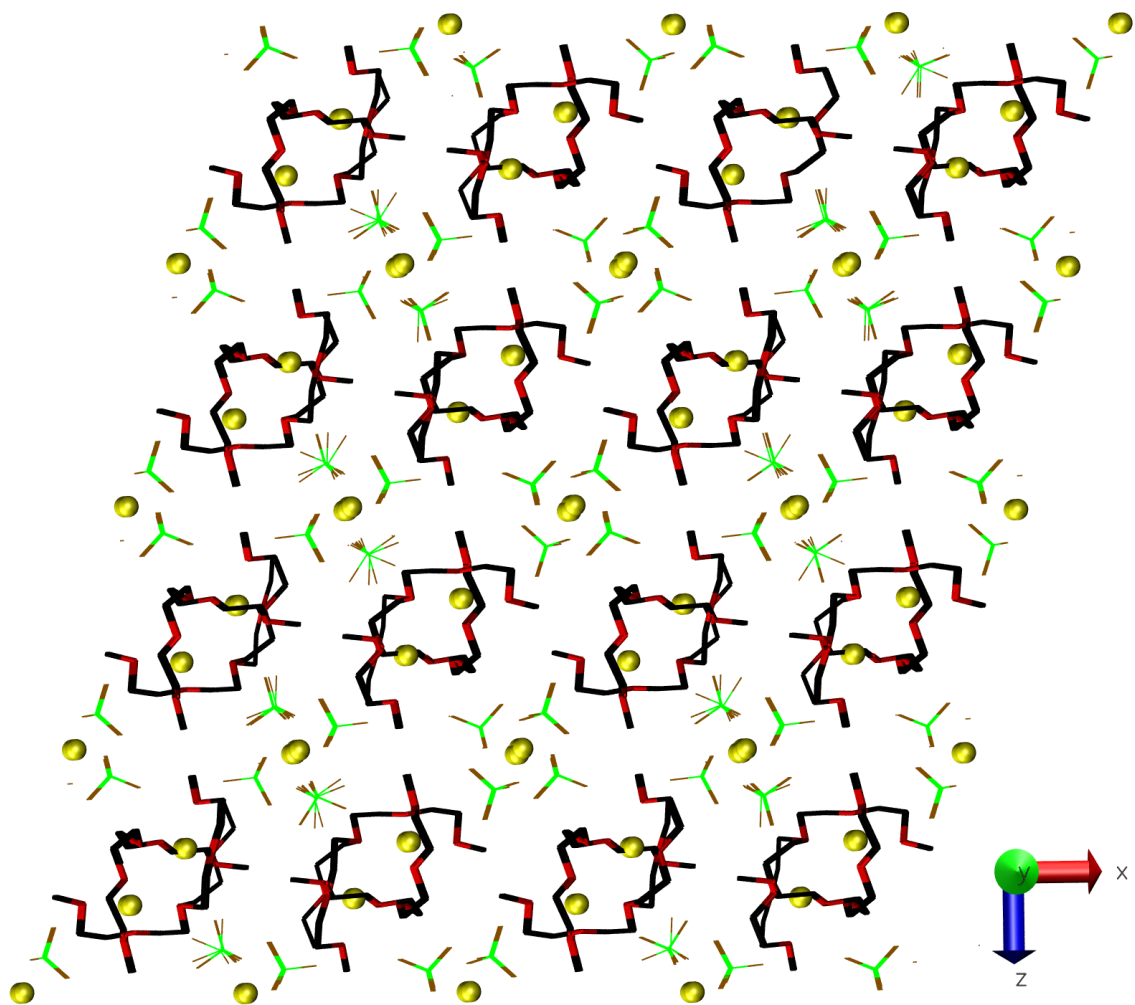
Enim uuritud tahke polümeerelektrolüüdi maatriksiks on polüetüleenoksiid (PEO), mis on inertne ja mille omadusi prototüüpelektrolüüdina on uuritud juba mitukümmend aastat [7].

2.2 EKSPERIMENDIST SIMULATSIOONIDENI

Pikemat aega arvati, et PEO maatriksiga polümeerelektrolüütide ioonjuhtivus on tingitud materjali amorfse faasi kõrgemast ioonjuhtivusest [13], kuid eelmise aastakümneni jooksul hakati selle väite tõesuses kahtlema. P.G. Bruce ja tema kaastöötajad leidsid, et $\text{LiXF}_6\text{PEO}_6$ ($X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) ioonjuhtivus on kristallilises faasis kõrgem kui amorfses [14–18]. Eelnimetatud avastus tekitas uusi perspektiive, kuidas tahkete polümeerelektrolüütide juhtivust suurendada. Kuigi juhtivus on siiani madal, on siiski nähtud selle mitmekordset tõusu dopeerides elektrolüüti SiF_6^{2-} -anioonidega [16]. Viidati, et sellise ebatavaliselt kõrge kristalse faasi juhtivuse põhjuseks on eri tüüpi ionide strukturealne dissotsiatsioon: Li^+ -ioonid olid koordineeritud kahe PEO poolheeliksi poolt moodustunud tunnelis. Samal ajal paiknevad anioonid väljaspool heelikseid [14,17]. Selle uurimiseks viidi läbi rida molekulaardünaamilisi (MD) simulatsioone [19–23], mis kinnitasid antud pilti, andes selgust

ioontranspordi mehhanismile ja lühikese ahelaga polümeeride poolheeliksise lokaalsele struktuurile ning dünaamikale.

Viimastel aastatel uurisid Bruce ja kaastöötajad suurt hulka sarnaseid kristallilisi ühendeid, mis põhinesid lühematel dimetüületrititel (glüümidel; Gn) – $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n = 3-12$) koos sooladega nagu LiBF_4 , LiPF_6 ja LiAsF_6 [24–27]. Leiti mitmeid struktuuri- ja dünaamikaomadusi. Näiteks glüümide ja LiAsF_6 liitkompleksid omavad üllatavalt erinevaid ülekandearve (t_+), tulenevalt tunnelite moodustumisest, mida mööda Li^+ liiguvad [25,26]. Samas $\text{LiBF}_4:\text{G4}_{0.5}$ süsteem [24] näitas juhtivust $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ temperatuuril $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ning Li^+ ülekandearv t_+ oli 0.65, mida võib pidada väga suureks võrreldes tavaliste amorfsete PEO põhinevatel elektrolüütidega, kus t_+ on 0.06 - 0.3 [3]. Röntgendifraktsioon (XRD) näitas, et ühendil on huvitav struktuur (joonis 1), mida saab kirjeldada kui segu kahest korrapärasest: esimene koosneb kahest Li^+ -ioonist, mida koordineerivad kaks G4 ahelat (koordinatsiooni arv = 5), teine koosneb Li^+ -iooni ridadest, mida koordineerivad ainult BF_4^- ioonid (koordinatsiooni arv = 4). Seega Li^+ -ioonid saavad liikuda mööda glüümi poolheeliksist (z –suund), mööda anioone (y –suund) või mõlemat pidi.



Joonis 1. Algne MD simulatsioonikasti struktuur, mis vastab eksperimentaalselt määratud struktuurile. Li^+ – kollane, O_{eth} – punane, C – must, B – roheline, F – pruun ja H-d peidetud.

3. METOODIKA

3.1 ÜLEVAADE

Väga suur osa arvutiressursidest keemias ja füüsikas kulub niinimetatud N-keha probleemi lahendamiseks. Probleem seisab selles, et kahe osakesega süsteeme saab paljudel juhtudel lahendada täpsete matemaatiliste meetoditega ehk vastused on analüütilisel kujul. Süsteemid, mis koosnevad enam kui kahest osakesest, ei ole analüütiliselt lahendatavad. Arvutite abil on võimalik numbriliste meetoditega viimatinimetatud süsteeme lahendada soovitud täpsuseni.

Arvutuskeemia on tänapäeval mitmekülgne valdkond ja meetodeid on mitmeid, nagu kvantkeemia [28], lõplike elementide meetod (FEM) [29], molekulaardünaamika (MD) [30–33] ja muud, seega on vaja valida sobiv meetod, et süsteemi mudel oleks adekvaatne ja mitte liiga aeganõudev.

MD meetod on kahtlemata üks parimatest valikutest aatomtasandil aine struktuuri ja dünaamika uurimiseks. Kuna elektronjaotust eraldi ei käsitleta, pole vaja kasutada kvantmehaanikat - keerulise Schrödingeri võrrandi lahendamist, vaid piisab klassikalisest mehaanikast, mille kohaselt on aatomid punktmassid ja nende vahelisi interaktsioone kirjeldab jõuväli (inglise keeles *force field*) [28].

MD simulatsioonimeetod põhineb Newtoni teisel seadusel:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (3.1.1)$$

kus \mathbf{F}_i on osakesele i mõjuv jõud, m_i osakese mass ja $\mathbf{a}_i = \partial^2 \mathbf{r}_i / \partial t^2$ osakese kiirendus ehk koordinaadi \mathbf{r} teine tuletis aja t järgi.

Osakestevahelisi interaktsioone saab kirjeldada kas jõuga \mathbf{F} või potentsiaaliga U . Need kaks on võrdelised, kuna jõud on potentsiaalse energia tuletis koordinaadi järgi.

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}) = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.1.2)$$

Avaldades võrrandi kiirenduse $\mathbf{a}_i = \partial^2 \mathbf{r}_i / \partial t^2$ kaudu, saab sõltuvuse:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{F}}{m} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \quad (3.1.3)$$

Avaldisest (3.1.3) lähtub, et kiirendus on potentsiaalse energia tuletis koordinaadi järgi ehk teades aatomite masse ja jõude nende vahel, saab leida nende asukohad eri ajahetkedel. Klassikaline mehaanika on deterministlik ehk Newtoni võrrandit saab integreerida üle aja.

Potentsiaalne energia on funktsioon **kõikide** süsteemis olevate aatomite asukohtadest, mistõttu pole antud funktsioonil analüütilist lahendit ning see tuleb lahendada numbriliselt. Numbriliseks lahendamiseks on välja pakutud mitmeid algoritme, nagu *Verlet algorithm* [34], *velocity Verlet* [35]. Antud töös on kasutatud niinimetatud *leap-frog* algoritmi [36], kus:

1. arvutatakse kiirendus \mathbf{a}_i ajahetkel t viimati mainitud valemi põhjal
2. teades kiirust ajahetkel $t - \frac{1}{2} \delta t$ ja kiirendust ajahetkel t , saame leida kiiruse ajahetkel $t + \frac{1}{2} \delta t$, kus δt on ajasamm:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right) + \mathbf{a}(t) \delta t \quad (3.1.4)$$

3. nüüd saame leida koordinaadi teatud ajahetkel $t + \delta t$:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) \delta t \quad (3.1.5)$$

4. kiirused ajahetkel t saab leida antud seosega

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) + \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right) \right] \quad (3.1.6)$$

Nimetus „*leap-frog*“ ehk „hüppav konn“ tuleneb sellest, et koordinaadi ja kiiruse ajahetked erinevad $0,5\delta t$ võrra.

Ajasamm δt on simulatsiooni väga oluline kontrollparameeter. δt suurim väärtus on määratud kiireima protsessi poolt süsteemis, näiteks vesiniku vibratsioonid on suurusjärgus 10^{14} Hz, seega ajasamm peab olema 1 fs. Liiga väikese ajasammu puhul läheb arvutusmaht liiga suureks, sest jälgitavaid protsesse on suurel hulgal, ent liiga suure ajasammu korral läheb

simulatsioon jällegi liiga ebatäpseks, kuna ühe ajasammu puhul võib toimuda kiirete protsesside korral mitu struktuurimuutust. Tuleb leida optimaalne lahendus.

3.2 JÕUVÄLI

Jõuväli ehk potentsiaalse energia funktsioon on funktsioonide komplekt, millega on kirjeldatud aatomitevahelised interaktsioonid, kus üksikute elektronide mõju ei arvestata, vaid kirjeldatakse parameetrilise funktsioonina [28]. Parameetrid pärinevad eksperimentidist või kvantkeemilistest arvutustest, seega peab jõuväli interaktsioone kirjeldama võimalikult täpselt, et simulatsioon oleks adekvaatne.

Jõuvälja energiat kirjeldatakse potentsiaaliga, mis koosneb molekulidevahelistest ehk intermolekulaarsetest energiatest ja molekulisestest ehk intramolekulaarsetest energiatest:

$$U(r) = U_{intra} + U_{inter} \quad (3.2.1)$$

Intramolekulaarsed potentsiaalid kirjeldavad kahe osakese vahelist kovalentset sidet:

$$U_{intra} = U_{side}(r_{ij}) + U_{nurk}(\theta_{ijk}) + U_{dih}(\omega_{ijkl}) \quad (3.2.2)$$

U_{side} on keemilise sidemega seotud kahe aatomi vastasmõju potentsiaalne energia, mis tekib **sideme venitamisel** või **kokkusurumisel** kahe aatomi i ja j vahel. Selle tüüpilisem näide on harmooniline potentsiaal:

$$U_{side}(r_{ij}) = k_B(r_{ij} - r_0)^2 \quad (3.2.3)$$

kus r_{ij} on kahe aatomi vaheline kaugus, r_0 tasakaalulisele energiale vastav kaugus (tegelikult kaugus, millega arvutades molekuli minimaalse energiaga struktuuri väärtus vastaks eksperimentaalsele tasakaalulisele sidemekaugusele) ja k_B jõukonstant, mis näitab sideme jäikust ja on iseloomulik kindlale sidemele kahe aatomi vahel.

U_{nurk} on potentsiaal, mis kirjeldab energiat, mida on vaja **valentsnurga muutmiseks** kahe sideme vahel. Selle tüüpilisem näide on harmooniline potentsiaal:

$$U_{nurk}(\theta_{ijk}) = k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (3.2.4)$$

kus θ_{ijk} on nurk aatomite i, j, k moodustunud kahe sideme ij ja jk vahel, k_θ ja θ_0 on iseloomulikud nurga moodustunud aatomitele ja kirjeldavad kõrvalekallet ideaalsest geometriast, st. ideaalsel juhul $\theta_{ijk} - \theta_0$ on null.

U_{dih} on energia, mis tekib dihedraalnurga muutumisel. Tüüpiline näide on:

$$U_{dih}(\omega_{ijkl}) = A_0 + \sum_{n=1}^6 [(-1)^n A_n \cos^n(\omega_{ijkl})] \quad (3.2.5)$$

kus ω_{ijkl} on dihedraalnurk aatomitest ijk ja jkl moodustunud tasandite normaalide vahel, n näitab perioodilisust. Funktsioon (3.2.5) on perioodiline ehk nurga pööramisele 360 kraadi võrra omandab energia sama väärtuse.

Intermolekulaarset osa kirjeldab mittekovalentses sidemes olevate osakeste vaheline lähimõju ehk van der Waals ja kaugmõjuna elektrostaatika ehk Coulombi interaktsioon:

$$U_{inter} = U_{el}(r_{ij}) + U_{vdW}(r_{ij}) \quad (3.2.6)$$

Van der Waalsi mõju moodustavad dipool-dipool ja teised interaktsioonid, mis leiavad aset, kuna elektronpilved polariseerivad üksteist. Isegi siis, kui molekulil pole püsivat dipoolmomenti, on tal teatud ajahetkedel ebahütlane elektronjaotus, mis indutseerib lähedaloleval aatomil laengupolarisatsiooni, mis siis tekitab atraktsiooni ehk Londoni jõu. Van der Waalsi mõju suureneb kauguse vähenedes elektronpilvede kattumise tõttu, mida seletab Pauli printsiip: kaks ühes ruumipunktis asetsevat aineosakest (antud juhul elektronid) ei või omada kõiki samu kvantarvude väärtusi, vähemalt spinnkvantarv peab erinema.

Van der Waals-i mõjude arvestamiseks kahe aatomi i ja j vahel kasutatakse mitmete lähendustega potentsiaale, millest antud töös on kasutatud:

a) Buckinghami potentsiaali [37]:

$$U(r_{ij}) = Ae^{-r_{ij}/B} - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (3.2.7)$$

b) Lennard-Jonesi potentsiaal [38], millele on lisatud liige r^{-4} [39]

$$U(r_{ij}) = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} - \frac{C}{r_{ij}^4} \quad (3.2.8)$$

kus r^{-6} kirjeldab aatomite vahelist tõmbejõudu, r^{-12} kirjeldab aatomite vahelist tõukejõudu ning ei oma füüsikalist tähendust ja on valitud ainult arvutuste lihtsustamiseks, kuna aste 12 on r^6 ruudus [28]. Liige r^{-4} arvestab kahe keha polariseeritavust.

c) Buckinghami potentsiaal, millele on lisatud liige r^{-4} [39]

$$U(r_{ij}) = Ae^{-r_{ij}/B} - \frac{C}{r_{ij}^6} - \frac{D}{r_{ij}^4} \quad (3.2.9)$$

Antud potentsiaalides A, B, C, D on jõukonstandid, mis iseloomustavad kvantitatiivselt kindlate aatomitüüpide vahelisi interaktsioone. Liige r^{-4} arvestab kahe keha polariseeritavust.

Kaugmõju esindab Coulombi potentsiaal, mis näitab, kuidas kaks laetud osakest q_i ja q_j , kaugusel r_{ij} üksteist mõjutavad:

$$U_{el}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.2.10)$$

kus ϵ_0 on vaakumi dielektriline läbitavus ja keskkonna suhteline dielektriline läbitavus ϵ on 1, kuna osakeste vahel on vaakum.

3.3 ANALÜÜSIMETOODIKA

Struktuuri analüüsimiseks on kasutatud **radiaaljaotusfunktsiooni** (RDF), mis kirjeldab b tüüpi aatomi leidmise tõenäosust a tüüpi aatomist kaugusel r : [40,41]

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (3.3.1)$$

RDF-i arvutamiseks jaotatakse ühe aatomi ümber olevad aatomid kauguste järgi ja keskmistatakse saadud tulemus üle aja ja ansambli.

RDF-i jooksval integreerimisel kauguse r järgi saadakse **koordinatsiooniarvu funktsioon** (CNF), mis näitab a tüüpi aatomi keskmist koordinatsiooniarvu b tüüpi aatomiga.

Dünaamika analüüsimiseks on kasutatud **ruutkeskmist hälvet** (MSD), mis näitab keskmist vahemaad, mida aatomid on läbinud antud ajavahemikul:

$$MSD(t) = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle = \langle |\mathbf{r}_i(t)|^2 \rangle = \langle x_i^2 \rangle + \langle y_i^2 \rangle + \langle z_i^2 \rangle \quad (3.3.2)$$

kus $\langle \quad \rangle$ näitab ajalist keskmist üle kõigi i tüüpi aatomite, $\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)$ on i tüüpi aatomite läbitud vektoriaalne vahemaa ajavahemikul t .

MSD on seotud **difusioonikoefitsiendiga** (D) niinimetatud Einsteini seose järgi [42]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle |\mathbf{r}_i(t)|^2 \rangle = \frac{1}{6Nt} \sum_{i=1}^N \langle x_i^2 \rangle + \langle y_i^2 \rangle + \langle z_i^2 \rangle \quad (3.3.3)$$

kus d on ruumidimensioon (antud juhul 3), N on aatomite arv simulatsioonikastis, x_i , y_i ja z_i on koordinaadid.

Keskmistatud difusioonikoefitsiente kationide ja anioonide jaoks saab kasutada ka **ülekandearvude** arvutamiseks, mis on dimensioonitud ja võimaldavad paremat võrdlust mittetasakaaluliste simulatsioonide ning eksperimentaalsete andmete vahel [3].

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (3.3.4)$$

kus D_+ ja D_- on vastavalt kationide ja anioonide difusioonikoefitsiendid.

Simulatsioonid tugeva välise välja all võivad põhjustada kristallilise struktuuri lagunemise, mis takistab võrdlust eksperimentaalsete andmetega. Seega tuleb MD simuleeritud süsteemi struktuuri stabiilsust jälgida, mida saab teha **Debye-Walleri faktoreid** ehk **B-faktoreid** hinnates. Neid saab arvutada üksikute aatomite ruutkeskmisest hälbest. B-faktorid on defineeritud kui [43]:

$$B = 8\pi^2 \frac{U_x + U_y + U_z}{3} = \frac{8\pi^2}{3} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (3.3.5)$$

kus U_x , U_y ja U_z on anisotroopsed temperatuurifaktorid.

B-faktorid näitavad sisuliselt aatomite võnkumist kristallvõre sõlmes ning nende liiga kõrged väärtused viitavad liiga tugevale väljatugevusele ja sellel või muul põhjusel toimuvatele struktuurimuutustele.

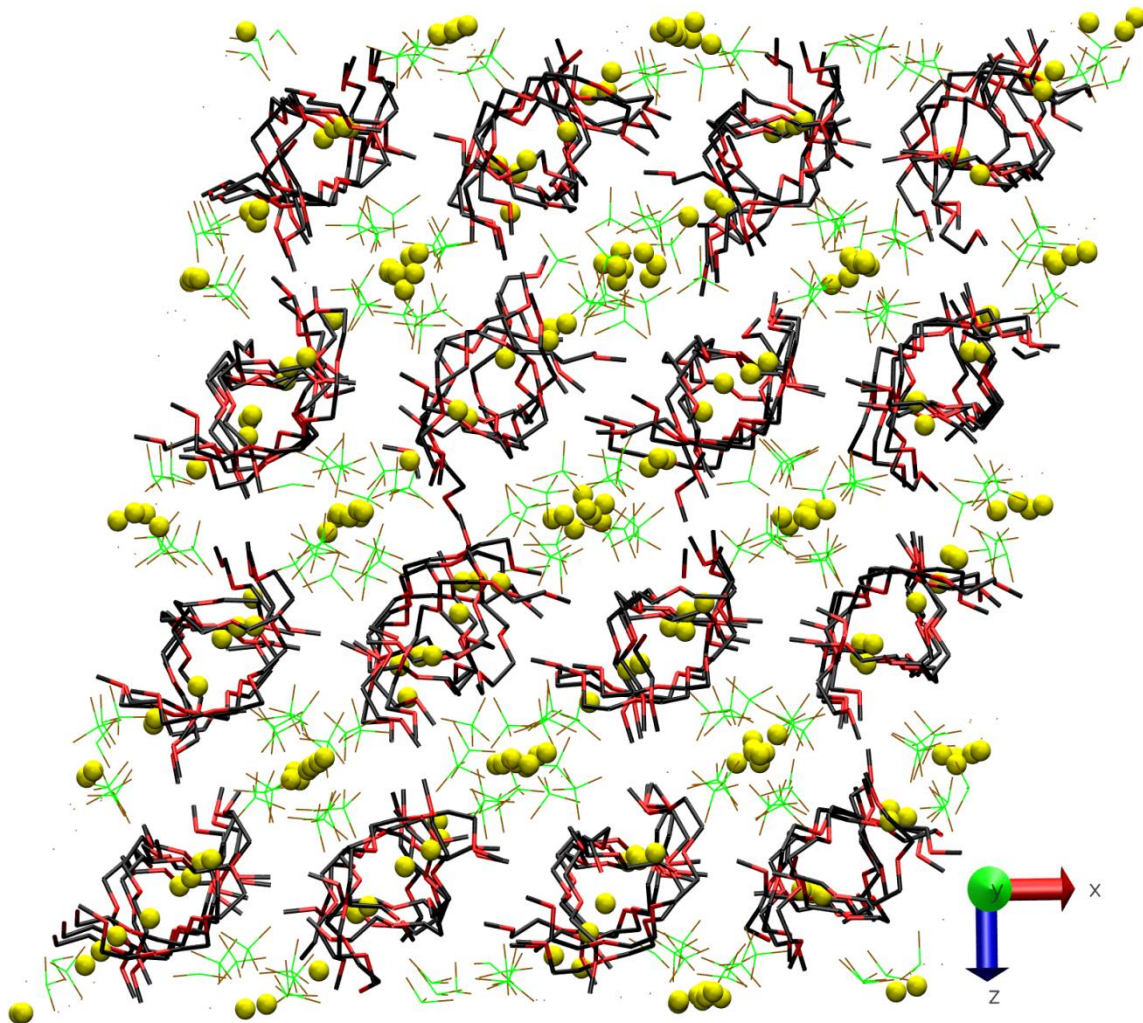
3.4 ALGNE STRUKTUUR

Mudel koosneb $2 \times 4 \times 2$ $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$ ühikrakust, mis vastab 128 G4 molekulile ja 256 ioonpaarile genereerituna reaalsele kristallstruktuuri positsioonidele [44] (edaspidi eksperimentaalne struktuur). Glüümide ja BF_4^- anioonide jaoks kasutati varasemaid jõuvälju [45,46]. MD simulatsioonides kasutati elektrostaatika arvutamisel Ewaldi summeerimist perioodiliste ääritingimustega [4], et arvestada elektrostaatika kaugmõju. Ewaldi summa alampiir oli 17,5 Å, Verlet' sfääri raadius oli 0,6 Å. Kõiki simulatsioone lasti relakseeruda 2 ns konstantsel ruumalal (NVT), millele järgnes 2 ns pikkune simulatsioon konstantsel rõhul (NPT). Lisaks rakendati relakseerunud süsteemidele erineva tugevusega elektrivälju: 1×10^6 V/m kuni 5×10^6 V/m, 1×10^6 V/m sammuga eraldi kristallstruktuuri y- ja z-suunas 2 ns jooksul iga väljatugevuse puhul (NPT).

Simulatsioonides kasutati mitme ajasammuga tehnikat, kus pikemate kauguste puhul oli ajasamm 0,5 fs ning 6 Å sfääri sees oli ajasamm 0,1 fs. Simulatsioonid toimusid 293 K ja 1 bar juures ning MD simulatsioonide tegemiseks kasutati tarkvarapaketti DL_POLY [47].

4. TULEMUSED JA ARUTELU

4.1 STRUKTUUR



Joonis 2. Väliste elektriväljata MD simulatsioonikasti viimane kaader. Li^+ – kollane, O_{eth} – punane, C – must, B – roheline, F – pruun ja H-d peidetud.

Pärast 2ns NVT-d ja 2ns NPT-d on $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$ algne struktuur säilinud tasakaaluliste tingimustega simuleerides (Joonis 2). Pooled Li^+ -ioonidest on glüümi komplekside sees, mis on paralleelsed kristallograafilise z-suunaga ning ülejäänud on seostunud BF_4^- anioonidega y-suunas. Kõrgema väliste elektriväljaga simulatsioonid annavad tulemuseks lõhutatud kristallstruktuuri, mis raskendab võrdlemist eksperimentaalsete andmetega. Seega on oluline jälgida simuleeritud süsteemi struktuurilist püsivust. Antud juhul tehti seda asümmeetrilise ühiku aatomite kristallograafilisi B-faktoreid jälgides, mis on

arvutatud üksikute aatomite ruutkeskmistest hälvetest [43]. B-faktori väga kõrged väärtused näitavad, et välja tugevus on ebarealistlikult kõrge ja antud andmeid ei saa analüüsis kasutada, kuna struktuur muutub amorfseks.

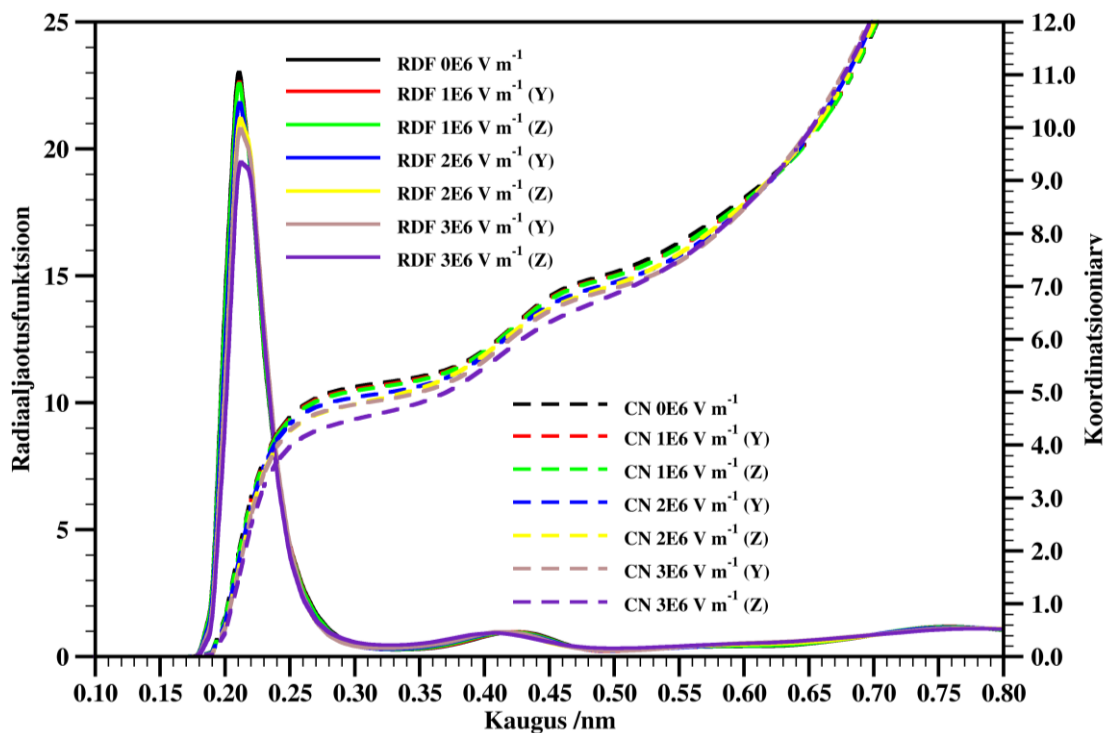
Tabel 1. Keskmised B-faktorid erinevatel väljatugevustel ja –suundadel.

Elektrivälja tugevus /MV m ⁻¹	Välja suund	Keskmine väärtus /nm ²
0	-	0,65
1	z	0,58
1	y	0,55
2	z	1,28
2	y	0,82
3	z	1,59
3	y	1,41
4	z	12,08
4	y	14,04
5	z	18,11
5	y	18,86

B-faktorid iseloomustavad individuaalsete aatomite vibratsioonilist liikumist asümmeetrilises ühikus. Seega pole kummaline, et kõrge elektrivälja all struktuurile tekkinud mehaanilised pinged põhjustavad ka B-faktori suurenemist, kuigi 1-3 MV/m tugevuse välja all on väärtused üldjoontes samas suurusjärgus, mis tasakaalulisel struktuuril (ilma välise väljata). Seevastu elektrivälja tugevustel 4 ja 5 MV/m tõusevad B-faktori väärtused tunduvalt, mis viitab esialgse kristallstruktuuri lagunemisele. Viimane on selge ka MD kastide visuaalsel uurimisel, millest saab järeldada, et kõrgetel väljatugevustel läbiviidud simulatsioonid on analüüsi seisukohalt vähem tähtsad ja neid siin töös ei käsitleta.

Huvitava asjaoluna suurenevad B-faktorid elektrivälja rakendamisel pigem kristallograafilises z-suunas kui y-suunas. See võib osutada, et struktuur on tundlikum z-suunalistele häiritustele, mis võib viidata Li⁺ või BF₄⁻ ionide madalamale aktivatsioonienergiale selles suunas.

Struktuurist annavad detailsema ülevaate erinevate aatomitüüpide radiaaljaotusfunktsioonid (RDF) (joonised 3-6). Struktuuris olevad Li^+ -ioonid hõivavad kahte iseloomulikku asukohta (joonised 1 ja 2), mistõttu neid eristatakse kui $\text{Li}_{\text{inside}}$ (glüümi molekulide poolt moodustatud komplekside sees) või $\text{Li}_{\text{outside}}$ (väljaspool komplekse ja peamiselt koordineeritud BF_4^- anioonidega). $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-O}$ esitatud RDF-i järgi (joonis 3) on $\text{Li}_{\text{inside}}$ reeglina koordineeritud 5 etoksülahela hapnikuga kahes glüümi molekulis kaugusel 2,1 Å. See on sarnane eksperimentaalselt kindlaks määratud struktuuriga [44], kus on 5 $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-O}$ kaugust vahemikus 1,98-2,28 Å. Esimene koordinatsioonifäär lõpeb RDF-i järgi ~3,3 Å juures. $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-O}$ koordinatsioon konkreetsete hapnikega natuke väheneb suurematel väljatugevustel, tõenäoliselt Li^+ -ioonide suurenenud liikuvuse tõttu, mis viib kergelt erineva struktuurse asetuseeni. Individuaalsete $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-O}$ sidemete analüüs näitab ka, et kõrgematel väljatugevustel on glüümi molekulides mõned intramolekulaarsed pöörlemised, kus vahetuvad koordineerivad hapnikuaatomid.

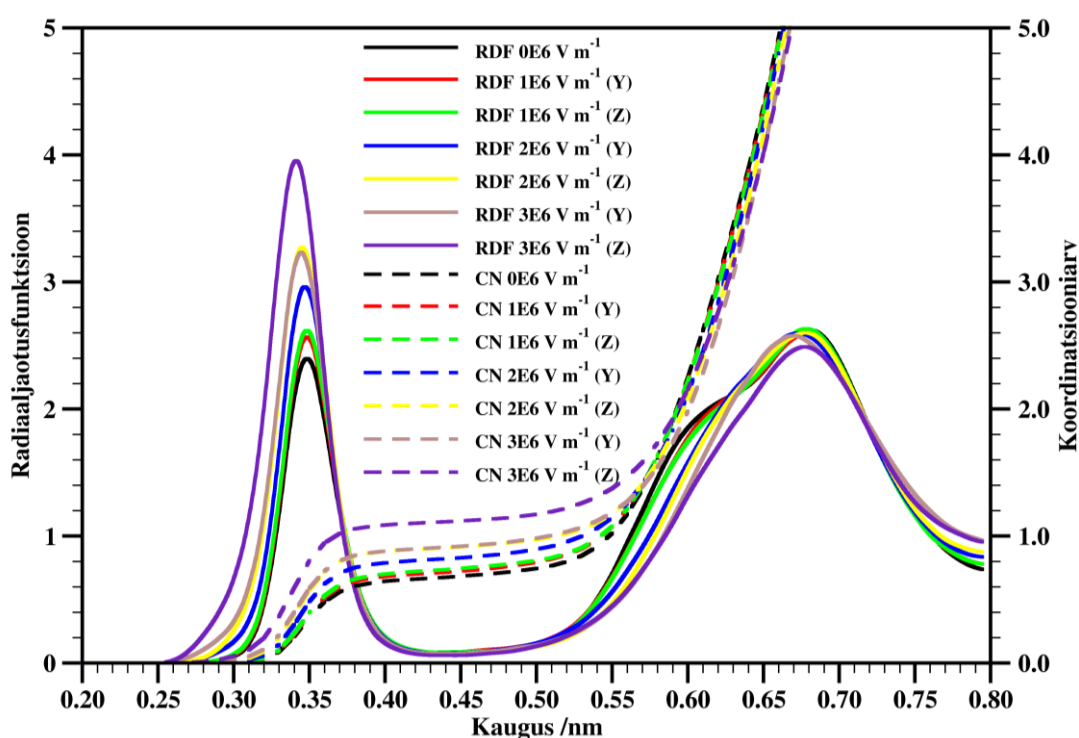


Joonis 3. $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-O}$ radiaaljaotusfunktsioon ja koordinatsiooniarvu (CN) funktsioon erinevatel väljatugevustel.

$\text{Li}_{\text{inside}}\text{-B}$ RDF-il on nullise väljatugevuse korral esimene piik 3,5 Å juures (joonis 4) koordinatsiooniarvuga, mis on natuke alla 1. See kaugus vastab laienenud $\text{Li}\cdots\text{F-B}$ sidemele,

ühehambalise Li-F kaugusega 1,9 Å, mis on tekkinud selle tõttu, et osa anioonidest lähenevad glüümi komplekside avaustele. Kõnealune koordineeritus ilmneb selgemalt kõrgematel väljatugevustel (eriti väljatugevusel 3 MV/m), mil koordinatsiooni arv ületab 1. Antud $\text{Li}_{\text{inside}}$ -anioon koordinatsioon vastab vähem eksperimentaalsele struktuurile, kus $\text{Li}_{\text{inside}}$ -B kaugused on vahemikus 6-7 Å [44].

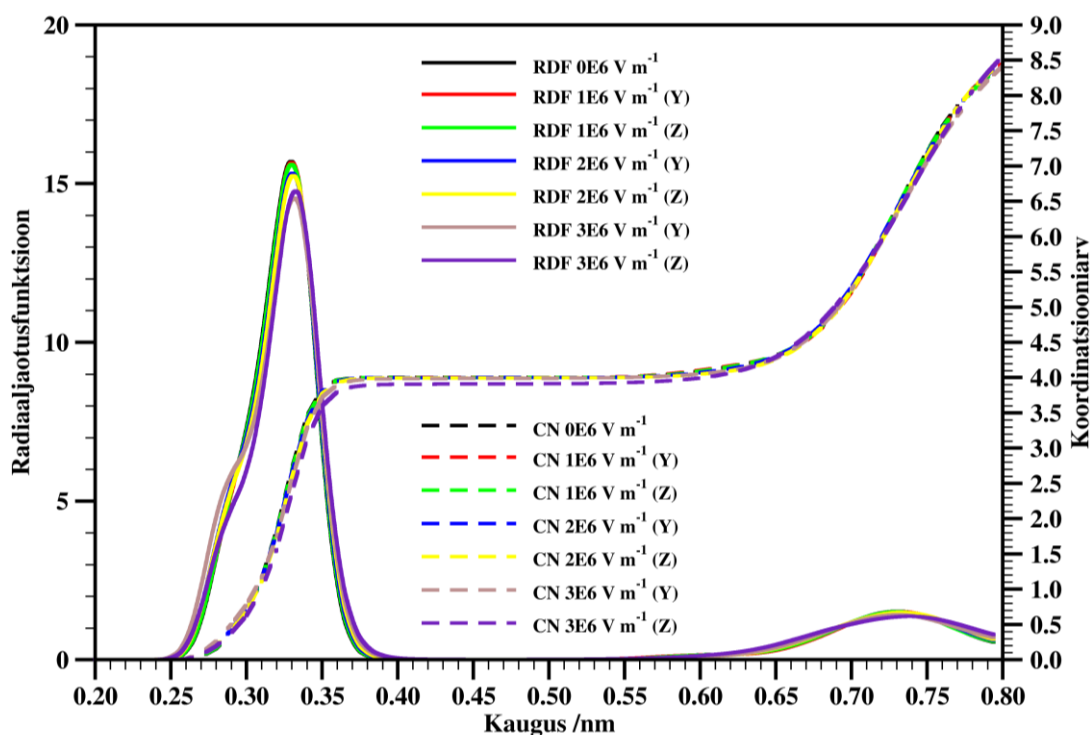
Suure väljatugevuse korral on sarnastes polümeerelektrolüütides ka varemgi kohatud kõrgeenenud ioonpaardumist [20]. Tugevam väli põhjustab $\text{Li}_{\text{inside}}$ -B keskmise kauguse vähenemist ~0,1 Å võrra. See tõenäoliselt näitab, et laetud osakesed muutuvad tugeva välja all liikuvamaks ja paarduvad.



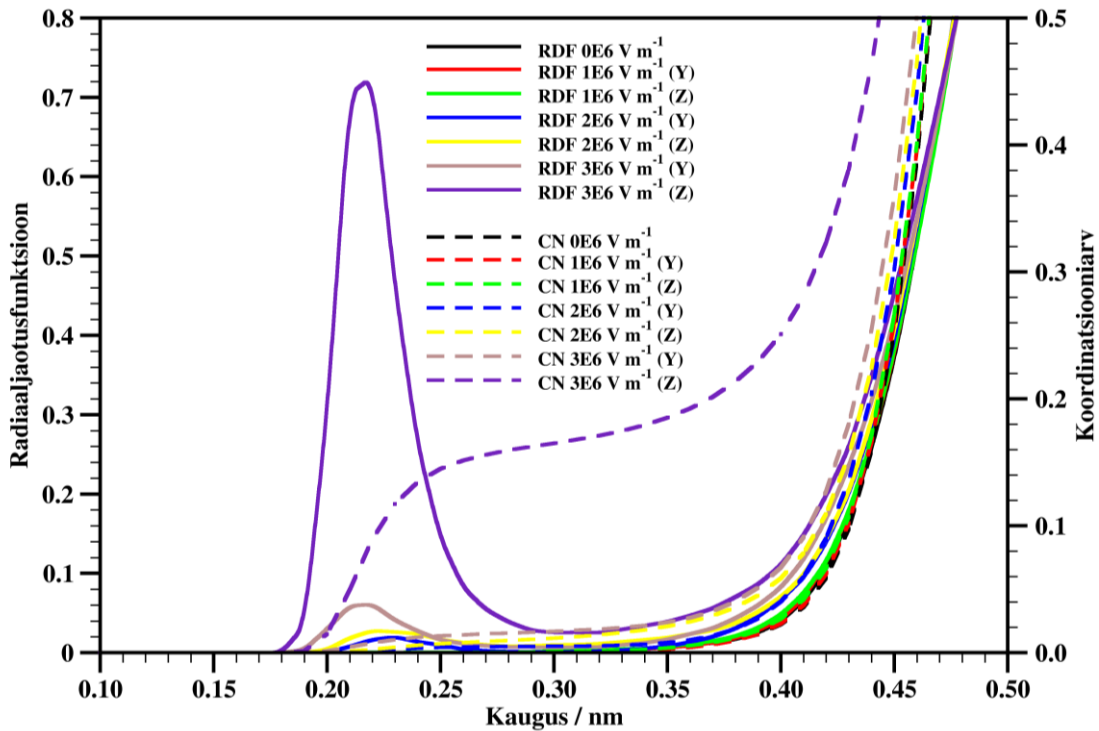
Joonis 4. $\text{Li}_{\text{inside}}$ -B radiaaljaotusfunktsioon ja koordinatsiooni arvu funktsioon erinevatel väljatugevustel.

$\text{Li}_{\text{outside}}$ -B koordinatsiooni arv erinevalt $\text{Li}_{\text{inside}}$ -B-st ei sõltu oluliselt väljatugevusest (joonis 5) ning Li^+ -iooni koordinatsiooni arv on ligikaudu 4. Tõenäolisim kaugus $\text{Li}_{\text{outside}}$ ja B vahel on 3,3 Å ning esimene koordinatsioonisfäär lõpeb ~3,8 Å juures. See on väga lähedane eksperimentaalselt määratud asetusele. Väiksed kõikumised, mida on $\text{Li}_{\text{outside}}$ -B RDF-il näha, on tõenäoliselt BF_4^- anioonide pöörlemisest tingitud, vaheldudes ühehambalise, kahehambalise ja kolmeahambalise koordinatsiooni vahel. Sellist stabiilsust võib seostada

LiBF₄(CH₃O(CH₂CH₂O)₄CH₃)_{0.5}-is oleva Li_{outside}-BF₄ keskkonna ja LiBF₄ kristallstruktuuri sarnasusega [48,49]. Samas, Li_{outside}-O koordinatsioon (joonis 6) on veidi keerulisem. Li_{outside}-O vaheline koordinatsioon on peaaegu olematu välise välja puudumisel. Analoogselt eksperimentaalse struktuuriga, kuid väljatugevustel 2 MV/m ja enam ilmub tüüpiliselt Li-O kaugusel 2,1-2,2 Å RDF-is piik. Selle piigi kõrgus kasvab tunduvalt suuremaks 3 MV/m juures z-suunas, vastates koordinatsiooniarvu väärtusele ~0,2 ehk iga viies etoksühela hapnik koordineerib ühte Li_{outside} aatomitest ja takistab seega muidu stabiilset Li-BF₄ koordinatsioonisfääri. Viimane on kooskõlas samal ajal toimuva aniooni koordinatsiooni vähenemisega (joonis 5). Huvitav ja tähelepanuväärne on sõltuvus rakendatud välja suunast, mis on tugevalt kooskõlas arvatud B-faktoritega (tabel 1) – struktuursed efektid on suuremad kui rakendada väli z-suunas, mis on paralleelne poolheeliksiga ja risti anioonkanalitega.



Joonis 5. Li_{outside}-B radiaaljaotusfunktsioon ja koordinatsiooniarvu funktsioon erinevatel väljatugevustel.



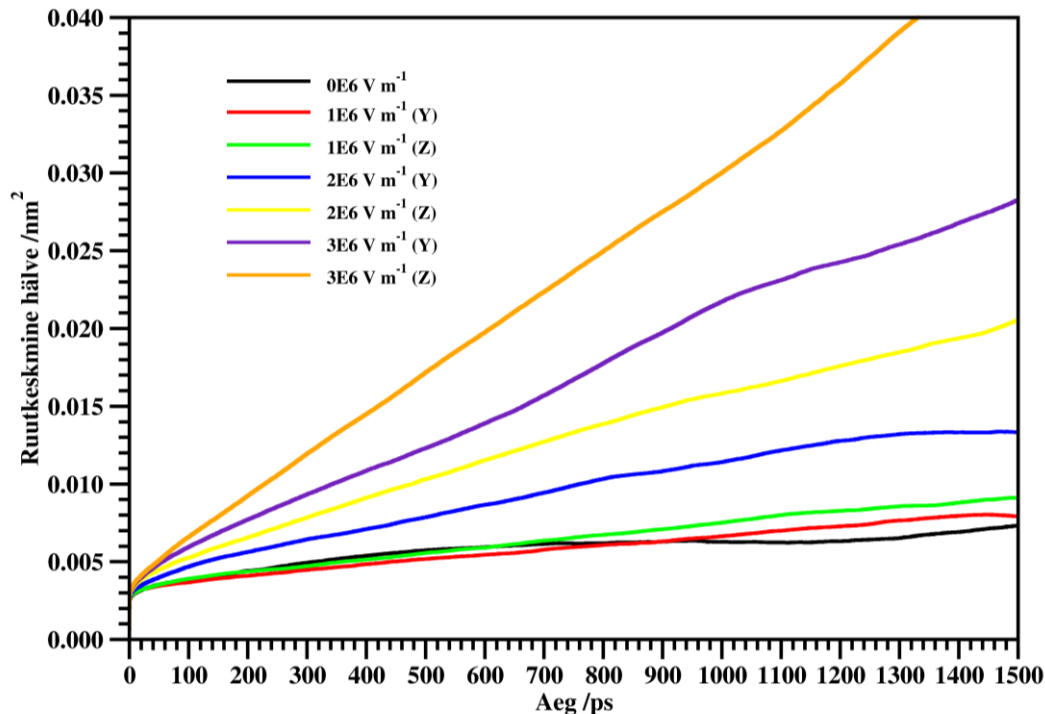
Joonis 6. $\text{Li}_{\text{outside}}\text{-O}$ radiaaljaotusfunktsioon ja koordinatsiooniarvu funktsioon erinevatel väljatugevustel.

4.2 DÜNAAMIKA

Süsteemide üldist dünaamikat analüüsitakse ruutkeskmise hälbe (MSD). Väljatugevustel 0 ja 1 MV/m on $\text{Li}_{\text{inside}}$ (joonis 7) ja $\text{Li}_{\text{outside}}$ (joonis 8) korral näha, et MSD on väikse tõusuga. See vastab väga stabiilsele olukorrale, kus ioonne transport puudub, mis on tõene eriti $\text{Li}_{\text{outside}}$ puhul. Anioonide MSD funktsioon vastab suuresti analoogsele olukorrale, mida vastavatel joonistel näidatud ei ole.

Välja tugevuse suurenemisel 2 MV/m-ni kasvavad mõlema Li-tüübi MSD-de graafikute lineaarse osa tõusud, mis viitab kõrgemale liikuvusele. Seda eriti $\text{Li}_{\text{inside}}$ puhul, mis on z-suunalise välja mõju all (joonis 7) ja paralleelne poolheeliksi teljega. Käesolev efekt ei ole üllatav, kuna see vastaks $\text{Li}_{\text{inside}}$ liikumisele poolheeliksi ahela sees. Y-suunalise välja puhul peaksid $\text{Li}_{\text{inside}}$ -ioonid poolheeliksitest moodustunud seina läbima, mis vastaks kõrgemale aktivatsioonienergiale. See tendents võimendub veelgi 3 MV/m z-suunalise välja puhul.

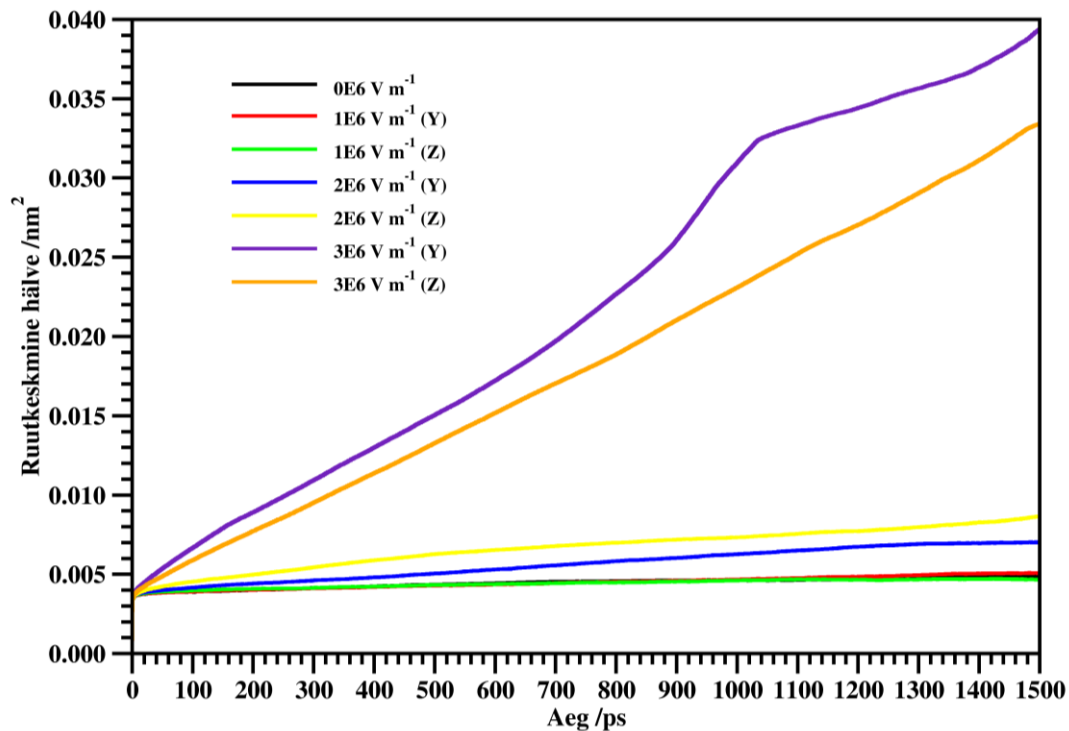
$\text{Li}_{\text{outside}}$ -ioonid demonstreerivad vastupidist käitumist 3 MV/m juures ehk suurimat liikuvust on näha, kui väli pannakse peale MD kasti y-suunas. Viimane on mõistetav, kuna Li^+ -ioonid antud juhul saavad liikuda otse mööda anioonkanaleid.



Joonis 7. Heeliksi sees olevate Li^+ -ioonide ruutkeskmise hälbe funktsioonid erinevatel väljatugevustel ja –suundadel.

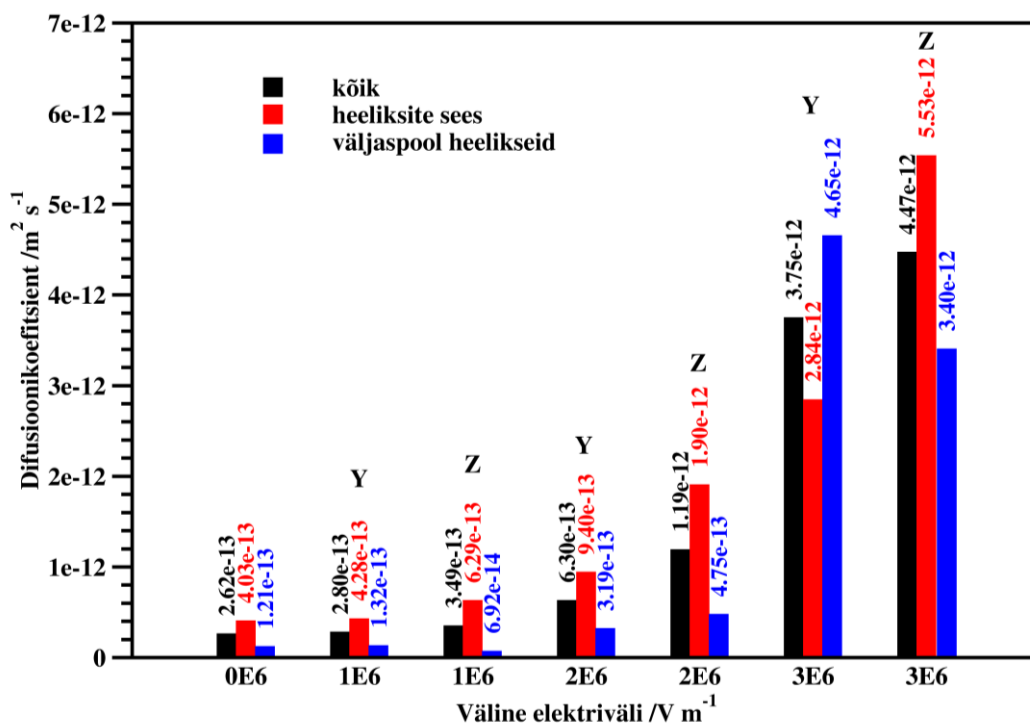
Järgmiseks analüüsiti difusioonikoefitsiente, mis on võrdelised MSD tõusuga. Kõigepealt võrreldi $\text{Li}_{\text{inside}}$ ja $\text{Li}_{\text{outside}}$ D väärtusi ning seejärel kõiki Li^+ -ioone anioonide ja etoksüahela hapnikega. Välise välja rakendamisel on süsteem viidud mittetasakaalulise olekuni, seega ei ole siin hinnatud difusioonikoefitsiendid (joonis 9 ja 10) võrreldavad füüsilise analoogiga, vaid erinevate simulatsioonide vahel.

Nullise väljatugevuse puhul on difusioonikoefitsient $\text{Li}_{\text{inside}}$ oluliselt suurem kui $\text{Li}_{\text{outside}}$, kuna elektrostaatiline vastasmõju ioonse anioon-katioon sideme puhul on tugevam kui Li-O sidemel. Siit järeldub, et $\text{Li}_{\text{inside}}$ liigub mööda ahelat ja $\text{Li}_{\text{outside}}$ on koordineeritud BF_4^- -ga. $\text{Li}_{\text{outside}}\text{-BF}_4$ struktuur sarnaneb samuti kristalse LiBF_4 struktuuriga, mis kinnitab omakorda nende struktuuride stabiilsust. Tuleb arvestada, et kõik D väärtused antud väljatugevuse korral on madalad ja vastavad ainult väga väikestele liikumistele, mis ei muutu ka eriti väljatugevuse tõstmisel 1 MV/m-ni.



Joonis 8. Heeliksist väljas olevate Li^+ -ioonide ruutkeskmise hälbe funktsioonid erinevatel väljatugevustel ja –suundadel.

Välja suurendamisel kuni 2 MV/m y-suunas suurenevad kõigi D-de väärtused, olles endiselt kõrgemad $\text{Li}_{\text{inside}}$ korral. Seevastu sama tugeva välja rakendamisel z-suunas $\text{Li}_{\text{inside}}$ liikuvus kahekordistub võrreldes liikuvusega y-suunalise välja all, mis näitab selgelt, et ioonid on mobiilsemad just z-telje suunas. Väljatugevuse tõstmisel 3 MV/m-ni z-suunas saab täiendavat kinnitust tulemus, et glüümi komplekside sees olevad Li^+ -ioonid hüppavad ühest katiooni asukohast järgmisse mööda poolheeliksi ahelat, kuigi nii kõrge välja korral on ka $\text{Li}_{\text{outside}}$ ioonid tunduvalt liikuvamad. Jällegi on huvitav mainida, et y-suunaline 3 MV/m väli põhjustab suuremaid D väärtusi nii $\text{Li}_{\text{outside}}$ kui $\text{Li}_{\text{inside}}$ jaoks, vaatamata sellele, et üldine liikuvus on madalam kui z-suunalise välja puhul. Võib järeldada, et Li^+ -ioonidel on lihtsam hüppata mööda anioonseid kolonne kui lahkuda nende koordinatsioonisfäärist.

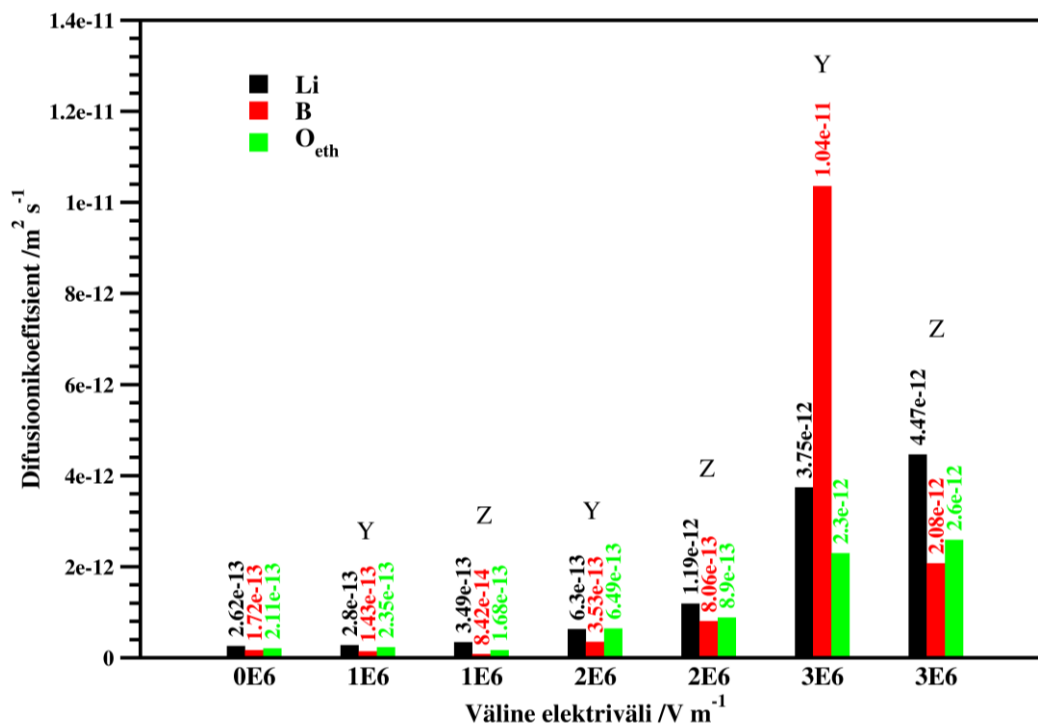


Joonis 9. Li⁺-ioonide difusioonikoefitsientide väärtused erinevatel väljatugevustel ja –suundadel.

Liitiumi üldiseid difusioonikoefitsiente võrreldi ka anioonide ning etoksüahela hapnikega, et näha, milline on enamuslaengukandja (joonis 10).

0-1 MV/m välja korral on näha, et Li⁺-ioonid on veidi liikuvamad kui anioonid ja etoksüahela hapnikud. Alates 2 MV/m juures on näha Li⁺-ioonide eelistatud liikumist z-suunas, mis on tõenäoliselt Li_{inside}, mis liiguvad mööda etoksüahela hapnikke.

3 MV/m y-suunalise välja juures on olukord hoopis teistsugune: BF₄⁻-ioonide difusiooni kiirus on suurusjärgu suurem, kui Li⁺-iooni ja etoksüahela hapnikke puhul, mis näitab, et anioonid liiguvad mööda anioonseid kolonne. See võib tähendada liiga tugevat elektrivälja või näitab, et anioonid kannavad Li_{outside} edasi, mis seletab ka viimase suuremat väärtust (joonis 9). Z-suunalise välja korral on kõige liikuvamad jällegi Li⁺-ioonid (eeldatavasti Li_{inside}), mis kinnitab liikumist mööda heelikseid.



Joonis 10. Li⁺-ioonide, anioonide ja etoksüahela hapnike difusioonikoefitsientide väärtused erinevatel väljatugevustel ja –suundadel.

Difusioonikoefitsientidest arvatud ja eksperimentaalselt määratud [24] võrreldud ülekandearvud (Tabel 2) näitavad, et simuleeritud süsteemides üldiselt on katioonid liikuvad kui anioonid. Need väärtused on väga lähedal eksperimentaalsele süsteemile, mis kinnitab MD simulatsioonide usaldusväärsust. Selliseid kõrgeid t_+ väärtusi tavaliselt amorfsetes polümeerelektrolüütides, kus harva t_+ väärtus 0,2 ületab, ei leita. See-eest leitakse mitmetes kristallilistes oligomeersetes PEO elektrolüütides [14–18] – kõnealune üsna omapärane ioonliikuvus on järele tehtud ka simulatsioonides. Ainus süsteem, mis antud seaduspärasusele ei allu, on 3 MV/m y-suunalise väljatugevusega, kus on kõrgem anioonide liikuvus. See näitab, et anioonid liiguvad mööda struktuuris olevaid anioonseid kolonne nagu oli näha ka difusioonikoefitsientide analüüsis.

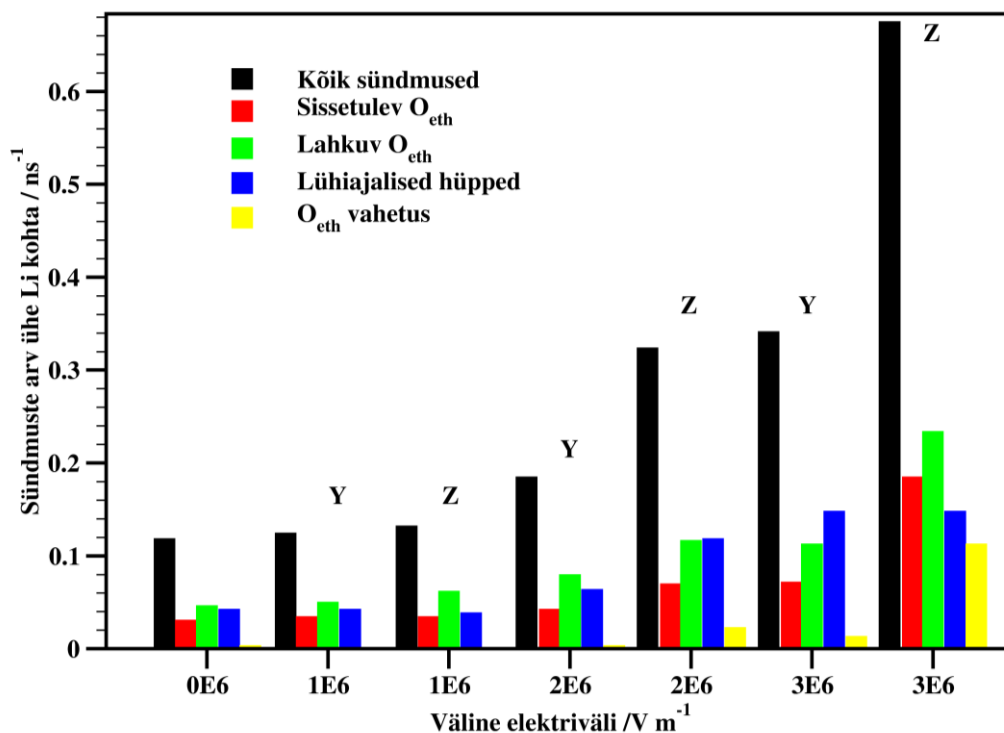
Hinnatud difusioonikoefitsiendid oligomeersetes etoksüahela hapnike aatomite jaoks on üldiselt madalamad kui Li⁺-ioonidel (tabel 2), mis pole sugugi levinud nähtus PEO-baasil elektrolüütides. See näitab, et ahel ise ei liigu kaasa. Li_{inside} on suurem, kuna Li⁺-ioonid liiguvad mööda ahelat olles hapnike poolt koordineeritud, säilitades seejuures glüümide

poolheeliksi struktuuri. $\text{Li}_{\text{outside}}$ on väike, sest hapnikku pole, mida mööda liikuda ja lisaks on ka paardumine BF_4^- -ga.

Tabel 2. MD simulatsioonide põhjal arvatud difusioonikoefitsiendid ja ülekandearvud võrreldes eksperimendiga.

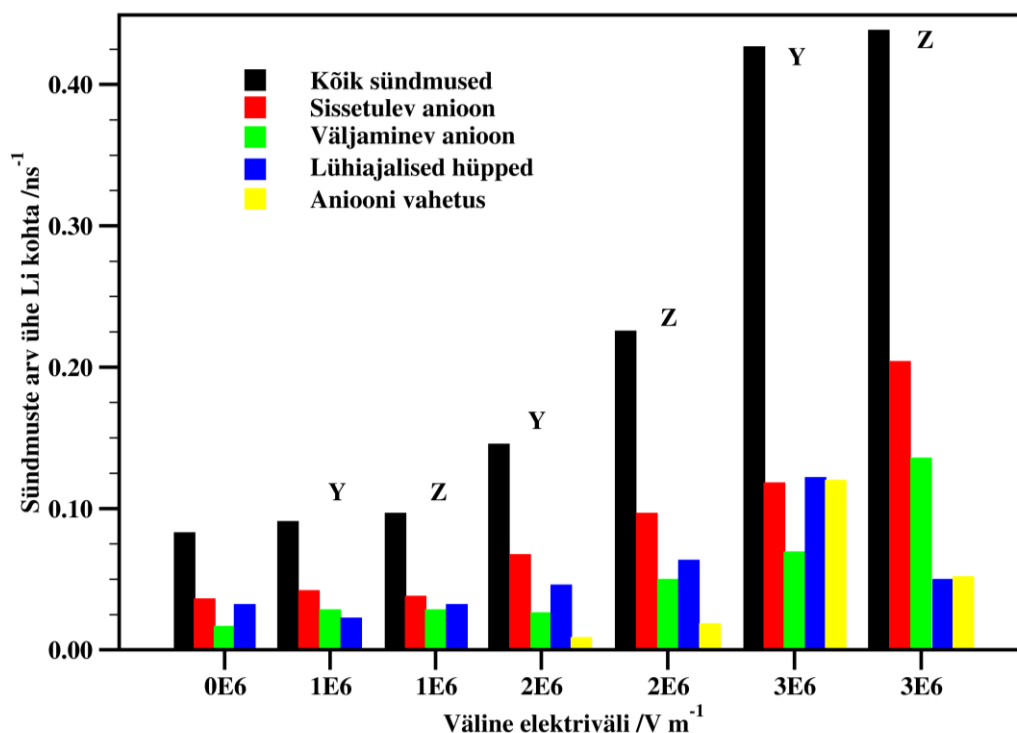
Välja tugevus ja suund MV/m	D_{hapnik} $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	D_+ $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	$D.$ $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	t_+	$t.$
0	2,11	2,62	1,72	0,60	0,40
1y	2,35	2,80	1,43	0,66	0,34
1z	1,68	3,49	0,84	0,81	0,19
2y	6,49	6,30	3,53	0,64	0,36
2z	8,90	11,9	8,06	0,60	0,40
3y	23,0	37,5	104	0,27	0,73
3z	26,0	44,7	20,8	0,68	0,32
			Keskmine	0,61	0,39
			Eksp. väärtus [13]	0,65	0,35

Täpsemaks iontranspordi mehhanismist arusaamiseks analüüsiti varem kasutatud meetodika [50,51] eeskujul Li^+ -ioonide ümber toimuvaid erinevaid dünaamilisi sündmusi – nii oli võimalik eristada liikumise tüüpe. Joonised 11 ja 12 näitavadki kõikide Li^+ -ioonidega toimuvaid protsesse simulatsioonikastis. Need sündmused on jaotatud kategooriatesse: sissetulev anioon või etoksüahela hapnik (vastab kummagi tüübi koordinatsiooni tõusule), väljaminevad (vähenev koordinatsioon), teise iooni sisenemine-väljumine Li^+ -ioonide koordinatsioonisfäärast ehk lühiajalised hüpped. Kõiki neid protsesse jälgiti 10 Å sfääris iga Li^+ -iooni ümber umbes 2 ns.



Joonis 11. MD simulatsioonis toimunud Li⁺-ioonide ja etoksürühma hapnike vahelised dünaamilised sündmused.

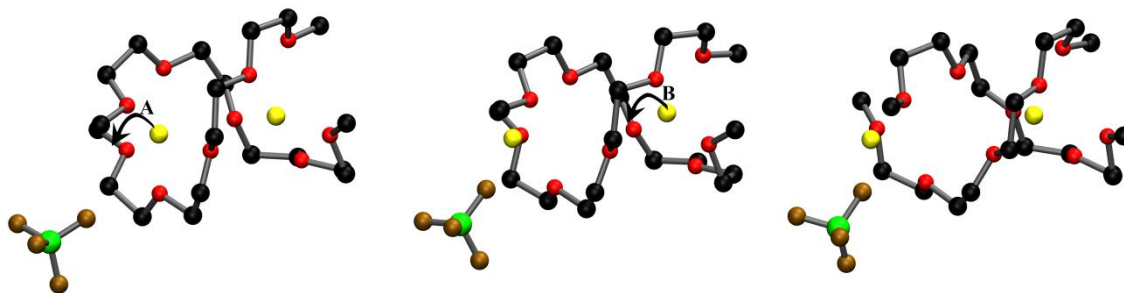
Joonisel 11 on näha, et interaktsioonid Li⁺-ioonide ja oligomeeri hapnike vahel on sagedamad kui anioonsed vahetused. Väljatugevuse tõstes muutub süsteem dünaamilisemaks, mis on heas vastavuses eespool toodud D väärtustega. Huvitav on veel mainida, et väljaminevate etoksürühma hapnike koordinatsioon on suurem kui sissetulevate oma. Anioonide puhul on see vastupidine. Viimane viitab sellele, et osad Li⁺-ioonid lahkuvad glüümi kompleksidest neid läbides, seejuures anioonsesse koordinatsiooni astudes. Viimasele vastab kõrgematel väljatugevustel suurenev koordinatsiooniarv Li_{inside} puhul (joonis 4). See seaduspärasus tuleb veel enam esile kui Li-BF₄ interaktsioonides eraldada Li_{inside} ja Li_{outside}. Li_{inside} panustab koguinteraktsiooni 60-90 % (madalamatel väljadel kõrgem protsent) ja isegi suuremat osakaalu dünaamilistesse sündmustesse, mis vastavad ionsetele liikumistele. Kuna Li_{inside} ei ole koordineeritud BF₄⁻-ga eksperimentaalselt määratud struktuuris, siis näitab see omakorda nende Li⁺-ioonide kõrgemat liikuvust – nad lähenevad poolheeliksi ahelate otstele, kus nad saavad anioonidega koordineeruda ning suureneb Li⁺-ioonide liikuvus.



Joonis 12. MD simulatsioonis toimunud Li^+ - ja BF_4^- -ioonide vahelised dünaamilised sündmused.

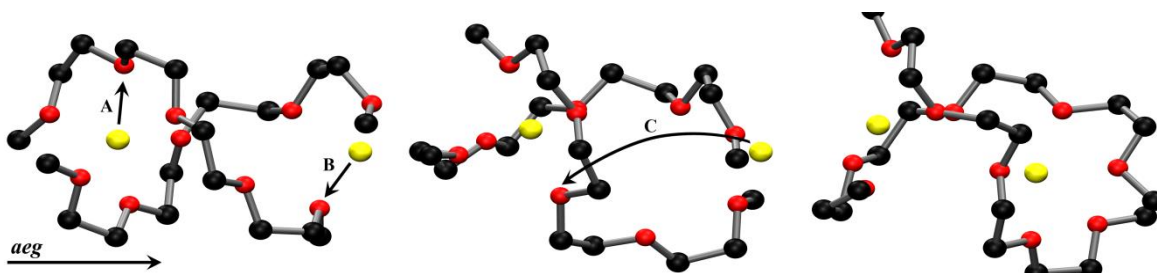
Madalamatel väljatugevustel vahetusi peaaegu ei ole ning domineerivad pigem väikesed hüpped Li koordinatsioonikeskkonda ja tagasi. Esimesed vahetused kerkivad esile alles 2 MV/m juures. Üldmainitud dünaamika anisotroopsus on selgesti nähtav joonistel 11 ja 12. Näiteks anioonide vahetused on sagedamad tugeva y-suunalise kui z-suunalise välja all, samal ajal kui z-suunaline väli põhjustab koordinatsiooni muutusi glüümi kompleksides.

Liitiumioonide transpordi peamise mehhanismi kvalitatiivse ülevaate saamiseks süsteemis analüüsiti detailselt kõige mobiilsemate Li^+ -ioonide liikumist [52]. Joonised 13 ja 14 tutvustavad kahte tüüpilist liikumismehhanismi. Joonis 13 näitab tõenäoliselt kõige tüüpilisemat mehhanismi, kus esmalt Li^+ -ioon läheneb glüümi kompleksi lõpule (A), kus ta koordineerib aniooni, sealjuures vähendades oma koordinatsiooni arvu etoksüahela hapnikuga. See tekitab ajutise vakantsi, mida saab täita teise, poolheeliksi sees, samas suunas liikuva Li^+ -iooniga (B). Nii jäävad koordineerimata etoksürühma hapnikud ja glüümi molekuli ahelad relakseeruvad (joonis 13 viimane kaader).



Joonis 13. Tüüpiline mehhanism, mis näitab kahe Li^+ -iooni liikumist $\text{LiBF}_4:\text{G}_{40,5}$ sees. Li^+ – kollane, O_{eth} – punane, C – must, B – roheline, F – pruun ja H-d peidetud.

Joonis 14 seevastu näitab haruldasemat, ent põnevamat Li^+ -iooni liikumist, kus kaks samas kompleksis olevat Li^+ -iooni muudavad vähesel määral asukohta (vastavalt liikumised A ja B), sealjuures vabastades koordinatsiooniks etoksürühma hapnikke. Käesolev võimaldab Li^+ -ioonidel hüpata vabastatud hapnikule (liikumine C), mis omakorda võimaldab glüümi ahelatel relakseeruda, avades sealjuures poolheeliksi otsad (joonis 14 viimane kaader).



Joonis 14. Mehhanism, mis näitab Li^+ -iooni hüpet $\text{LiBF}_4:\text{G}_{40,5}$ sees.

5. KOKKUVÕTE

Antud töös rakendati molekulaardünaamilist simulatsioonimeetodit liitiumtetrafluoroboraadist (LiBF_4) ja tetraetüleenglükooli dimetüüleestri $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$ koosneva süsteemi ioonjuhtivusprotsesside anisotroopia väljaselgitamiseks.

Töö esimeses pooles tutvustati polümeerelektrolüüte, kuna nad samal ajal eraldavad elektroode ja on keskkonnaks laengukandjatele. Räägiti lähemalt ka polüetüleenoksiidi kui prototüüpelektrolüüdi ioonjuhtivuse uurimisest ning lühikestest dimetüüleestritest ehk glüümidest.

Metoodika osas käsitleti põgusalt simulatsiooni põhimõtet ja põhjalikult molekulaardünaamilist simulatsioonimeetodit, kui ühte parimat aatomtasandil aine struktuuri ja dünaamika uurimisvahendit ning erinevaid töös kasutatud analüüsimeetodikaid.

Töö teises pooles uuriti erineva elektrivälja tugevuste ja suundade all simuleeritud süsteemide struktuuri ja dünaamikat. Leiti, et kristallstruktuur lagunes, kui simulatsioonid olid 3 MV/m väljast kõrgemad.

Simulatsiooni tulemused olid suures plaanis sarnased eksperimentaalse struktuuriga [44], mida nähti tasakaalulistes tingimustes (ilma välise väljata) simuleeritud süsteemi ja eksperimentaalset struktuuri võrreldes. Viimast kinnitasid ka sarnased ülekandearvud.

Leiti, et katioonid, eriti glüümi heeliksi sees olevad Li^+ -ioonid on palju liikuvamad kui anioonide poolt koordineeritud, ning eelistatud on liikumine elektrivälja z-suunas (mööda heelikseid). Täheldati, et algselt glüümi sees olevad Li^+ -ioonid liiguvad mööda oligomeerseid ahelaid ning ahela otstes olevad Li^+ -ioonid koordineeruvad anioonidega, katioonide liikuvus suureneb ja ahel relakseerub. Väljaspool olevad Li^+ -ioonid olid peamiselt koordineeritud BF_4^- -ga ja moodustusid vähemliikuvad ionklastrid.

Antud töö selgitab taoliste polümeerelektrolüütide liikumismehhanismide anisotroopiat.

6. TÄNUAVALDUSED

Lõputöö valmimise eest sooviksin kõigepealt tänada enda juhendajaid Heiki Kasemäge, juhendamise ja õpetamise eest, ning Alvo Aablood, konkreetsuse ja õpetlike sõnade eest. Tänaksin ka Urmast, kes aitas mu töö terminoloogia üle vaadata ja Anna-Liisat, kes andis kiirelt väga palju head nõu. Tänan veel enda sõpru, eriti just Ingat ja Fredi, kes avaldasid arvamust ja andsid endapoolseid näpunäiteid töö stiili ja sisu kohta. Eriti sooviksin tänada selle pingelise aja üle elamise eest enda ema ja Marileenu, kes minu pidevat muretsemist ja perfektsionismi talusid.

Kindlasti tänan ka Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituudi Intelligentsete materjalide ja süsteemide laborit, andes mulle võimaluse enda lõputööd teha. Tänan ka Eesti Teadusfondi grandite ETF8553 ja ETF9216 eest.

7. MOLECULAR DYNAMICS MODELLING A CRYSTALLINE ELECTROLYTE:



Molecular Dynamics simulations have been performed on the glyme-based crystalline electrolyte $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$ system in order to achieve a detailed picture of how the anisotropy of the structure influences ion mobility. The structure allows ionic transport in two distinct directions in the structure, y or z, resulting in anisotropic effects. MD simulations have also been carried out under external electric fields of $1\text{-}5 \times 10^6$ V/m, imposed in y- or z-directions, to induce ion transport at room temperature conditions. The MD simulations reproduce the experimentally determined structure satisfactorily, and also the unusually high cationic transport numbers ($t_+ > 0.6$). It is clear from these simulations that the Li ions located inside the glyme complexes are much more mobile than those coordinated by anions; they are, for example, much easier to move by applying an external electric field. That cations and anions coordinated by each other – ion pairs or clusters – are less mobile is well known from many previous investigations of polymer electrolytes, which fits well with the studies conducted here. The flexible glyme molecules can participate in the dynamic mechanism of the Li ions which are not strongly coordinated by the BF_4^- anions. However, it should be kept in mind that although the positive transport number is high, the diffusion coefficients are still low, and it is obvious that rather high field strengths are necessary to trigger the mobility mechanisms in the MD simulations. For long-range transport, the Li ions either leave the hemi-helices where they are likely to pair up with the anions, or they move together with the glyme molecules.

8. KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Advanced Materials*. 10 (1998) 725–763.
- [2] A. Andersson, J. Thomas, Thermal Stability of LiFePO₄-Based Cathodes, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 3 (2000) 66–68.
- [3] F. Gray, *Polymer electrolytes*, (1997).
- [4] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford university press, 1989.
- [5] A. Aabloo, J. Thomas, Molecular dynamics simulation of lithium ion mobility in a PEO surface, *Solid State Ionics*. (2001) 83–87.
- [6] H. Kasemägi, A. Aabloo, M.K. Klintenberg, J.O. Thomas, Molecular dynamics simulation of the effect of nanoparticle fillers on ion motion in a polymer host, *Solid State Ionics*. 168 (2004) 249–254.
- [7] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer*. 14 (1973) 589.
- [8] P. V Wright, Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide), *British Polymer Journal*. 7 (1975) 319–327.
- [9] M.B. Armand, J.M. Chabagno, M. Duclot, Second international meeting on solid electrolytes, in: *Extended Abstract*, St Andrews, Scotland, 1978.
- [10] Armand, M B, Chabango, J M, M.J. Duclot, Poly-ethers as solid electrolytes, in: *Fast Ion Transport in Solids: Electrodes, and Electrolytes: Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids, Electrodes, and Electrolytes*, Lake Geneva, Wisconsin, USA, May 21-25, 1979, North-Holland, 1979: p. 131.
- [11] D. Linden, T. Reddy, *Handbook of batteries*, New York. (2002).

- [12] C. Sequeira, D. Santos, Polymer electrolytes: fundamentals and applications, Woodhead Publishing, 2010.
- [13] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts, *Solid State Ionics*. 11 (1983) 91–95.
- [14] Z. Gadjourova, D. Martín Y Marero, K.H. Andersen, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Structures of the Polymer Electrolyte Complexes PEO₆:LiXF₆ (X = P, Sb), Determined from Neutron Powder Diffraction Data, *Chemistry of Materials*. 13 (2001) 1282–1285.
- [15] Z. Gadjourova, Y.G. Andreev, D.P. Tunstall, P.G. Bruce, Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes., *Nature*. 412 (2001) 520–3.
- [16] C. Zhang, E. Staunton, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Raising the conductivity of crystalline polymer electrolytes by aliovalent doping, *Journal of the American Chemical Society*. 127 (2005) 18305–18308.
- [17] Z. Stoeva, I. Martin-Litas, E. Staunton, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Ionic conductivity in the crystalline polymer electrolytes PEO₆:LiXF₆, X = P, As, Sb., *Journal of the American Chemical Society*. 125 (2003) 4619–26.
- [18] E. Staunton, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Factors influencing the conductivity of crystalline polymer electrolytes, *Faraday Discussions*. 134 (2007) 143–156; discussion 215–233, 415–419.
- [19] D. Brandell, A. Liivat, H. Kasemägi, A. Aabloo, J.O. Thomas, Molecular dynamics simulation of the LiPF₆•PEO₆ structure, *Journal of Materials Chemistry*. 15 (2005) 1422–1428.
- [20] D. Brandell, A. Liivat, A. Aabloo, J.O. Thomas, Conduction Mechanisms in Crystalline LiPF₆•PEO₆ Doped with SiF₆²⁻ and SF₆, *Chemistry of Materials*. 17 (2005) 3673–3680.
- [21] D. Brandell, A. Liivat, A. Aabloo, J.O. Thomas, Molecular dynamics simulation of the crystalline short-chain polymer system LiPF₆•PEO₆(M_w~ 1000), *Journal of Materials Chemistry*. 15 (2005) 4338.

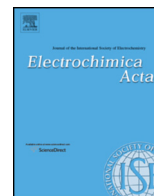
- [22] A. Liivat, D. Brandell, J.O. Thomas, A molecular dynamics study of ion-conduction mechanisms in crystalline low- M_w $\text{LiPF}_6 \cdot \text{PEO}_6$, *Journal of Materials Chemistry*. 17 (2007) 3938.
- [23] A. Liivat, D. Brandell, A. Aabloo, J.O. Thomas, A molecular dynamics study of short-chain ordering in crystalline $\text{LiPF}_6 \cdot \text{PEO}_6$, *Polymer*. 48 (2007) 6448–6456.
- [24] C. Zhang, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Crystalline small-molecule electrolytes, *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*. 46 (2007) 2848–50.
- [25] C. Zhang, D. Ainsworth, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Ionic Conductivity in the Solid Glyme Complexes $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]:\text{LiAsF}_6$ ($n = 3,4$), *Journal of the American Chemical Society*. 129 (2007) 8700–8701.
- [26] C. Zhang, S.J. Lilley, D. Ainsworth, E. Staunton, Y.G. Andreev, A.M.Z. Slawin, et al., Structure and Conductivity of Small-Molecule Electrolytes $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]:\text{LiAsF}_6$ ($n = 8-12$), *Chemistry of Materials*. 20 (2008) 4039–4044.
- [27] C. Zhang, E. Staunton, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Doping crystalline polymer electrolytes with glymes, *Journal of Materials Chemistry*. 17 (2007) 3222.
- [28] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 2007.
- [29] S.S. Quek, G.R. Liu, *Finite Element Method: A Practical Course*, Butterworth-Heinemann, 2003.
- [30] B.J. Alder, T.E. Wainwright, Phase Transition for a Hard Sphere System, *The Journal of Chemical Physics*. 27 (1957) 1208.
- [31] B.J. Alder, T.E. Wainwright, Studies in Molecular Dynamics. I. General Method, *The Journal of Chemical Physics*. 31 (1959) 459.
- [32] F.H. Stillinger, Improved simulation of liquid water by molecular dynamics, *The Journal of Chemical Physics*. 60 (1974) 1545.

- [33] D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, 2004.
- [34] L. Verlet, Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Physical Review*. 159 (1967) 98–103.
- [35] W.C. Swope, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *The Journal of Chemical Physics*. 76 (1982) 637.
- [36] R.W. Hockney, The potential calculation and some applications, *Methods in Computational Physics*. 9 (1970) 135–211.
- [37] T.L. Hill, Steric Effects. I. Van der Waals Potential Energy Curves, *The Journal of Chemical Physics*. 16 (1948) 399.
- [38] J.E. Jones, On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 106 (1924) 463–477.
- [39] O. Borodin, G.D. Smith, R. Bandyopadhyaya, P. Redfern, L. a Curtiss, Molecular dynamics study of nanocomposite polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide)/LiBF₄, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 12 (2004) S73–S89.
- [40] J.L. Yarnell, M.J. Katz, R.G. Wenzel, S.H. Koenig, Structure Factor and Radial Distribution Function for Liquid Argon at 85 °K, *Physical Review A*. 7 (1973) 2130–2144.
- [41] E. Matteoli, G.A. Mansoori, A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures, *The Journal of Chemical Physics*. 103 (1995) 4672.
- [42] A.R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Harlow: Pearson Education Limited. (1996).
- [43] C.J. Burden, A.J. Oakley, Anisotropic atomic motions in high-resolution protein crystallography molecular dynamics simulations, *Physical Biology*. 4 (2007) 79–90.

- [44] W. a. Henderson, N.R. Brooks, V.G. Young, Tetraglyme–Li⁺ Cation Solvate Structures: Models for Amorphous Concentrated Liquid and Polymer Electrolytes (II), *Chemistry of Materials*. 15 (2003) 4685–4690.
- [45] O. Borodin, G.D. Smith, R. Douglas, Force Field Development and MD Simulations of Poly(ethylene oxide)/LiBF₄ Polymer Electrolytes, *The Journal of Physical Chemistry B*. 107 (2003) 6824–6837.
- [46] S. Neyertz, D. Brown, J.O. Thomas, Molecular dynamics simulation of crystalline poly(ethylene oxide), *The Journal of Chemical Physics*. 101 (1994) 10064.
- [47] W. Smith, C.W. Yong, P.M. Rodger, DL_POLY: Application to molecular simulation, *Molecular Simulation*. 28 (2002) 385–471.
- [48] S. Cantor, Volumetric Properties of Molten and Crystalline Alkali Fluoroborates, *The Journal of Chemical Physics*. 52 (1970) 4600.
- [49] K. Matsumoto, R. Hagiwara, Z. Mazej, E. Goreshnik, B. Zemva, Anomalously large formula unit volume and its effect on the thermal behavior of LiBF₄, *The Journal of Physical Chemistry B*. 110 (2006) 2138–2141.
- [50] D. Brandell, P. Priimägi, H. Kasemägi, A. Aabloo, Branched polyethylene/poly(ethylene oxide) as a host matrix for Li-ion battery electrolytes: A molecular dynamics study, *Electrochimica Acta*. 57 (2011) 228–236.
- [51] H. Wu, C.D. Wick, Computational Investigation on the Role of Plasticizers on Ion Conductivity in Poly(ethylene oxide) LiTFSI Electrolytes, *Macromolecules*. 43 (2010) 3502–3510.
- [52] Y. Duan, J.W. Halley, L. Curtiss, P. Redfern, Mechanisms of lithium transport in amorphous polyethylene oxide., *The Journal of Chemical Physics*. 122 (2005) 54702.

LISA : ARTIKKEL AJAKIRJAS

D. Brandell, S. Jõemetsa, H. Kasemägi, A. Aabloo, Molecular Dynamics modelling a small-molecule crystalline electrolyte: $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$, *Electrochimica Acta*. 104 (2013) 33–40.



Molecular Dynamics modelling a small-molecule crystalline electrolyte: $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$



Daniel Brandell^{a,*}, Silver Jõemetsa^b, Heiki Kasemägi^b, Alvo Aabloo^b

^a Department of Chemistry – Ångström Laboratory, Uppsala University, Box 538, 751 21 Uppsala, Sweden

^b Institute of Technology, University of Tartu, Nooruse 1, Tartu 50411, Estonia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 December 2012

Received in revised form 10 April 2013

Accepted 13 April 2013

Available online xxx

Keywords:

Crystalline electrolyte

Glyme complexes

Molecular Dynamics

Anisotropic conductivity

ABSTRACT

Molecular Dynamics techniques have been used to investigate structure and ion conductivity in the glyme-based crystalline electrolyte $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$. The structure allows ionic transport in two distinct directions in the structure, *y* or *z*, resulting in anisotropic effects. MD simulations have also been carried out under external electric fields of $1\text{--}5 \times 10^6$ V/m, imposed in *y*- or *z*-directions, to induce ion transport on a short time–space scale at room temperature conditions. The MD simulations reproduce the experimentally determined structure satisfactorily, and also the unusually high cationic transport numbers ($t_+ > 0.6$). The simulations suggest that the ion transport is dominated by the Li-ions inside the glyme complexes, while the Li-ions outside comprise stable complexes with the generally immobilized anions.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Poly(ethylene oxide) (PEO)-based solid polymer electrolytes, formed by dissolving salts into a PEO matrix, have long been of interest for a number of energy relevant applications, not least rechargeable Li-ion batteries. Solid electrolytes provide much better safety in terms of fewer side-reactions than their liquid counterparts, and polymers have sufficient mechanical flexibility to accommodate the volume changes of the electrode materials during battery cycling. However, their low intrinsic ionic conductivity at ambient temperatures, not surpassing 10^{-4} S cm⁻¹, has provided an obstacle for their utilization in most commercial application [1].

The ionic conductivity of PEO-based polymer electrolytes has long been ascribed to its amorphous phase [2]. However, during the last decade, this has been brought into question after Bruce and co-workers found higher conductivity in the crystalline phases than in the amorphous phases of $\text{LiXF}_6\text{PEO}_6$ (X = P, As, Sb) [3–7]; a discovery which has generated new insights on how to increase ion conductivity in solid polymer electrolytes. Although the conductivity is still low, an increase by several orders of magnitude can be seen from doping with aliovalent SiF_6^{2-} anions. It was argued that the reason for this unconventional behaviour of highly conductive crystalline phases originated in their structures, involving complete structural dissociation of the ionic species: the Li-ions are confined

along tunnels formed by two PEO hemi-helices, and the anions outside. This was later addressed in a series of Molecular Dynamics (MD) simulations [8–12], which largely confirmed this picture, but provided additional insights on the ion transport mechanisms and the ordering of the short-chain polymer hemi-helices.

In more recent years, Bruce and co-workers investigated a series of similar crystalline compounds, but based on shorter dimethyl ethers (glymes; G_n) – $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n = 3\text{--}12$) with salts such as LiBF_4 , LiPF_6 and LiAsF_6 [13–16]. A number of interesting structure–dynamic properties were found; for example, that glyme complexes of LiAsF_6 have strikingly different transport numbers (t_+) related to the formation of tunnels for Li^+ migration [14,15]. The $\text{LiBF}_4:\text{G}_{40.5}$ system [13], in turn, displayed a conductivity of $\sim 10^{-5}$ S cm⁻¹ at 30 °C, shows Arrhenius behaviour and has a Li^+ transport number of 0.65. This can be considered as a very high t_+ as compared to conventional amorphous PEO-based electrolytes, which furthermore rather show Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) conductivity. The X-ray diffraction pattern (XRD) showed an interesting structure of the compound (see Fig. 1b), which can be described as a blend of two local ordered arrangements: one consisting of pairs of Li ion complexed by two G4 chains (coordination number = 5), and one consisting of rows of Li^+ coordinated solely by BF_4^- anions (coordination number = 4). Therefore, Li ions can be transported along the glyme hemi-helical direction (*z*) or along the anion structures (*y*), or both.

Since MD has previously shown to provide insights into ionic transport in different PEO-based materials [17,18], including the systems discussed above, here we use this computational technique to probe the conductivity mechanisms in

* Corresponding author. Tel.: +46 18 4713709; fax: +46 18 513548.

E-mail address: Daniel.Brandell@kemi.uu.se (D. Brandell).

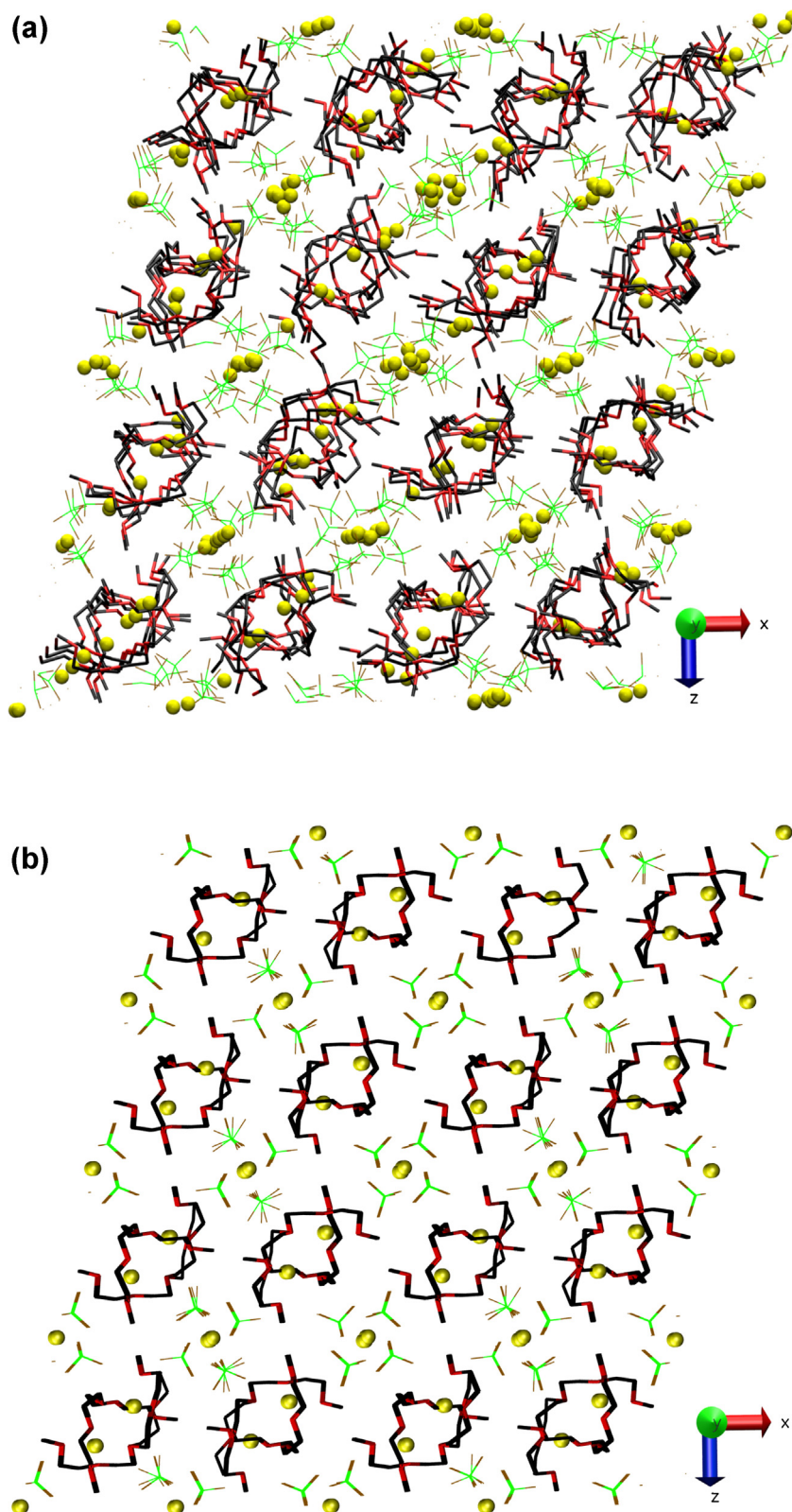


Fig. 1. (a) The final snapshot of the MD simulation box without any applied electric field and (b) the initial box structure, equivalent to the experimentally determined structure. The projection gives an erratic illusion of Li ion clustering.

$\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$ ($\text{LiBF}_4:\text{G4}_{0.5}$). To this end, we have applied a series of external electric fields over both the y- and z-directions of the crystal structure in order to distinguish the anisotropy of the ionic conduction processes.

2. Simulations

Classical MD simulations have been performed, in which atomic motion in a chemical system is modelled by solving Newton's

equations of motion simultaneously and repeatedly for all particles in an appropriately chosen periodic simulation box, where after the statistics are interpreted to analyze structural and dynamical properties. The outcome depends implicitly on the description of the forces acting between the particles; *i.e.*, the force field [19].

Our model consist of $2 \times 4 \times 2$ unit cells of $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$, which is equivalent to 128 G4 molecules and 256 ion pairs, generated into their crystal structure positions [20]. The potentials, including intramolecular potentials for the glymes and BF_4^- anions were taken from Neyertz et al. and Borodin et al., respectively [21,22]. The MD simulations use periodic boundary conditions and Ewald summation treating the long-range electrostatic forces, using a 17.5 Å cut-off. The Ewald convergence parameter was 0.157 ($k_{\text{max},x}=6$; $k_{\text{max},y}=6$; $k_{\text{max},z}=7$). The Verlet sphere used in the construction of the Verlet neighbour-list has a 17.5 Å radius with a neighbour list shell width of 0.6 Å. All simulations consisted of an equilibration period of 2 ns at constant volume (NVT simulation), followed by a sampling period of another 2 ns at constant pressure (NPT simulation). Furthermore, external electric fields were applied to the relaxed systems; the field strength ranged from 1×10^6 V/m to 5×10^6 V/m with steps of 1×10^6 V/m. Fields were applied both in the *y*- and *z*-direction of the crystal structure, and the systems were simulated under the influence of field for another 2 ns for each field strength. These applied field strengths could be considered high, but are not very unrealistic for some applied systems. For example, the potential drop in the electrolyte of a high voltage Li ion battery occurs mainly in a thin layer close to the electrode surface [23], thereby providing a significant field over the material, close to the range of these values.

Applying an external field over the simulation box brings the system outside the context of standard equilibrium MD simulations, although the periodic boundary conditions reassure that the box content remains realistic. A consequence of this is that the data cannot be used for calculating global equilibrium values normally obtained from MD simulations, such as diffusion coefficients, which are then intrinsically dependent on the MD simulation time. Furthermore, care needs to be taken when interpreting the structural data, since the applied field will ultimately destroy the global crystallographic structure. On the other hand, a Li ion battery in operation does not constitute a state of equilibrium either, and the applied fields are necessary to investigate the main transport processes under realistic temperatures within the normal time frame of an MD simulation for the material under study.

A multiple time-step technique was used in the simulations, with a longer time-step of 0.5 fs for longer distances, and a shorter time-step of 0.1 fs inside a sphere of radius 6 Å. The simulations were performed under ambient conditions: 293 K and 1 bar. The polymer MD simulation programme used was DL-POLY [24].

3. Results and discussion

3.1. Structure

The global structure of the $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$ material is generally retained after simulation at equilibrium conditions; the final MD box is shown in Fig. 1a. Half of the Li-ions are located inside glyme complexes parallel to the crystallographic *z*-direction, while the other half are associated with the BF_4^- anions and lie in columns parallel to the *y*-direction. However, simulations under an externally applied strong field can generate breakdown of the structure, thereby making comparisons with experimental data less valid. Therefore, it is necessary to monitor the structural stability for the MD simulated system. Here, this has been achieved by estimations of the crystallographic *B*-values for the atoms in the

Table 1

Average *B*-values (nm²) for different strengths and directions of the externally applied electric field.

Field strength (MV/m)	Field direction (<i>z</i> or <i>y</i>)	Mean value (nm ²)
0	–	0.65
1	<i>z</i>	0.58
1	<i>y</i>	0.55
2	<i>z</i>	1.28
2	<i>y</i>	0.82
3	<i>z</i>	1.59
3	<i>y</i>	1.41
4	<i>z</i>	12.08
4	<i>y</i>	14.04
5	<i>z</i>	18.11
5	<i>y</i>	18.86

asymmetric unit, calculated by the mean square displacement of the individual atoms [25]. Very high *B* values would indicate that the field strength is unrealistically high, and that the corresponding data cannot be used for analysis. The *B*-values are defined as [25]:

$$B = 8\pi^2 \frac{U_x + U_y + U_z}{3}$$

where U_x , U_y and U_z are the anisotropic temperature factors. The average *B*-values for different field strengths are listed in Table 1.

Since *B*-values reflect the movement of the individual atoms in the asymmetric unit, it is not strange that the increased stress introduced by the electric field is reflected by increasing *B*-values. However, when the field strength is in the order of 1–3 MV/m, the values are generally in the same order as at equilibrium (*i.e.*, with no field applied). On the other hand, for field strengths of 4 and 5 MV/m, irrespective of direction, the *B*-values grow significantly, indicating that the crystallinity is not retained. This is also clear from a visual inspection of the MD boxes, and simulations at these high field strengths are therefore less meaningful to use for analyzing the structural and dynamical properties of the material.

It is interesting to note that the *B*-values increase somewhat more when the field is applied in the crystallographic *z*-direction than in the *y*-direction. This could indicate that the structure is more sensitive to disturbances in the *z*-direction, perhaps indicating that the Li or BF_4^- ions have lower activation energy for movement in this direction.

A more detailed picture of the structure is achieved by inspection of the radial distribution functions (RDFs) for the different atom types; see Figs. 2–5. Since the Li atoms in the structure occupy two distinct sites, they are here distinguished as either

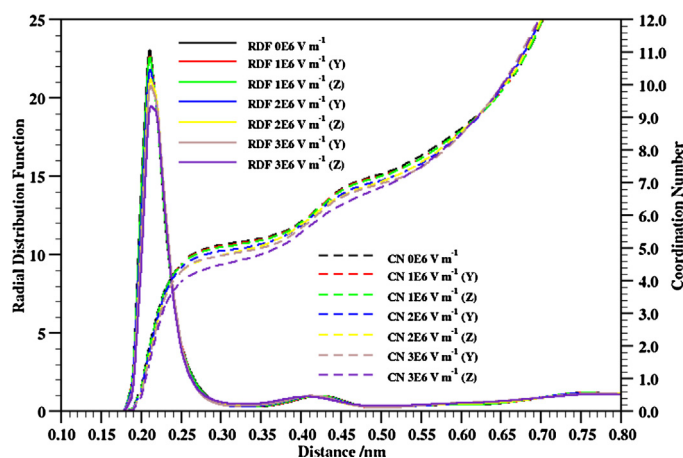


Fig. 2. The $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-O}$ radial distribution function and coordination number function for different field strengths.

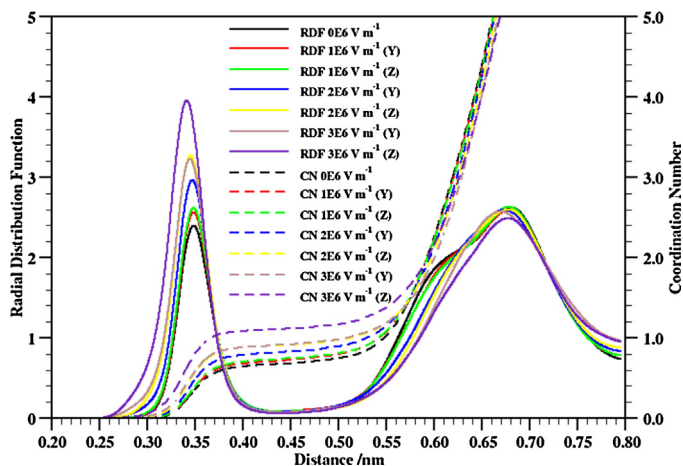


Fig. 3. The $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-B}$ radial distribution function and coordination number function for different field strengths.

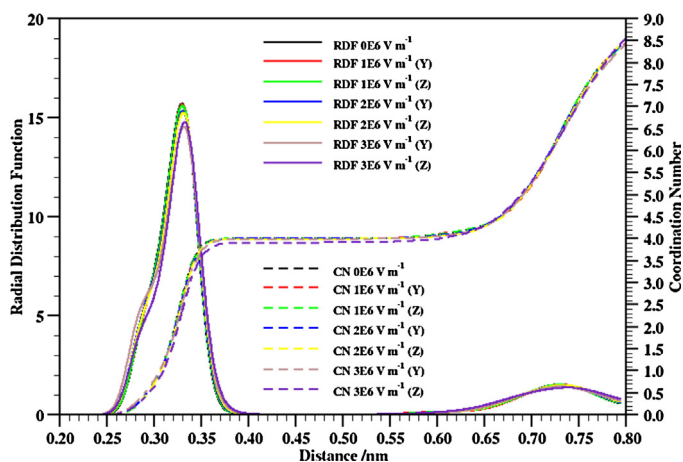


Fig. 4. The $\text{Li}_{\text{outside}}\text{-B}$ radial distribution function and coordination number function for different field strengths.

$\text{Li}_{\text{inside}}$ (occupying sites within the complexes formed by the glyme molecules) or $\text{Li}_{\text{outside}}$ (occupying sites outside the complexes, and primarily coordinated to the BF_4^- anions). According to the RDF presented in Fig. 2, the $\text{Li}_{\text{inside}}$ ions are generally coordinated to 5 ether oxygens in the two glyme molecules at a distance of 2.1 Å, similar to the experimentally determined structure which display

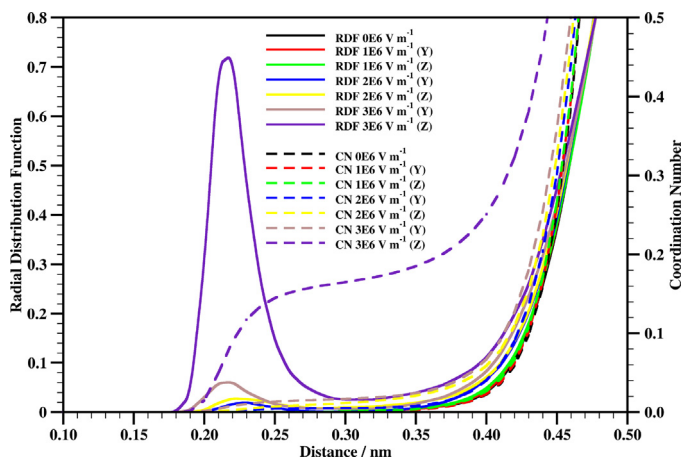


Fig. 5. The $\text{Li}_{\text{outside}}\text{-O}$ radial distribution function and coordination number function for different field strengths.

five $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-O}$ distances in the range 1.98–2.28 Å. The first coordination shell ends a ~ 3.3 Å, if determined from the RDF local minimum. It is also seen that the $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-O}$ coordination is decreasing somewhat with increased field strengths, probably due to increased Li-mobility leading to a slightly different structural arrangement. A detailed analysis of the individual $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-O}$ bonds also shows that there are some intramolecular rotations in the glyme molecules at higher field strengths, changing the coordinating oxygen atoms.

Fig. 3 shows that the $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-B}$ RDF has a first peak at 3.5 Å with a coordination number slightly below 1 at zero field strength. This distance corresponds to an extended $\text{Li}\cdots\text{F-B}$ bond configuration, with a monodentate Li-F distance of 1.9 Å, originating from a small fraction of the anions approaching the opening of the glyme complexes. This coordination becomes more strongly emphasized at higher field strengths, with the coordination number surpassing 1 at a field strength of 3 MV/m. This $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-anion}$ coordination has less correspondence in the experimental structure, where the $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-B}$ distances are in the range 6–7 Å, and which is seen as the second peak in RDF in Fig. 3. Since the simulated structure is brought closer to an energy minimum, this indicates that a weak $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-anion}$ bond is likely, and that the steric environment provided by the glyme molecules allows the co-existence of this coordination.

A higher degree of ion pairing as a result of increased field strength has been previously reported for similar polymer electrolyte systems [9]. It is also seen that the increased field strength results in a closer $\text{Li}_{\text{inside}}\text{-B}$ coordination; the average distance decreases with ~ 0.1 Å. This probably indicates that the charged particles becomes more mobile under the electric field, and then have a higher probability to form more stable ion pair configurations.

Judging from the Li-B RDF in Fig. 4, it seems that the $\text{Li}_{\text{outside}}$ has a more stable coordination environment than the Li ions coordinated to glymes. The anion coordination number is almost exactly 4, irrespective of field strength, and the coordination sphere is formed in a sphere with radius 3.3–3.8 Å outside the Li ions. This is very close to the experimentally determined arrangement. The small fluctuations seen in the $\text{Li}_{\text{outside}}\text{-B}$ RDF are likely to be associated with rotations of the BF_4^- anions, switching between monodentate, bidentate and tridentate coordinations. This stability can well be associated with the similarity between the $\text{Li}_{\text{outside}}\text{-BF}_4$ environment in the $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$ material and the crystal structure of LiBF_4 [26,27]. However, if also studying the $\text{Li}_{\text{outside}}\text{-O}$ coordination (Fig. 5), a more complex picture emerges. The $\text{Li}_{\text{outside}}\text{-O}$ coordination is almost non-existent at zero field, just as for the experimentally determined structure, but with field strengths 2 MV/m and above, a peak appears at a typical Li-O distance of 2.1–2.2 Å in the RDF. This peak grows significantly stronger at 3 MV/m, applied in the z -direction, corresponding to a coordination number of ~ 0.25 ; i.e., on average one quarter of the $\text{Li}_{\text{outside}}$ atoms are coordinating one ether oxygen and have thereby disrupted the otherwise stable Li-BF_4 coordination sphere. This was, naturally, associated with a parallel decrease in the anion coordination (Fig. 4). There is an interesting and striking dependence on the direction of the applied field, which has a strong correspondence in the calculated B -values (Table 1) – obviously, the structural effects are greater if applying the field in the z -direction, parallel to the hemi-helices but perpendicular to the anion channels.

3.2. Dynamics

The overall dynamics of the systems have been analyzed through the mean square displacement (MSD) functions. The MSDs for $\text{Li}_{\text{inside}}$ and $\text{Li}_{\text{outside}}$ are shown in Figs. 6 and 7, respectively. It can be seen that for field strength 0 and 1 MV/m, the MSD function is almost flat, which corresponds to a very stable situation with no

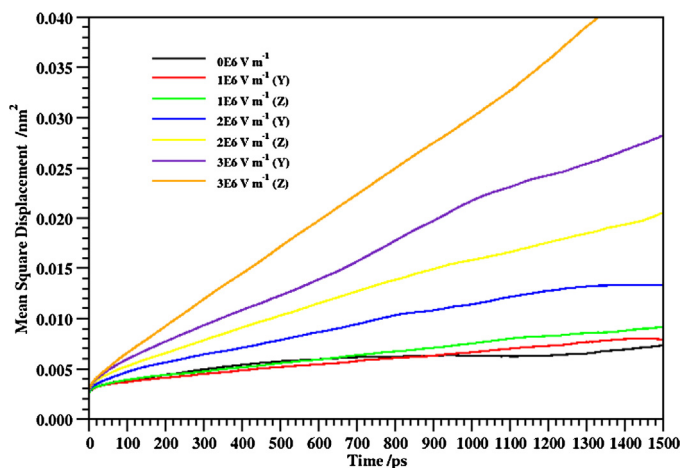


Fig. 6. Mean-square-displacement functions for Li ions located inside the helices for different field strengths and directions.

ionic transport. This is particularly true for the $\text{Li}_{\text{outside}}$. The MSD function of the anions (not shown) displays a similar situation.

When increasing the field strength to 2 MV/m, on the other hand, both Li types show increasing MSDs, indicating higher mobility, especially the $\text{Li}_{\text{inside}}$ under the influence of a z-directional field (Fig. 6), which is parallel to the hemi-helical axis. This is not surprising, since this would correspond to a movement of the $\text{Li}_{\text{inside}}$ ions within the hemi-helical chain. For a y-directional field, the $\text{Li}_{\text{inside}}$ ions need to pass the wall of the hemi-helices, which naturally should correspond to a higher activation energy. This tendency is more pronounced for the field strength 3 MV/m in the z-direction, where the $\text{Li}_{\text{inside}}$ display the largest MSD values of all cations in the systems.

The $\text{Li}_{\text{outside}}$ ions display the opposite behaviour at 3 MV/m; i.e., the largest mobility is seen when the field is put over the y-direction of the MD box. This is also understandable, since the Li ions here does not need to pass the walls of the anion channels, but can jump directly to the next cation site.

In the theory of Brownian dynamics, the diffusion coefficients can generally be calculated from an MSD; they are then proportional to the slope of the function:

$$D = \frac{1}{6Nt} \sum_{i=1}^N \langle x_i^2 \rangle + \langle y_i^2 \rangle + \langle z_i^2 \rangle$$

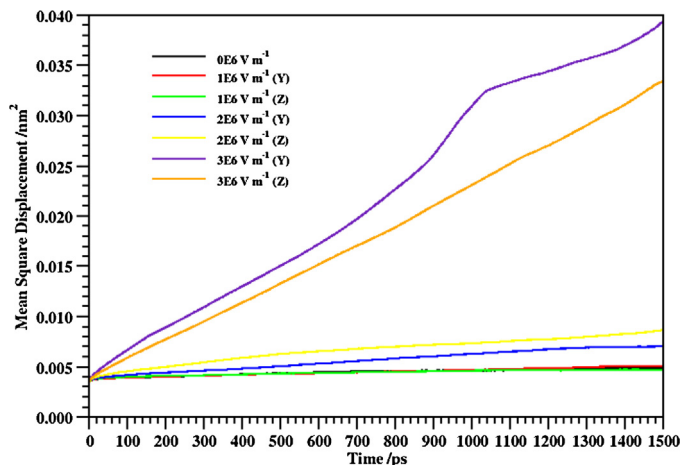


Fig. 7. Mean-square-displacement functions for Li ions located outside the helices for different field strengths and directions.

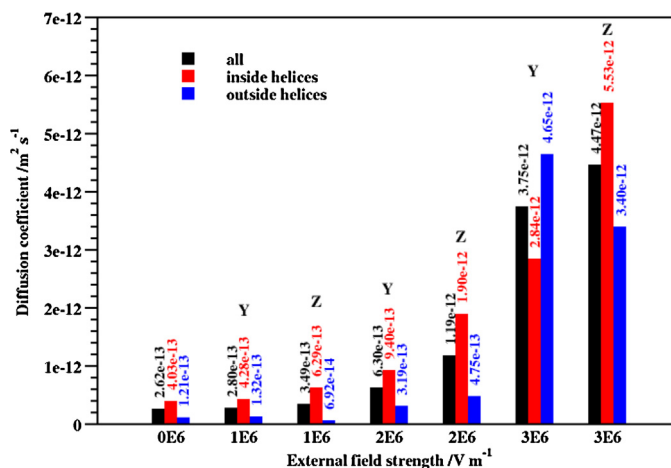


Fig. 8. Numerical values of diffusion coefficients for different field strengths and directions (indicated above the bars).

When applying an external field, however, the system is brought to non-equilibrium, and the MSD function should accelerate through the simulation, thus being dependent on the MD simulation time. The diffusion coefficients estimated here (shown in Fig. 8) therefore have no physical counterpart, and should only be used for comparative purposes between the simulations.

At zero field strength, the diffusion coefficient is significantly larger for $\text{Li}_{\text{inside}}$ than for $\text{Li}_{\text{outside}}$, since the coulombic interaction in the ionic anion-cation bond is stronger than in the Li–O bond. The $\text{Li}_{\text{outside}}\text{-BF}_4$ structure also resembles crystalline LiBF_4 which further indicates the stability of these complexes. Nevertheless, all D values at this field strength are low, and correspond only to very small movements. This situation does not change significantly when raising the field to 1 MV/m.

Applying a field of 2 MV/m in the y-direction leads to slightly higher mobility values of all Li ions, still higher for the $\text{Li}_{\text{inside}}$ ions. However, by applying a z-directional field of 2 MV/m, the movement of $\text{Li}_{\text{inside}}$ doubles as compared to the movement under y-directional field, which clearly indicates that the ions are more mobile along the direction of the z-axis. This result, demonstrating that it is primarily the Li ions inside the glyme complexes that jump between the cation sites along the hemi-helical chain, is further confirmed when raising the field strength to 3 MV/m in the z-direction, although at such high fields, the $\text{Li}_{\text{outside}}$ ions also display significant mobility. Again, it is interesting to note that a y-directional field of 3 MV/m gives rise to larger D values for $\text{Li}_{\text{outside}}$ than $\text{Li}_{\text{inside}}$, although the overall mobility values are lower than for the z-directional field. It is apparently easier for the Li-ions to jump along the anionic columns, than to leave the anion coordination sphere.

The estimated “diffusion coefficients” for cations and anions can also be used to calculate the transport numbers, which are dimensionless and therefore constitutes a better comparison with experimental data for the simulations performed at non-equilibrium. All values are shown in Table 2, and compared to the experimentally determined transport numbers [13]. Generally among the simulated systems, the transport numbers indicate that the cations are more mobile than the anions. The values are generally also close to those found for the experimental system, which is a good indication of the validity of the MD simulations. Moreover, these high t_+ values are not commonly found in amorphous polymer electrolytes, where t_+ rarely exceeds 0.2, but are found in several of the conductive crystalline oligomeric PEO electrolytes [3–7]; i.e., this rather exotic ion mobility behaviour is mimicked in the simulations. The only system not to follow this pattern is

Table 2
Diffusion coefficients and transport numbers estimated from the MD simulations and experimental comparison.

Field strength and direction (MV/m)	D_{oxygen} (10^{-13} m ² /s)	D_+ (10^{-13} m ² /s)	D_- (10^{-13} m ² /s)	t_+	t_-
0	2.11	2.62	1.72	0.60	0.40
1y	2.35	2.80	1.43	0.66	0.34
1z	1.68	3.49	0.84	0.81	0.19
2y	6.49	6.30	3.53	0.64	0.36
2z	8.90	11.9	8.06	0.60	0.40
3y	23.0	37.5	104	0.27	0.73
3z	26.0	44.7	20.8	0.68	0.32
			Mean	0.61	0.39
			Exp. value [13]	0.65	0.35

when 3 MV/m is applied in the y-direction, which leads to a higher anion mobility. The anions can then be expected to move along the anionic column of the structure. However, the large difference between this transport number and the experimentally measured might indicate that this is less likely, as compared to the jumping motion of the $\text{Li}_{\text{inside}}$ ions.

Furthermore, the estimated diffusion coefficients for the ether oxygen atoms (see Table 2) in the oligomer chain are generally lower than for the Li ions. This is generally not observed for PEO-based electrolytes. This indicates that the Li atoms do not primarily travel together with the ether oxygens, but jump from one oxygen coordinated site to another, while the hemi-helical structure of the glyme molecules is retained.

To achieve a more detailed picture of the mechanisms involved in ionic transport, different dynamic “events” for the Li ions during the sampling phase of the simulation have been distinguished and analyzed quantitatively, according to methodology used previously [28,29]. Figs. 9 and 10 illustrate this, where the total numbers of processes around the Li ions in the simulation boxes are shown. These “events” have been divided into the categories “incoming anions or ether oxygen” (corresponding to an increased coordination of either specie), “outgoing” (a decreased coordination), short jumps of the Li ions out-and-back of their coordination spheres, and “interchange” – corresponding to a change of coordination site – movements around all Li ions are shown. All these processes have been monitored within a sphere of 10 Å around each Li ion for a period of 2 ns.

In good agreement with the MSD functions discussed above, it can be seen that the interaction between Li and the oligomer oxygens (Fig. 10) are more frequent than the anionic interchanges, and that increasing field strengths provide a more dynamic system. It

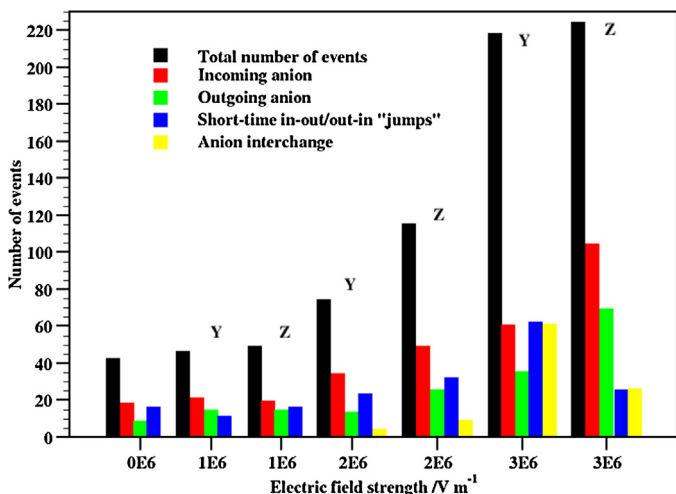


Fig. 9. Dynamic events between Li^+ and BF_4^- ions during the MD simulations.

is interesting to note that the outgoing ether oxygen coordination is larger than the incoming, while it is *vice versa* for the anions. This indicates that some Li ions leave the glyme complexes after traveling through it, thereby entering an anionic coordination. This has a correspondence in the increasing CN for $\text{Li}_{\text{inside}}$ at higher field strengths (Fig. 3). The picture becomes even more pronounced if the Li- BF_4 interaction events are separated into $\text{Li}_{\text{inside}}$ and $\text{Li}_{\text{outside}}$. $\text{Li}_{\text{inside}}$ contributes with 60–90% of all interaction (higher percentage at lower fields), and an even larger proportion of the dynamic events corresponding to ionic movements. Since $\text{Li}_{\text{inside}}$ is not coordinated to BF_4 in the experimentally determined structure, this is a further indication of the higher mobility of these Li ions – they approach the hemi-helical chain ends, where they can coordinate to anions, which promotes further Li mobility.

At lower field strengths, the hopping motions seen as interchanges are almost negligible. The dynamics are instead dominated by small changes in the coordination environment around Li, which also sometimes jumps in and out of its coordination site. The onset of the jumping motion, the interchanges, is at applied fields of 2 MV/m. The anisotropy of the dynamics in the system, discussed above, is also clearly visible in Figs. 9 and 10. For example, anion interchanges are more frequent for a strong field in the y-direction than in the z-direction, while a z-directional field provides coordination changes inside the glyme complexes.

In order to get a qualitative picture of the main mechanism of Li ion transport in the system, the movement of some of the most mobile Li ions been analyzed in detail [30]. Figs. 11 and 12 present the movement of two such typical series of events. Fig. 11 shows perhaps the most typical mechanism, where first a Li ion approaches the very end of the glyme complex (A), where it coordinates an anion, thereby also lowering its CN to the ether oxygens.

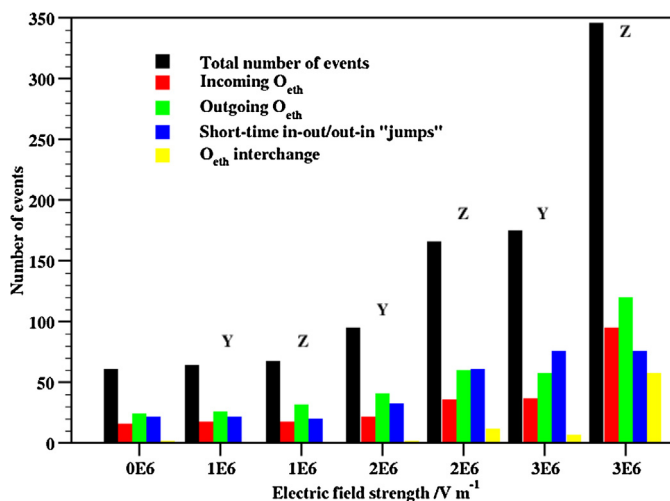


Fig. 10. Dynamic events between Li^+ ions and ether oxygen atoms during the MD simulations.

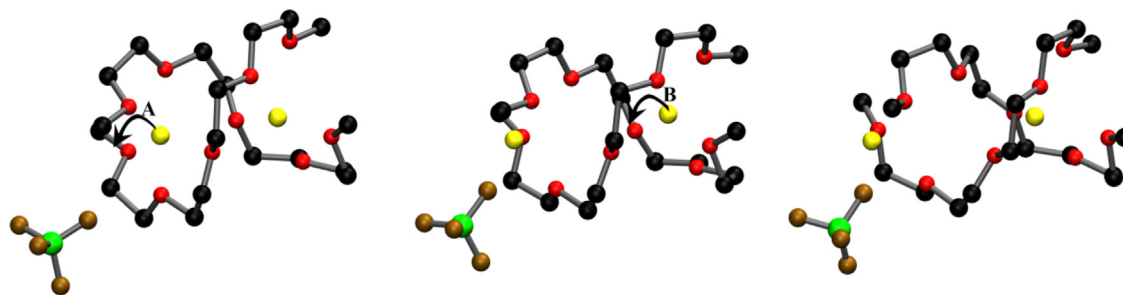


Fig. 11. A typical sequence of dynamic events involving two Li ions in LiBF₄:G_{40.5}. The arrows indicate movement.

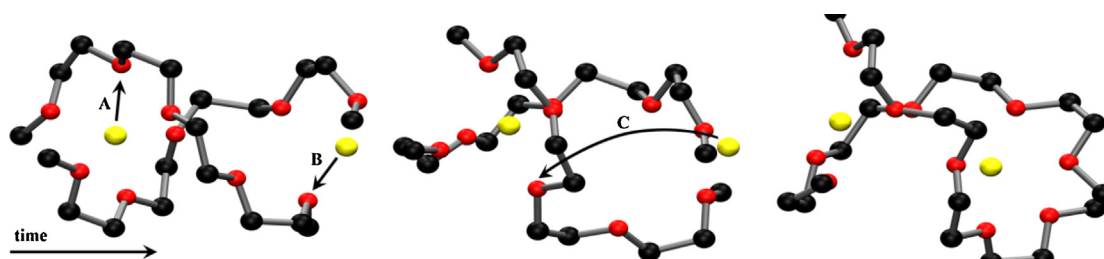


Fig. 12. A sequence of dynamic events involving a long Li ion jump in LiBF₄:G_{40.5}. The arrows indicate movement.

This creates a temporary vacancy, which can then be filled by a movement (B) in the same direction of the other Li ion inside the hemi-helix. However, this leaves a number of uncoordinated ether oxygens, which therefore leads to a significant chain relaxation of the glyme molecules (seen in the final snapshot of Fig. 11).

Fig. 12, on the other hand, shows a more rare but more dramatic event of Li ion movement. Here, two Li ions within the same complex initially experience small delocalization movements (A and B, respectively), thereby liberating uncoordinated ether oxygens. This, in turn, renders the possibility of a rather long Li ion jump (C) to the released oxygen, which then renders a structural relaxation of the glyme chains, opening up the hemi-helical ends (seen in the final snapshot of Fig. 12).

4. Conclusions

Molecular Dynamics simulations have been performed on the LiBF₄(CH₃O(CH₂CH₂O)₄CH₃)_{0.5} system in order to achieve a detailed picture of how the anisotropy of the structure influences ion mobility. It is clear from these simulations that the Li ions located inside the glyme complexes are much more mobile than those coordinated by anions; they are, for example, much easier to move by applying an external electric field. That cations and anions coordinated by each other – ion pairs or clusters – are less mobile is well known from many previous investigations of polymer electrolytes, which fits well with the studies conducted here. The good comparison between simulation and experimental data, not least the transport numbers and the structural similarity at equilibrium conditions, is a good validation of the model used. However, it should be noted that the simulations performed with an applied field are not done under standard equilibrium conditions, and it is therefore difficult to be very strict in this conclusion.

The chemical composition of the system is what provides the equilibrium atomic and molecular structure, and what ultimately controls the partial ion separation of this system. This structure is then what promotes the ionic mobility of the material, where the flexible glyme molecules can participate in the dynamic mechanism of the Li ions which are not strongly coordinated by the BF₄[−] anions. However, it should be kept in mind that although the

positive transport number is high, the diffusion coefficients are still low, and it is obvious that rather high field strengths are necessary to trigger the mobility mechanisms in the MD simulations. It is also difficult to estimate the global diffusion of the Li ions in these systems, which are out of reach for the typical time-scale of MD simulations. For long-range transport, the Li ions either leave the hemi-helices where they are likely to pair up with the anions, or they move together with the glyme molecules, thereby having a very large solvation sphere to transport through the material.

Acknowledgements

DB thanks the Swedish Research Council and STandUp for Energy for support for this work. The work has also been supported by Estonian Science Foundation grants ETF8553 and ETF9216.

References

- [1] D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira (Eds.), *Polymer Electrolytes – Fundamentals and Applications*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2010.
- [2] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno, P. Rigaud, Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts – poly(ethylene oxide) adducts, *Solid State Ionics* 11 (1983) 91.
- [3] Z. Gadjourova, D. y Marero Martin, K.H. Andersen, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Structures of the polymer electrolyte complexes PEO₆:LiXF₆ (X=P, Sb), determined from neutron powder diffraction data, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 1282.
- [4] Z. Gadjourova, Y.G. Andreev, D.P. Tunstall, P.G. Bruce, Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes, *Nature* 412 (2001) 520.
- [5] E. Staunton, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Raising the conductivity of crystalline polymer electrolytes by aliovalent doping, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 18305.
- [6] Z. Stoeva, I. Martin-Litas, E. Staunton, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes PEO₆:LiXF₆, X=P,As,Sb, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 4619.
- [7] E. Staunton, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Factors influencing the conductivity of crystalline polymer electrolytes, *Faraday Discussions* 134 (2007) 143.
- [8] D. Brandell, A. Liivat, H. Kasemägi, A. Aabloo, J.O. Thomas, Molecular dynamics simulation of the LiPF₆·PEO₆ structure, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 1422.
- [9] D. Brandell, A. Liivat, A. Aabloo, J.O. Thomas, Conduction mechanisms in crystalline LiPF₆·PEO₆ doped with SiF₆^{2−} and SF₆, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 3673.
- [10] D. Brandell, A. Liivat, A. Aabloo, J.O. Thomas, Molecular dynamics simulation of the crystalline short-chain polymer system LiPF₆·PEO₆ (M_w 1000), *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 4338.

- [11] A. Liivat, D. Brandell, J.O. Thomas, A molecular dynamics study of ion-conduction mechanisms in crystalline low- M_w LiPF₆-PEO₆, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 3938.
- [12] A. Liivat, D. Brandell, A. Aabloo, J.O. Thomas, A molecular dynamics study of short-chain ordering in crystalline LiPF₆-PEO₆, *Polymer* 48 (2007) 6448.
- [13] C. Zhang, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Crystalline small-molecule electrolytes, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 2848.
- [14] C. Zhang, D. Ainsworth, Y.G. Andreev, Ionic conductivity in the solid glyme complexes [CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₃]:LiAsF₆ ($n=3,4$), *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 8700.
- [15] C. Zhang, S.J. Lilley, D. Ainsworth, E. Staunton, Y.G. Andreev, A.M.Z. Slawin, P.G. Bruce, Structure conductivity of small-molecule electrolytes [CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₃]:LiAsF₆ ($n=8-12$), *Chemistry of Materials* 20 (2008) 4039.
- [16] C. Zhang, E. Staunton, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Doping crystalline polymer electrolytes with glymes, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 3222.
- [17] A. Aabloo, J.O. Thomas, Molecular dynamics simulation of lithium ion mobility in a PEO surface, *Solid State Ionics* 143 (2001) 83.
- [18] H. Kasemägi, A. Aabloo, M. Klintenberg, J.O. Thomas, Molecular dynamics simulation of the effect of nanoparticle fillers on ion motion in a polymer host, *Solid State Ionics* 168 (2004) 249.
- [19] D. Brandell, Molecular dynamics simulations of Li ion and H-conduction in polymer electrolytes, in: D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira (Eds.), *Polymer Electrolytes—Fundamentals and Applications*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2010.
- [20] W.A. Henderson, N.R. Brooks, V.G. Young Jr., Tetraglyme-Li⁺ cation solvate structures: models for amorphous concentrated liquid and polymer electrolytes (II), *Chemistry of Materials* 15 (2003) 4685.
- [21] S. Neyertz, D. Brown, J.O. Thomas, Molecular dynamics simulation of crystalline poly(ethylene oxide), *The Journal of Chemical Physics* 101 (1994) 10064.
- [22] O. Borodin, G.D. Smith, R. Douglas, Force field development and MD simulations of poly(ethylene oxide)/LiBF₄ polymer electrolytes, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 6824.
- [23] M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews* 104 (2004) 4245.
- [24] W. Smith, C.W. Yong, P.M. Rodger, DL.POLY: application to molecular simulation, *Molecular Simulation* 28 (2002) 385.
- [25] C.J. Burden, A.J. Oakley, Anisotropic atomic motions in high-resolution protein crystallography molecular dynamics simulations, *Physical Biology* 4 (2007) 79.
- [26] S. Cantor, D.P. McDermott, L.O. Gilpatrick, Volumetric properties of molten and crystalline alkali fluoroborates, *Journal of Chemical Physics* 52 (1970) 4600.
- [27] K. Matsumoto, R. Hagiwara, Z. Mazej, E. Goreschnik, B. Zemva, Anomalous large formula unit volume and its effect on the thermal behavior of LiBF₄, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 2138.
- [28] D. Brandell, P. Priimägi, H. Kasemägi, A. Aabloo, Branched polyethylene/poly(ethylene oxide) as a host matrix for Li-ion battery electrolytes: a molecular dynamics study, *Electrochimica Acta* 57 (2011) 228.
- [29] H. Wu, C.D. Wick, Computational investigation on the role of plasticizers on ion conductivity in poly(ethylene oxide) LiTFSI electrolytes, *Macromolecules* 43 (2010) 3502.
- [30] Y. Duan, J.W. Halley, L. Curtiss, P. Redfern, Mechanisms of lithium transport in amorphous polyethylene oxide, *Journal of Chemical Physics* 122 (2005) 054702.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Silver Jõemetsa,

(sünnikuupäev: 27.11.1990)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose:

MOLEKULAARDÜNAAMILISE SIMULATSIOONIMEETODI RAKENDAMINE
KRISTALLILISE ELEKTROLÜÜDI $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$ OMADUSTE
UURIMISEKS,

mille juhendajad on Alvo Aabloo ja Heiki Kasemägi,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus **29.05.2013**