

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia Instituut

Silver Jõemetsa

**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**

Bakalaureusetöö (12 EAP) materjaliteaduses

Juhendajad: prof Alvo Aabloo

teadur Heiki Kasemägi

Tartu 2013

## Sisukord

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.   | SISSEJUHATUS.....                             | 4  |
| 2.   | KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....                     | 6  |
| 4.   | TULEMUSED JA ARUTELU .....                    | 23 |
| 4.1. | STRUKTUUR.....                                | 23 |
| 5.   | KOKKUVÕTE.....                                | 47 |
| 6.   | TÄNUAVALDUSED .....                           | 47 |
| 7.   | THIS IS SUMMARY OF MY THESES IN ENGLISH ..... | 48 |
| 8.   | KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....            | 48 |

## 1. Sissejuhatus

Fossiilsed kütused rahuldavad suurema osa maailma energiavajadusest, kuid varude vähenemisega seotud hinnatõus on ajendanud inimesi hindama alternatiivsete energiaallikate olulisust, millest viimase aja paljulubavamateks on kütuseelemendid [X] ja päikesepaneelid [X].

Kuid uute, taaskasutatavate energiaallikatega tekib vajadus see energia kuhugi salvestada. Üheks lihtsaimaks ja levinumaks viisiks on saadud energia muundamine elektriliseks ja salvestada see elektrokeemiliselt akudesse. Üleüldise energiavajaduse tõusust tingituna tuleb energiasalvesteid muuta kuidagi efektiivsemaks ja selleks uuritakse erinevaid akutüüpe, millest üks aktuaalsemaid on liitiumioon polümeeraku [X].

Li-ioon polümeeraku (LiPO) on taaslaetav sekundaarne patarei, mis koosneb madala elektrokeemilise potentsiaaliga grafiidimaatriksi vahele lisatud liitiumi anoodist ja kõrge potentsiaaliga katoodist. Põhilisteks katoodimaterjalideks tänapäeval on üleminekumetallide

oksiidid, nagu  $\text{LiCoO}_2$  [x] ja viimasel ajal eriti põhalikult uuritud  $\text{LiFePO}_4$  [X] tüüpi üleminekumetallide fosfaadid  $\text{LiMPO}_4$  (M= Mn, Co, Ni, V). Anoodi ja katoodi eraldab tahke polümeerelektrolüüt, kuhu on lahustatud Li-sool, milleks laialt kasutatavad on näiteks  $\text{LiBF}_4$  [X] ja  $\text{LiPF}_6$  [X].

Eesmärgiks on uurida liitiumtetraboroflouraadist ( $\text{LiBF}_4$ ) ja  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$  koosnevat süsteemi toatemperatuuril molekulaardünaamilisel simulatsioonimeetodil, saamaks täpsemalt aru ioonjuhtivuse mehhanismist süsteemis, mille väljundiks oleks painduv, elastne, keskkonnasõbralik, hästi töödeldav ja kuiv (mittelekkiv) Li-polümeeraku. Viimane oleks eelnimetatud põhjustel eelistatud vedelikelektrolüütidel põhinevatele akudele.

## 2. Kirjanduse ülevaade

### 2.1. Tahked polümeerelektrolüüdid

Polümeerelektrolüüdiks nimetatakse polümeeri, mille sisse on lahustatud anorgaaniline sool.

Juhtivaid polümeer-sool komplekse kirjeldati esmakordselt 1970. aastatel [X,X] ning nad sattusid

kohe elektrokeemikute huviorbiiti, kes leidsid painduval, ioone transportival materjalil

energiasalvestuses ja elektrokeemilistes ekraanides potentsiaali olevat [X,X]. Tänapäeval on need

põhikomponentideks Li-polümeer akudes [X].

Tahked polümeerelektrolüüdid on palju ohutumad vähemate kõrvalreaktsioonide tõttu kui nende

vedelad analoogid ja polümeeridel on piisav mehaaniline painduvus, et ruumalamuutustele aku

töösüklis vastu pidada. Kahjuks on neile omane madalioonjuhtivus toatemperatuuril, mitte

ületades  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , osutunud takistuseks kommertskaäbele võttu [X].

Enim uuritud tahke polümeerelektrolüüdi maatriksiks on polüetüleenoksiid, mis on inertne ja

tema omadusi elektrolüüdina on uuritud juba mitukümmend aastat [X].

## 2.2. Eksperimendist simulatsioonideni

PEO maatriksiga polümeerelektrolüütideioonjuhtivus on pikemat aega omistatud amorfsele faasile [X], kuid eelmise kümnendi jooksul on selle väite tõesust küsitlenud hakatud, mil P.G. Bruce ja tema kaastöötajad leidsid, et  $\text{LiXF}_6\text{PEO}_6$  ( $X = \text{P, As, Sb}$ ) ioonjuhtivus on kõrgem just kristallilises faasis kui amorfses [X]. Eelnimetatud avastus on tekitanud uusi perspektiive, kuidas tahkete polümeerelektrolüütide juhtivust suurendada. Kuigi juhtivus on siiani madal, on siiski nähtud selle mitmekordset tõusu) dopeerides aliovalentsete  $\text{SiF}_6^{2-}$  anioonidega. Vaieldi, et sellise ebatavaliselt kõrge kristalse faasi juhtivuse põhjuseks oli eritüüpi ionide struktuuralses dissotsiatsioonis: Li-ioonid olid vangis kahest PEO poolheeliksist moodustunud tunnelites ja anioonid väljas. Selle uurimiseks viidi läbi rida molekulaardünaamilisi (MD) simulatsioone [X-Y], kinnitasid antud pilti, andes selgust ioontranspordi mehhanismile ja lühikese ahelaga polümeeride poolheeliksiste korrastusele.

Viimastel aastatel uurisid Bruce ja kaastöötajad rida sarnaseid kristallilisi ühendeid, mis põhinesid lühematel dimetüüleeteritel (glüümidel;  $\text{G}_n$ ) –  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$  ( $n = 3-12$ ) koos

sooladega nagu  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  ja  $\text{LiAsF}_6$  [X-Y]. Leiti mitmeid huvitavaid struktuuri ja dünaamika omadusi. Näiteks glüümide ja  $\text{LiAsF}_6$  liitkompleksid omavad üllatavalt erinevaid transportarve ( $t_+$ ), tulenevalt tunnelite moodustumisest, mida mööda  $\text{Li}^+$  liiguvad [X,X]. Samas  $\text{LiBF}_4:\text{G}_{4,0.5}$  süsteem [X] näitas juhtivust  $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  temperatuuril  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  (*Arrhenius behavior*) ning  $\text{Li}^+$  ülekandearv  $t_+$  oli 0.65, mida võib pidada väga suureks võrreldes tavaliste amorfsete PEO põhinevatel elektrolüütidega. Röntgendifraktsiooni pilt (XRD) näitas, et ühendil on huvitav struktuur (Joonis 1b), mida saab kirjeldada kui segu kahest korrapärasest: esimene koosneb  $\text{Li}^+$  iooni paarist, mis on kahe G4 ahelaga koordineeritud (koordinatsiooniarv = 5), teine koosneb  $\text{Li}^+$  ridadest, mis on ainult  $\text{BF}_4^-$  anioonidega koordineeritud (koordinatsiooniarv = 4). Seega  $\text{Li}^+$  ionid saavad liikuga mööda glüümi poolheeliksit (z –suund), mööda anioone ( y –suund) või mõlemat pidi.

*Kuna MD on varem PEO-baasil materjalide iontranspordi olemust seletanud [X,X], kaasa arvatud eelnevalt mainitud süsteemides, siis kasutame seda simulatsioonitehnikat, et uurida  $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$  ( $\text{LiBF}_4:\text{G}_{4,0.5}$ ) juhtivusmehhanisme. Siin oleme rakendanud rida väliseid elektrivälju nii kristallstruktuuri y- kui ka z- suunas, eristamaks ionjuhtivuse protsesside anisotroopiat.*





### **3. Metoodika**

#### **3.1. Ülevaade**

Tihti ei ole võimalik katseid läbi viia, kas siis ajanappusest, aparatuuri puudusest või mõnel muul põhjusel. Sellisel juhul tulevad abiks arvutisimulatsioonid, mis võimaldavad leida uuritavat süsteemi energiasid ja geomeetriaid, mis annab täiendavat informatsiooni eksperimendiga uuritud süsteemi kohta või kasutatakse simulatsioone koguni eeltööna, et hinnata üldse mingi nähtuse võimalikkust.

Väga suur osa arvutiressursidest keemias ja füüsikas kulub niinimetatud N-keha probleemi lahendamiseks. Probleemi iva seisneb selles, et 2-osakesega süsteeme saab paljudel juhtudel lahendada täpselt matemaatiliste meetoditega ehk vastused on analüütilisel kujul. Süsteemid, mis koosnevad enam kui kahest osakesest ei ole analüütiliselt lahendatavad. Arvutid see-eest

suudavad viimati nimetatud süsteeme numbriliselt lahendada, mida põhimõtteliselt saab rafineerida kuni tahetud täpsuseni.

Arvutuskeemia on tänapäeval lai valdkond ja meetodeid on mitmeid, nagu Molekulaarmehaanika (MM), Lõplike elementide meetod (FEM), Molekulaardünaamika (MD) ja muud, seega on vaja langetada otsus, millist meetodit kasutada, et süsteemi kirjeldus oleks adekvaatne ja mitte liiga aeganõudev.

MD meetod on kahtlemata üks parimatest valikutest aatomtasandil aine struktuuri ja dünaamika uurimiseks (näiteks transpordimehanismid). 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 nii-öelda jõuväli (inglise keeles *force field* - FF).

MD simulatsioonimeetod põhineb Newtoni teisel seadusel:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i$$

,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.

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

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

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

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{F}}{m} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}$$

Millest on näha, 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, millest antud töös on kasutatud niinimetatud

*Leap-frog* algoritmi [X], 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  $\delta t$  on ajasamm.

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

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

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

4. Kiirused ajahetkel  $t$  saab leida antud seosega

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

Nimetus „*leap-frog*“ ehk „kepslev konn“ tuleneb sellest, et koordinaadi ja kiiruse ajahetked erinevad  $0.5\delta t$  võrra.

Ajasamm  $\delta t$  on simulatsiooni väga oluline kontrollparameeter.  $\delta t$  suurim väärtus on määratud kiireima protsessi poolt süsteemis, näiteks vesiniku vibratsioonid toimuvad  $10^{14}$ Hz suurusjärgus,

seega ajasamm peab olema vastavalt 1 fs . Liiga väikese ajasammu puhul läheb arvutusmaht

liiga suureks, ent liiga suure ajasammu korral läheb simulatsioon jällegi liiga ebatäpseks, kuna ühe ajasammu puhul võib toimuda mitu struktuurimuutust. Tuleb leida nii-öelda kuldne kesktee.

### 3.2. Jõuväli

Jõuväli (ing k *force field* ) ehk potentsiaalse energia funktsioon, on funktsioonide komplekt, millega on kirjeldatud aatomitevahelised interaktsioonid, kus üksikute elektronide mõju ei arvestata, vaid kirjeldatakse parameetrilise funktsioonina. Parameetrid sobitatakse eksperimendiga või kõrgema taseme arvutuskeemiaga, seega peab jõuväli interaktsioone kirjeldama võimalikult täpselt, et simulatsioon oleks adekvaatne.

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

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

**PILT!?**

*Intramolekulaarsed* potentsiaalid kirjeldavad kahe osakese vahelist keemilist sidet:

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

$U_{side}$  on harmooniline potentsiaal, mis kirjeldab energiat, mida on vaja **sideme venitamiseks**

kahe aatomi  $i$  ja  $j$  vahel:

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

, kus  $r_{ij}$  on kahe aatomi vaheline kaugus,  $r_0$  tasakaaluline, minimaalsele 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 harmooniline potentsiaal, mis kirjeldab energiat, mida on vaja **nurga muutmiseks**

kahe sideme vahel:

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

,kus  $\theta_{ijk}$  on nurk aatomite  $i, j, k$  moodustunud kahe sideme  $ij$  ja  $jk$  vahel,  $k_\theta$  ja  $\theta_0$  on iseloomulikud nurga moodustunud aatomitele ja kirjeldavad kõrvalekallet ideaalsest geometriast s. on ideaalsel juhul  $\theta_{ijk} - \theta_0$  on nullilähendane.

$U_{dih}$  on energia, mida on vaja **ümber sideme pööramiseks**:

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

, kus  $\omega_{ijkl}$  on nurk aatomitest  $ijk$  ja  $jkl$  moodustunud tasandite normaalide vahel,  $n$  näitab perioodilisust. Antud funktsioon peab olema perioodiline ehk nurga pööramisel 360 kraadi võrra, peab energia omandama sama väärtuse.

*Intermolekulaarset* osa kirjeldab mittesidemes olevate osakeste vaheline lähimõju ehk Van der

Waals ja kaugmõjuna elektrostaatika ehk Coulombi interaktsioon:

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



Van der Waals ehk Londoni jõud on dipool-dipool ja teise interaktsioonid, mis toimuvad, kuna elektronpilved polariseerivad üksteist. Isegi siis kui molekulil pole püsivat dipoolmomenti, on tal teatud ajahetkedel ebaühtlane elektronjaotus, mis indutseerib lähedaloleval aatomil laengupolarisatsiooni, mis siis tekitab atraktsiooni ehk äsjamainitud Londoni jõu [9.viideint comp sim]. Van der Waals 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 ehk Londoni mõjude arvestamiseks kahe aatomi  $i$  ja  $j$  vahel, kasutatakse mitmete lähendustega potentsiaale, millest antud töös on kasutatud:

a) **Buckinghami** potentsiaali [X]:

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

b) **Di12**, mis on Lennard-Jonesi potentsiaal [X], millele on lisatud liige  $r^{-4}$  [sylv]

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

, kus  $r^{12}$  kirjeldab aatomite vahelist tõukejõudu, ning aste 12 on selle tõttu, et ta on  $r^6$  ruudus ja muudab arvutused vähemkomplitseerituks.

c) **diBuck**, mis on *Buckinghami* potentsiaal millele on ka lisatud liige  $r^{-4}$  [sylv]

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

Antud potentsiaalides olevad liikmed  $A, B, C, D$  on konstandid, mis vastavad teatud kahe aatomi vahelistele interaktsioonidele.

Kaugmõjuna arvestatakse Coulombi potentsiaali, mis näitab kuidas kaks laetud osakest üksteist mõjutavad:

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

### 3.3. Analüüsimetoodika

Struktuuri analüüsimiseks on kasutatud **radiaaljaotusfunktsiooni** (RDF), mis kirjeldab *b* tüüpi aatomi leidmise tõenäosust *a* tüüpi aatomist kaugusel *r*.

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

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

Integreerides RDF-i kauguse *r* järgi saadakse **koordinatsiooniarvu funktsiooni** (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:

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

, kus  $\langle \rangle$  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 **difusioonikoefitsendiga** ( $D$ ) niinimetatud Einsteini seose järgi [X] :

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

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

Keskmistatud difusioonkoefitsente kationide ja anioonide jaoks saab kasutada ka **ülekandearvude** arvutamiseks, mis on dimensioonitud ja võimaldavad paremat võrdlust mittetasakaaluliste simulatsioonide ning eksperimentaalsete andmete vahel. Kõik väärtused on näidatud Tabel 2 ja võrreldud eksperimentaalselt määratud transportarvudega [X].

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. Seda saab arvutada üksikute aatomite ruutkeskmisest hälbest. B-faktorid on defineeritud kui [X]:

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

, 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.

### 3.4. Algne struktuur

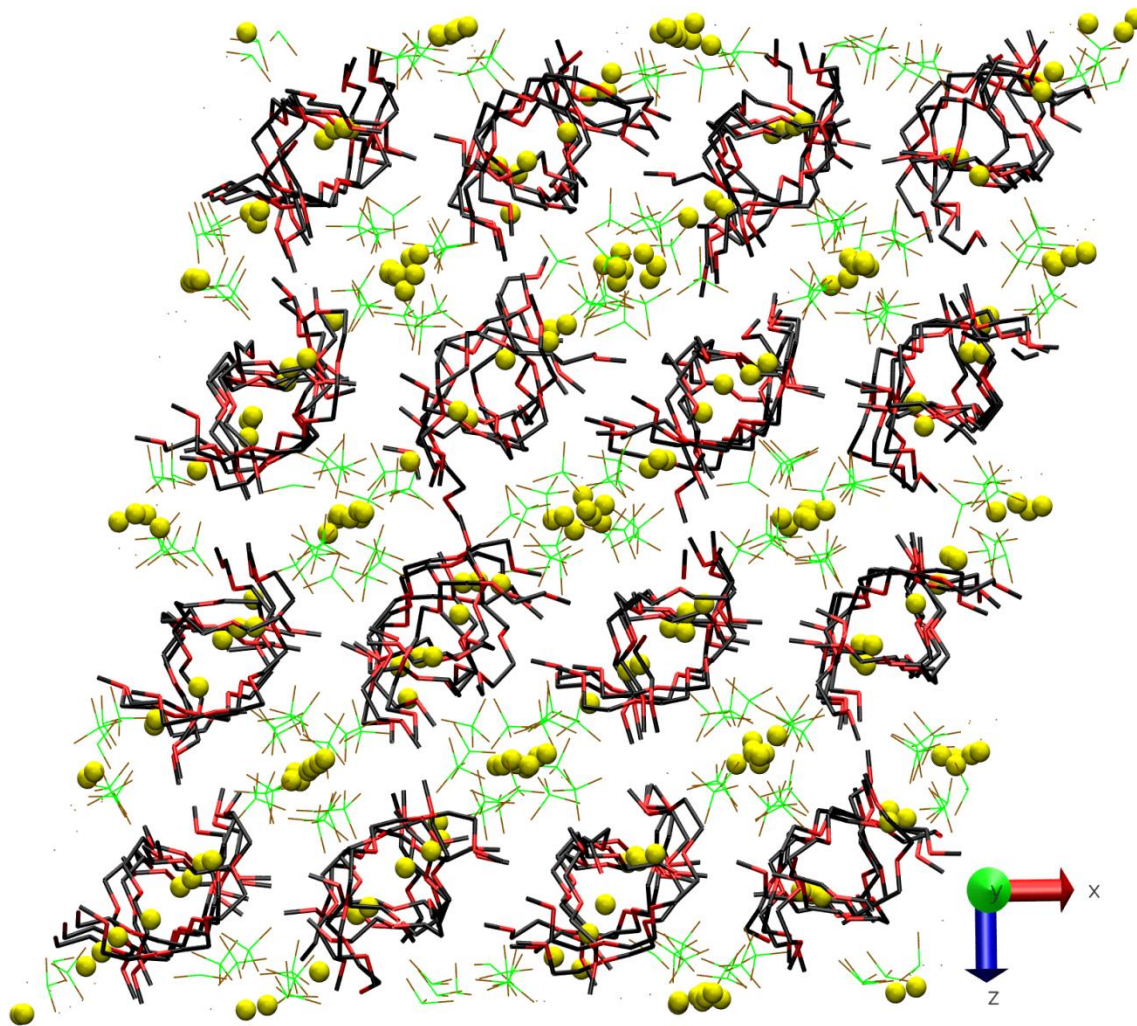
Mudel koosneb  $2 \times 4 \times 2$   $\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$  ühikrakust, mis vastab 128 G4 molekulile ja 256 ioonpaarile genereerituna reaalsele kristallstruktuuri positsioonidele [X].

Potentsiaalid, kaasa arvatud intramolekulaarsed potentsiaalid glüümide ja  $\text{BF}_4^-$  anioonide jaoks, on võetud Henderson *et al.* [X] artiklist. MD simulatsioonid kasutasid perioodilisi ääritingimusi ja Ewaldi summeerimist, et optimeerida mahukaid elektrostaatilise vastasmõju arvutusi, kasutades 17.5 Å alampiiri. Verlet' sfääri raadius oli 17.5 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:  $1 \times 10^6$  V/m kuni  $5 \times 10^6$  V/m,  $1 \times 10^6$  V/m sammuga nii kristallstruktuuri y- kui ka z-suunas 2 ns iga väljatugevuse puhul. Rakendatud väljad on suhteliselt tugevad, kui mitte ebarealistlikud mõnede rakenduste puhul. Näiteks on pingelang mõne kõrgepinge Li-ioon aku elektrolüüdi pinna lähedal võrreldav antud väärtustega [X].

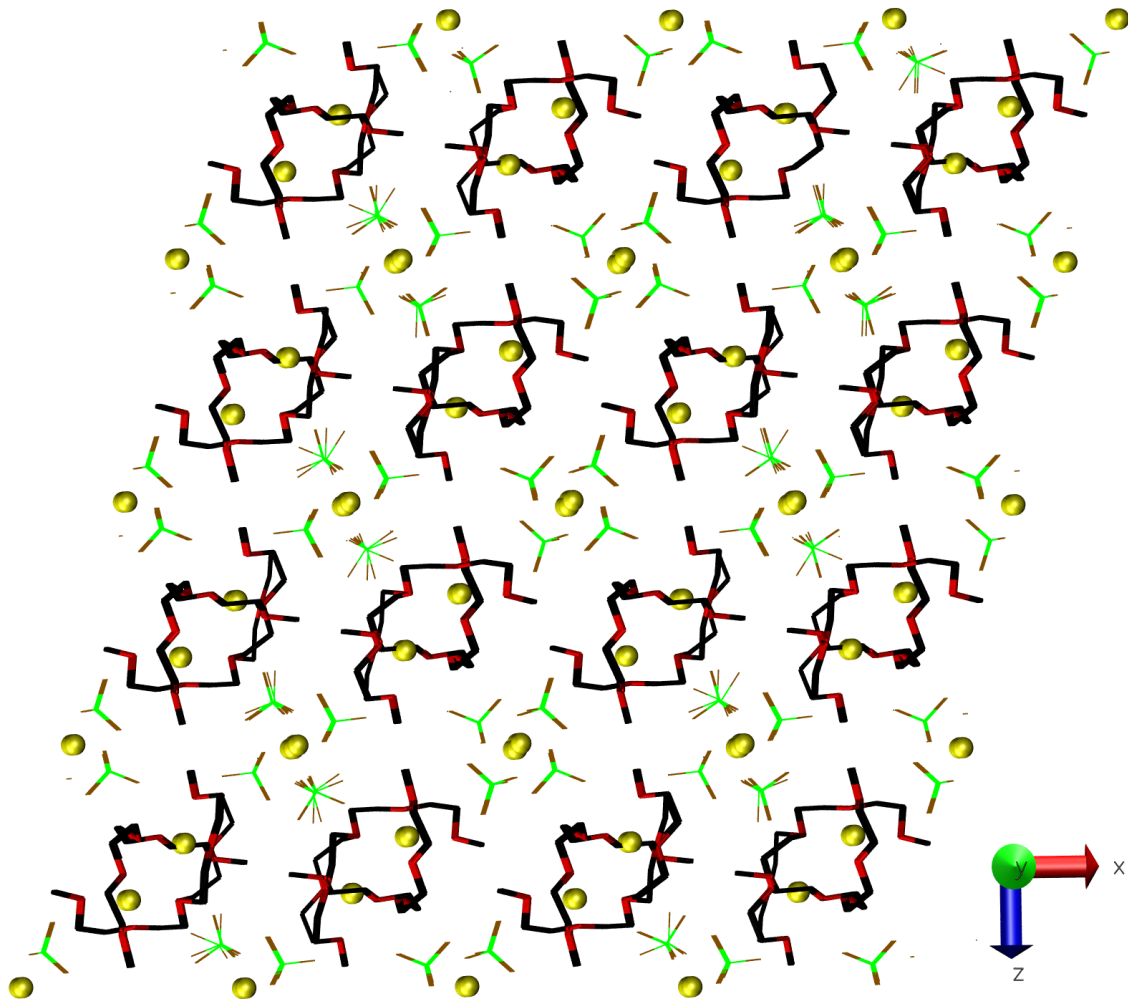
Simulatsioonides kasutati mitme ajasammuga tehnikat, kus pikemate kauguste puhul oli ajasamm 0.5 fs ning 6 Å sfääri sees oli ajasamm 0.1 fs. Simulatsioonid toimusid 293 K ja 1 bar juures ning MD simulatsioonide tegemiseks kasutati DL\_POLY [X] tarkvarapaketti.

## 4. Tulemused ja arutelu

### 4.1. Struktuur



Joonis 1a



Joonis 1b

$\text{LiBF}_4(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_{0.5}$  materjali algne struktuur on säilinud tasakaaluliste tingimustega simuleerides ning lõplik MD box on näidatud Joonisel 1a. Pooled Li-ioonidest on glüümi komplekside sees, mis on paralleelsed kristallograafilise z-suunaga, ent teine pool on



seostunud  $\text{BF}_4^-$  anioonidega y-suunas. Juba kõrge välise elektriväljaga simulatsioonid võivad kristalset struktuuri lõhkuda, mis raskendab võrdlemist eksperimentaalsete andmetega. Seega on oluline jälgida simuleeritud süsteemi struktuuraset püsivust, antud juhul on tehtud seda jälgides asümmeetrilise ühiku aatomite kristallograafilisi B-faktoreid, mis on arvatud üksikute aatomite ruutkeskmitest hälvetest [X]. Väga kõrged B-faktorid näitavad, et välja tugevus on ebarealistlikult kõrge ja antud andmeid ei saa analüüsis kasutada, kuna struktuur muutub amorfseks.

**Tabel 1**

| <b>Field strenght<br/>(MV/m)</b> | <b>Field<br/>direction<br/>(z or y)</b> | <b>Mean value<br/>(nm<sup>2</sup>)</b> |
|----------------------------------|---|--|
| 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 |

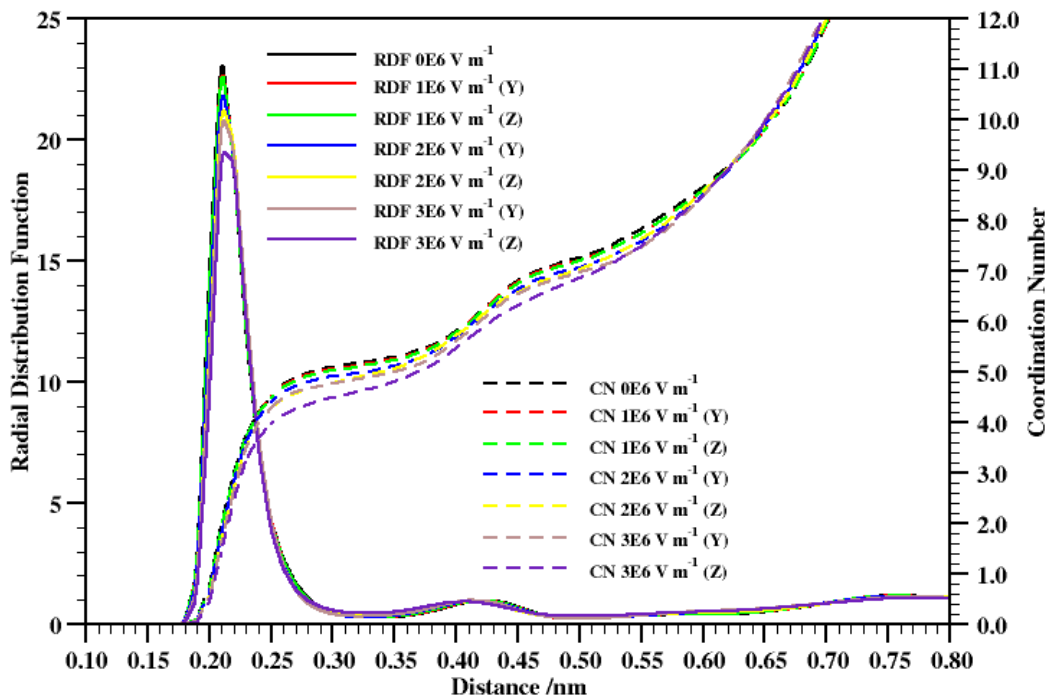
Kuna B-faktorid iseloomustavad individuaalsete aatomite vibratsioonilist liikumist asümmeetrilises ühikus, siis pole kummaline, et kõrge elektrivälja all struktuurile tekkinud mehaanilised pinged põhjustavad ka B-faktori suurenemist, kuigi 1-3 MV/m tugevuse välja all on väärtused üldjoontes samas suurusjärgus, mis tasakaalulisel struktuuril (see on ilma välise väljata). Seevastu elektrivälja tugevustel 4 ja 5 MV/m tõusevad B-faktori väärtused tunduvalt, mis viitab kristallilisuse kadumisele. Viimane on selge ka MD kastide visuaalsel uurimisel,

millest järeldati, et kõrgetel väljatugevustel läbiviidud simulatsioonid on analüüsi seisukohalt *vähem tähtsad ja neid siin töös ei käsitleta.*

Huvitav on veel välja tuua, et B-faktorid suurenevad pigem elektrivälja rakendamisel kristallograafilises z-suunas kui y-suunas. See võib osutada struktuuri suuremale tundlikusele z-suunaliste häirituste korral, mis võib viitada Li või  $\text{BF}_4$  ionide madalamale aktivatsioonienergiale selles suunas.

Erinevate aatomitüüpide radiaaljaotusfunktsioone (RDFs) uurides saab struktuurist detailsema pildi (Joonised 2-5). Kuna struktuuris olevad Li aatomid hõivavad kahte iseloomulikku asukohta, siis on neid eristatud kui  $\text{Li}_{\text{sees}}$  (olles glüümi molekulide poolt moodustatud komplekside sees) või  $\text{Li}_{\text{väljas}}$  (olles väljaspool komplekse ja peamiselt koordineeritud  $\text{BF}_4^-$  anioonidega). Joonisel 2 esitatud RDF-i järgi on  $\text{Li}_{\text{sees}}$  reeglina koordineeritud 5 etüülahela hapnikuga kahes glüümi molekulis kaugusel 2.1 Å, mis on sarnane eksperimentaalselt kindlaks määratud struktuuriga, kus on 5  $\text{Li}_{\text{sees}}\text{-O}$  kaugust vahemikus 1.98-2.28 Å. Esimene koordinatsioonisfäär lõpeb ~3.3 Å juures, vaadates RDF lokaalselt miinimumilt. Veel on näha, et  $\text{Li}_{\text{sees}}\text{-O}$  koordinatsioon natuke väheneb

suurematel väljatugevustel, tõenäoliselt Li ionide suurenenud liikuvuse tõttu, mis viib kergel erineva *struktuuralse asetuse*ni. Individuaalsete  $\text{Li}_{\text{sees}}\text{-O}$  sidemete analüüs näitab samuti, et kõrgematel väljatugevustel on glüümi molekulides mõned intramolekulaarsed pöörlemised, *vahetades* koordineerivaid hapnikuaatomeid.



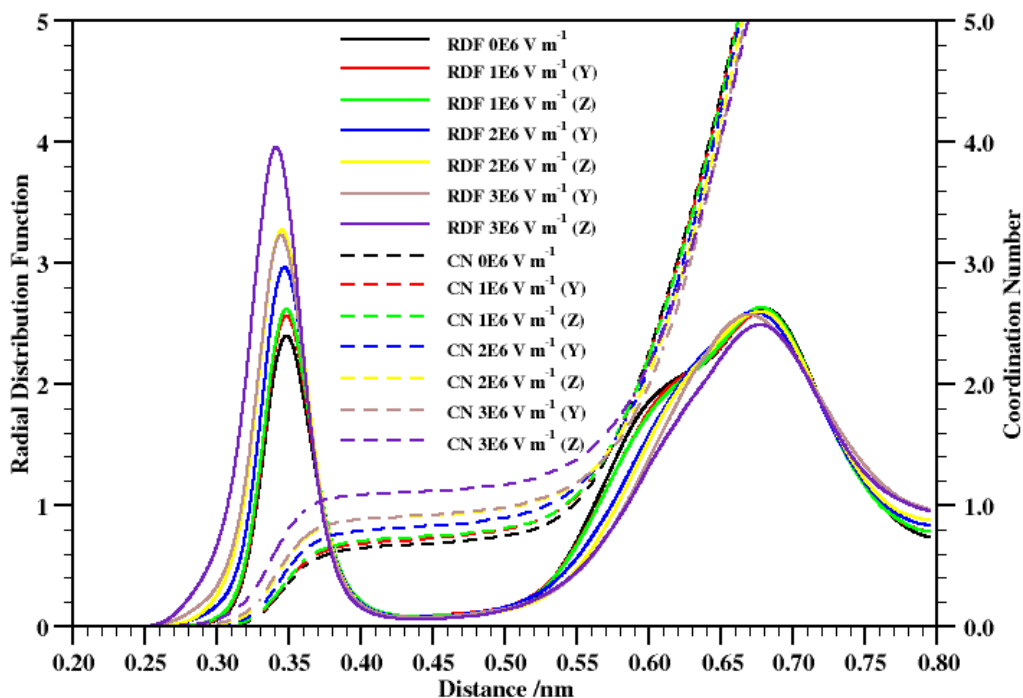
**Joonis 2**

Joonis 3 näitab, et  $\text{Li}_{\text{sees}}\text{-B}$  omab esimest piiki 3.5 Å juures koordinaatsiooni arvuga, mis on natuke alla 1, nullise väljatugevuse korral. See kaugus vastab lainenud  $\text{Li}\cdots\text{F-B}$  sideme paigutusele

ühehambalise Li-F kaugusega 1.9 Å, mis on selle tõttu, et osa anioonidest lähenevad glüümi komplekside avaustele. Kõnealune koordineeritus tõuseb esile kõrgematel väljatugevustel (väljatugevusel 3 MV/m), mil koordinatsiooniarv ületab 1. Antud Li<sub>sees</sub>-anioon koordinatsioon vastab vähem eksperimentaalse struktuuriga, kus Li<sub>sees</sub>-B kaugused on vahemikus 6-7 Å, ning mida on ka näha simuleeritud struktuuri RDF-il (Joon. 3). Kuna simuleeritud struktuur on viidud energia miinimumi lähedusse, siis on võimalik seesugune nõrk Li<sub>sees</sub>-anioon side ja glüümi molekulide poolt tagatud *steriline* keskkond lubavad sellise koordinatsiooni kooseksistentsi.

Suure väljatugevuse korral on sarnastes polümeerelektrolüüt süsteemides ka varem kõrgenenud ioonpaardumist nähtud [X]. Veel on näha, et tugevam väli põhjustab Li<sub>sees</sub>-B koordinatsiooni lähenemist – keskmine kaugus väheneb ~0.1 Å võrra, mis tõenäoliselt näitab, et laetud osakesed muutuvad tugeva välja all liikuvamaks ja on suurem tõenäosus moodustamaks stabiilsemaid

ioonpaare.



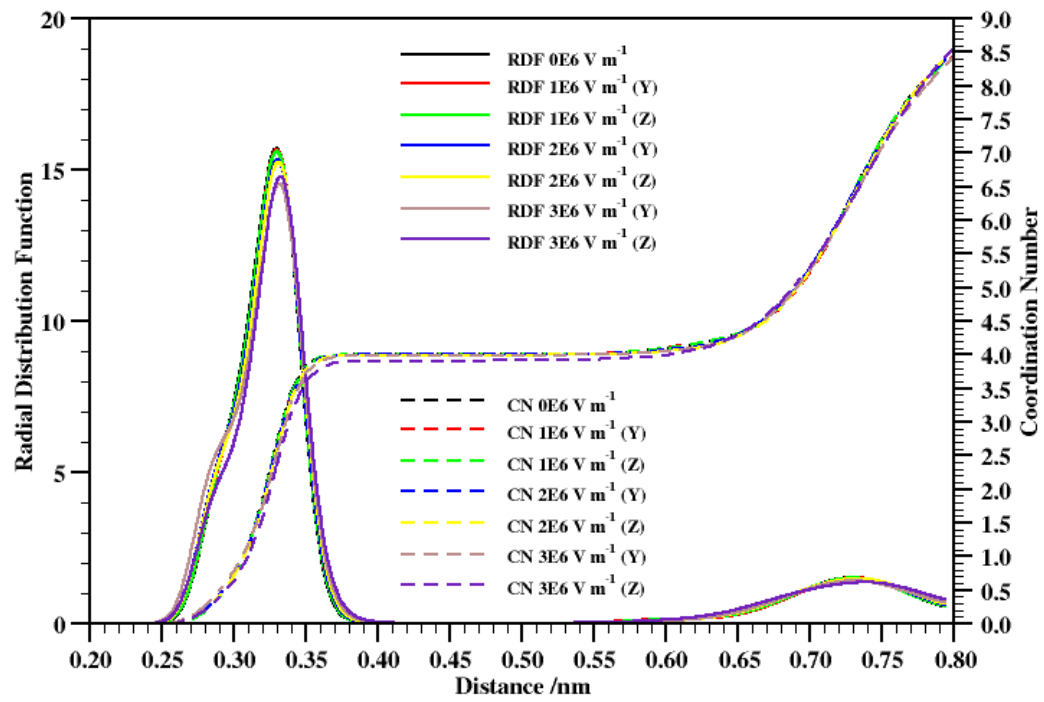
Joonis 3

Li-B RDF hinnates (Joonis 4) tundub, et Li<sub>väljas</sub> omab palju stabiilsemat koordinatsioonikeskkonda kui Li-ioonid, mis on glüümi molekulidega koordinatsioonis.

Aniooni koordinatsiooni arv on ligikaudu 4, olenemata välja tugevusest ja koordinatsiooni

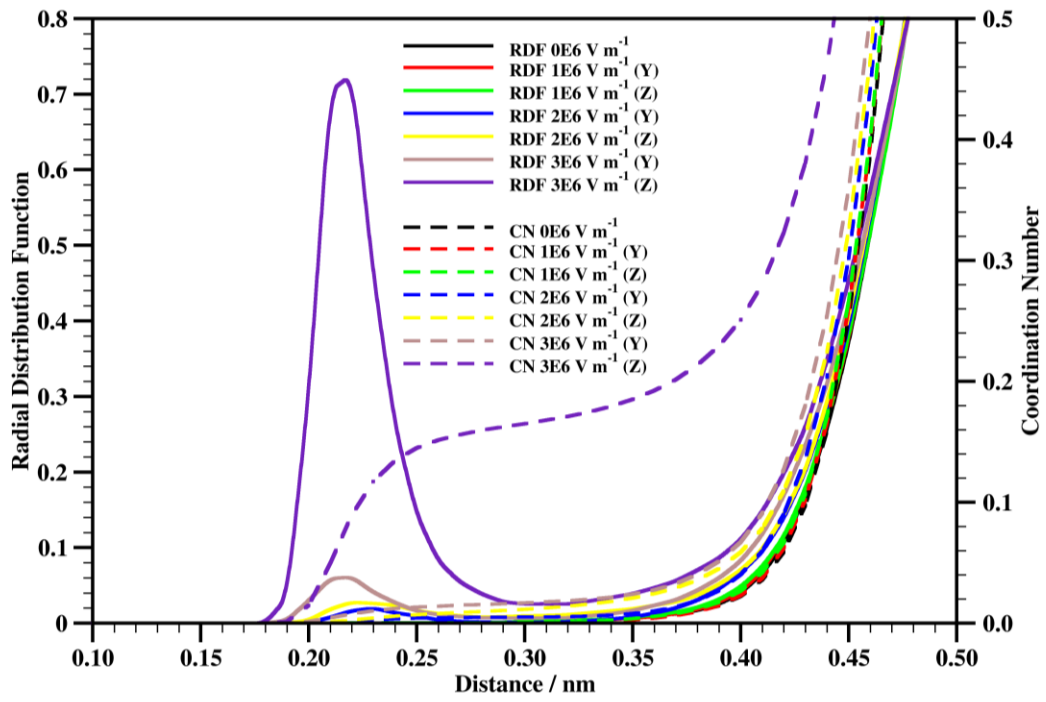
keskkond on moodustunud sfääri, mille raadius on 3.3-3.8 Å (*Fig. 4 shows that the most*

probable distance between the  $Li_{outside}$  and B is  $3.3 \text{ \AA}$  and the first coordination sphere ends at  $\sim 3.8 \text{ \AA}$ ). See on väga lähedane eksperimentaalselt määratud asetusele. Väikesed kõikumised, mida on  $Li_{väljas}$ -B RDF-il näha on tõenäoliselt  $BF_4^-$  anioonide pöörlemisest tingitud, vaheldudes ühehambalise, kahehambalise ja kolmehambalise koordinatsiooni vahel. Sellist stabiilsust võib seostada  $LiBF_4(CH_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3)_{0.5}$  materjalis oleva  $Li_{väljas}$ - $BF_4$  keskkonna ja  $LiBF_4$  kristallstruktuuri sarnasusega [X,X]. Samas,  $Li_{väljas}$ -O koordinatsiooni uurides (Joonis 5) kerkib esile hoopis keerulisem pilt.  $Li_{väljas}$ -O koordinatsioon on peaaegu olematu välise välja puudumisel, just nagu eksperimentaalselt määratud struktuur, kuid väljatugevustel  $2 \text{ MV/m}$  ja enam ilmub tüüpilisel Li-O kaugusel  $2.1\text{-}2.2 \text{ \AA}$  RDF-is piik. Selle piigi kõrgus kasvab tunduvalt suuremaks  $3 \text{ MV/m}$  juures, rakendatud z-suunas, vastates koordinatsiooni arvu väärtusele  $\sim 0.25$  *i.e* keskmiselt veerand  $Li_{väljas}$  aatomitest koordineerivad ühte etüülrühma hapnikku ja takistavad seega muidu stabiilset Li- $BF_4$  koordinatsioonisfääri. Viimane oli kooskõlas *samaaegse* aniooni koordinatsiooni vähenemisega (Joonis 4). Huvitav ja tähelepanuväärne on sõltuvus rakendatud välja suunast, mis on tugevalt kooskõlas arvutatud B-faktoritega (Tabel 1) – ilmselgelt on struktuursed efektid suuremad kui rakendada väli z-suunas, mis on paralleelne poolheeliksiga ja risti anioonkanalitega.



Joonis 4





Joonis 5

## 4.2. Dünaamika

Süsteemide üleüldist dünaamikat on analüüsitud ruutkeskmise hälbe (MSD) funktsioonide kaudu.

Joonistel 6 ja 7 on näha vastavalt  $Li_{sees}$  ja  $Li_{väljas}$  MSD-d. Väljatugevustel 0 ja 1 MV/m on näha, et

MSD funktsioon on peaaegu lame, mis vastab väga stabiilsele olukorrale, kus ioonne transport

puudub, mis on eriti tõene  $Li_{väljas}$  puhul. Anioonide MSD funktsioon vastab sarnasele olukorrale,

mida vastavaltel joonistel näidatud ei ole.

Suurendades välja tugevust 2 MV/m näitab see-eest kasvavaid MSD-si mõlema Li tüübi korral,

mis viitab kõrgemale liikuvusele, eriti  $Li_{sees}$  puhul, mis on z-suunalise välja mõju all (Joonis 6)

see on paralleelne poolheeliksi teljega. Käesolev ei ole üllatav, kuna see vastaks  $Li_{sees}$  liikumisele

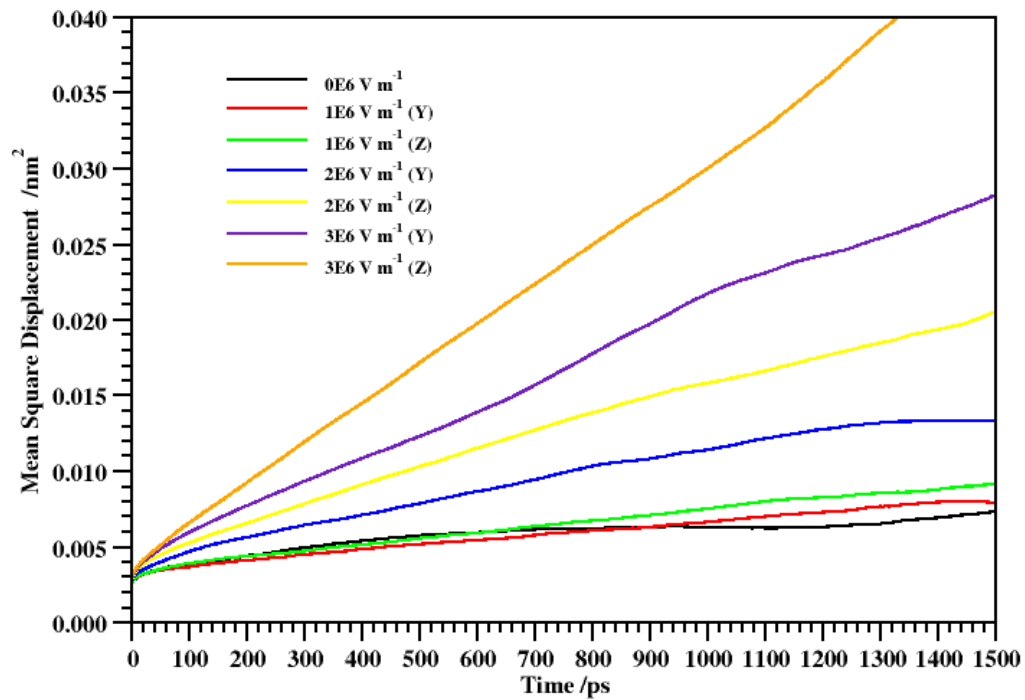
poolheeliksi ahela sees. Y-suunalise välja puhul peaksid  $Li_{sees}$  ioonid poolheeliksitest

moodustunud seinä läbima, mis peaks vastama kõrgemale aktivatsioonienergiale.

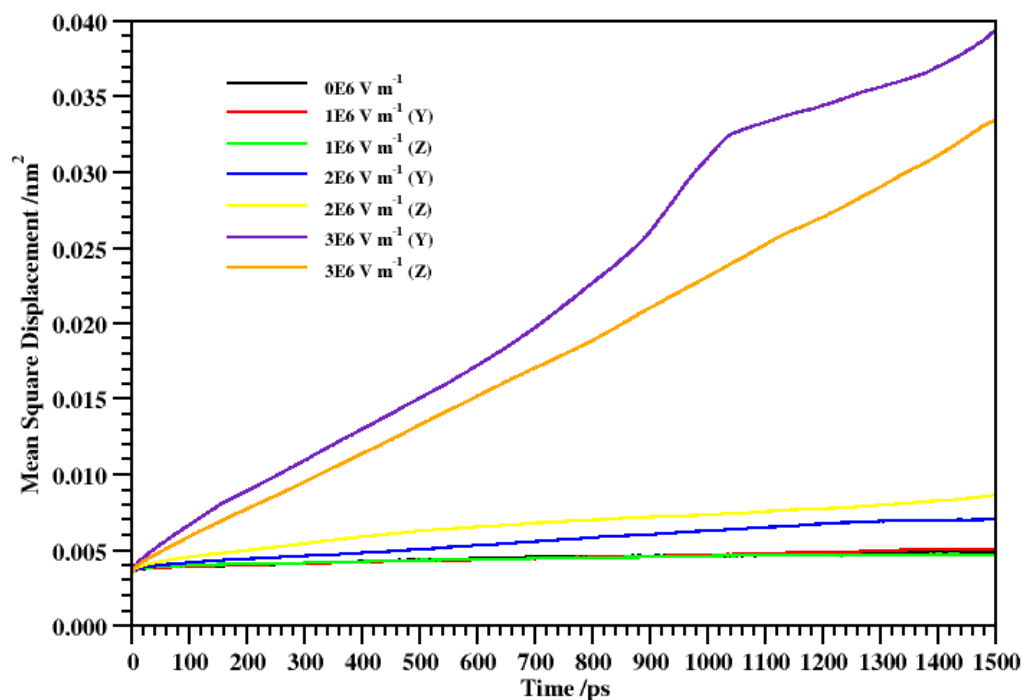
See tendents ilmneb rohkem 3 MV/m z-suunalise välja puhul, kus  $Li_{sees}$  kuvavad kõige

suuremaid MSD väärtusi võrreldes kõigi teiste süsteemide katioonidega.

Li<sup>väljas</sup> ioonid demonstreerivad vastupidist käitumist 3 MV/m juures i.e suurimat liikuvust on näha kui väli pannakse peale MD kasti y-suunas. Viimane on mõistetav, kuna Li ioonid antud juhul ei pea anioonkanalite seinu läbima vaid saavad otse järgmise katiooni asukohani hüpata.



Joonis 6



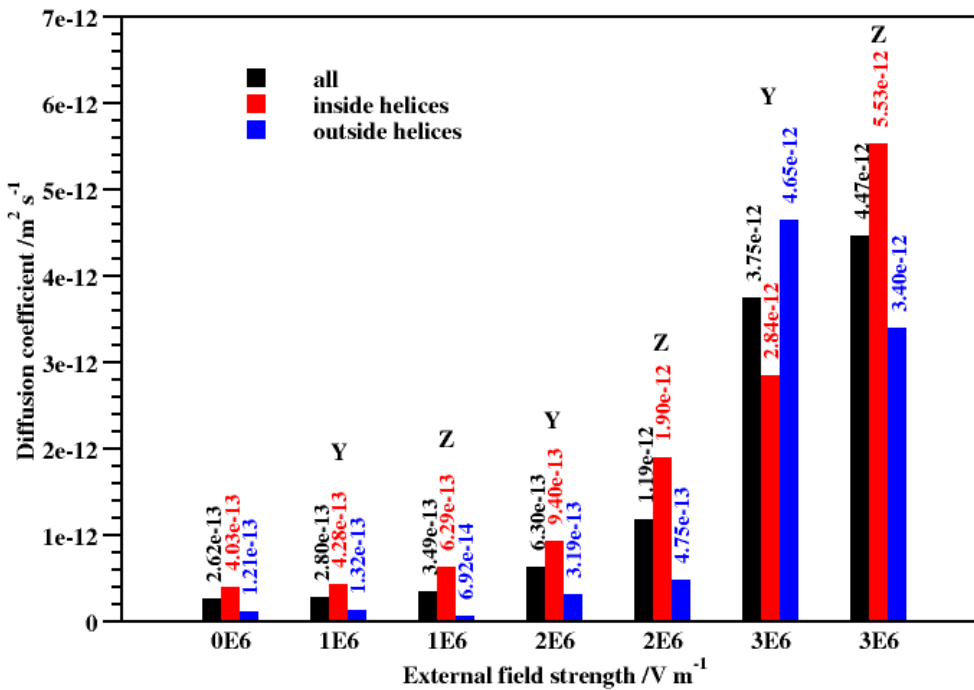
Joonis 7

Järgmiseks tuleks analüüsida difusioonikoefitsente, mis on võrdelised MSD tõusuga, kuid välise välja rakendamisel on süsteem viidud mittetasakaalulise olekuni ning MSD funktsioonid kiirendavad läbi simulatsiooni, kuna nad sõltuvad MD süsteemi ajast (*seletus?*). Seega ei ole siin hinnatud difusioonikoefitsendid (Joonis 8) võrreldavad füüsilise analoogiga vaid ainult omavahel, võrreldes erinevaid simulatsioone.

Nullise väljatugevuse puhul on difusioonikoefitsent  $Li_{sees}$  oluliselt suurem kui  $Li_{väljas}$ , kuna elektrostaatiline vastasmõju ioonse anioon-katioon sideme puhul on tugevam kui Li-O sidemel.

$BF_4$  on palju suurema elektronegatiivsusega kui etüülahela hapnik.  $Li_{väljas}-BF_4$  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 kohta.

2 MV/m välja rakendamisel y-suunas, tõusevad kõik väärtused kõrgemale ja on endiselt kõrgemad  $Li_{sees}$  korral. Seevastu sama tugeva välja rakendamisel z-suunas  $Li_{sees}$  liikuvus kahekordistub võrreldes liikuvusega y-suunalise välja all, mis näitab selgelt, et ioonid on mobiilsemad just z-telje suunas. See tulemus, mis näitab, et glüümi komplekside sees olevad Li ioonid hüppavad ühest katiooni asukohast järgmisse mööda poolheeliksi ahelat, saab täiendavat kinnitust, kui väljatugevus tõsta 3 MV/m z-suunas, kuigi nii kõrge välja korral on  $Li_{väljas}$  ioonid tunduvalt liikuvamad. Jällegi on huvitav mainida, et y-suunaline 3 MV/m väli põhjustab suuremaid D väärtusi  $Li_{väljas}$  kui  $Li_{sees}$  jaoks, vaatamata sellele, et üldine liikuvus on madalamad kui z-suunalise välja puhul. Nähtavasti on Li-ioonidel lihtsam hüppata mööda anioonseid kolonne kui lahkuda nende koordinatsioonisfäärist.



Joonis 8

*Difusioonikoefitsentidest arvutatud ülekandearvude väärtused on näidatud Tabelis 2 ja võrreldud eksperimentaalselt määratud transportarvudega [X]. Ülekandearvud näitavad, et simuleeritud süsteemides üldiselt on katioonid liikuvamad kui anioonid. Need väärtused on väga lähedal eksperimentaalsele süsteemile, mis kinnitab MD simulatsioonide usaldusväärsust. Selliseid kõrgeid  $t_+$  väärtusi tavaliselt amorfsetes polümeerelektrolüütides, kus  $t_+$  väärtus harva*

0.2 ületab, ei leita. See-eest leitakse mitmetes kristallilistes oligomeersetes PEO elektrolüütides [X-Y] – kõnealune üsna *eksootiline* ionliikuvus on järele tehtud ka simulatsioonides. Ainus süsteem, mis antud seaduspärasusele ei allu on 3 MV/m y-suunalise väljatugevusega, kus on kõrgem anioonide liikuvus, mis näitab, et anioonid liiguvad mööda struktuuris olevaid anioonseid kolonne. (*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  $Li_{inside}$  ions*).

Hinnatud difusioonikoefitsendid oligomeersete etüülhela hapnike aatomite jaoks on üldiselt madalamad kui Li-ioonidel (Tabel 2), mis pole sugugi levinud nähtus PEO-baasil elektrolüütides. See näitab, et Li aatomid ei liigu koos etüülrühma hapnikuga, vaid hüppavad ühest hapniku koordinatsioonist teise, säilitades seejuures glüümide poolheeliksi struktuuri.

| Field strength | $D_{\text{oxygen}}$ | $D_+$ | $D_-$ | $t_+$ | $t_-$ |
|----------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|
|                |                     |       |       |       |       |

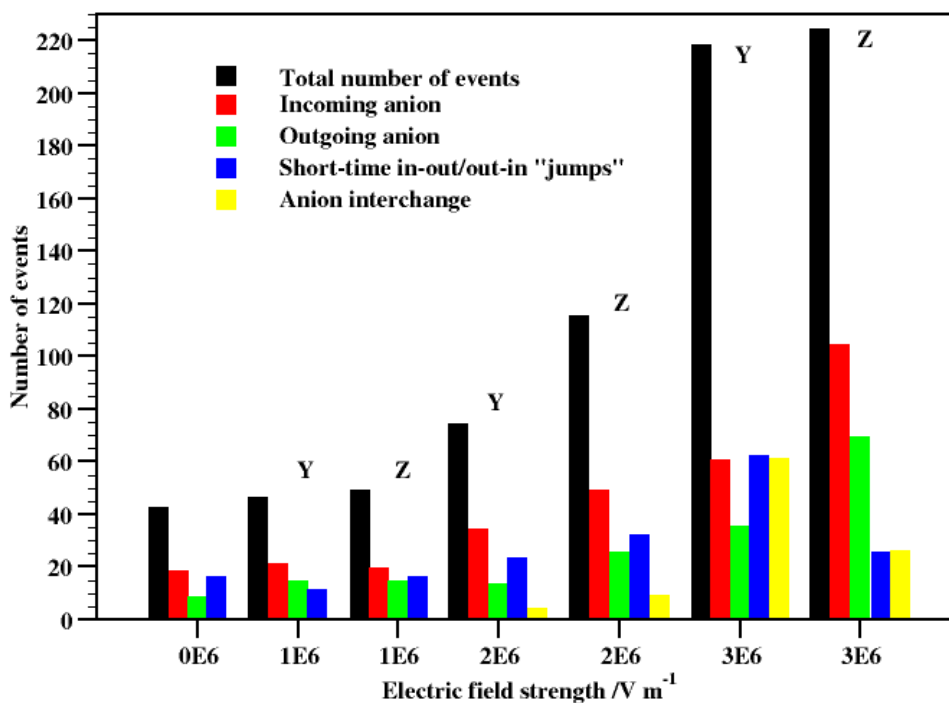
| <b>and direction</b><br><b>(MV/m)</b> | <b>(10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/s)</b> | <b>(10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/s)</b> | <b>(10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/s)</b> |      |      |
|---------------------------------------|---|---|---|------|------|
| 0                                     | 2,11                                      | 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 |
| <b>Mean</b>                           |   |   |   | 0,61 | 0,39 |
| <b>Exp. value</b>                     |   |   |   |      |      |
| <b>[13]</b>                           |   |   |   | 0,65 | 0,35 |

Täpsemaks iontranspordi mehhanismi arusaamiseks analüüsiti varem kasutatud metoodika

[X,X] eeskujul erinevaid dünaamilisi „sündmuseid“ Li ionide ümber – nii oli võimalik eristada



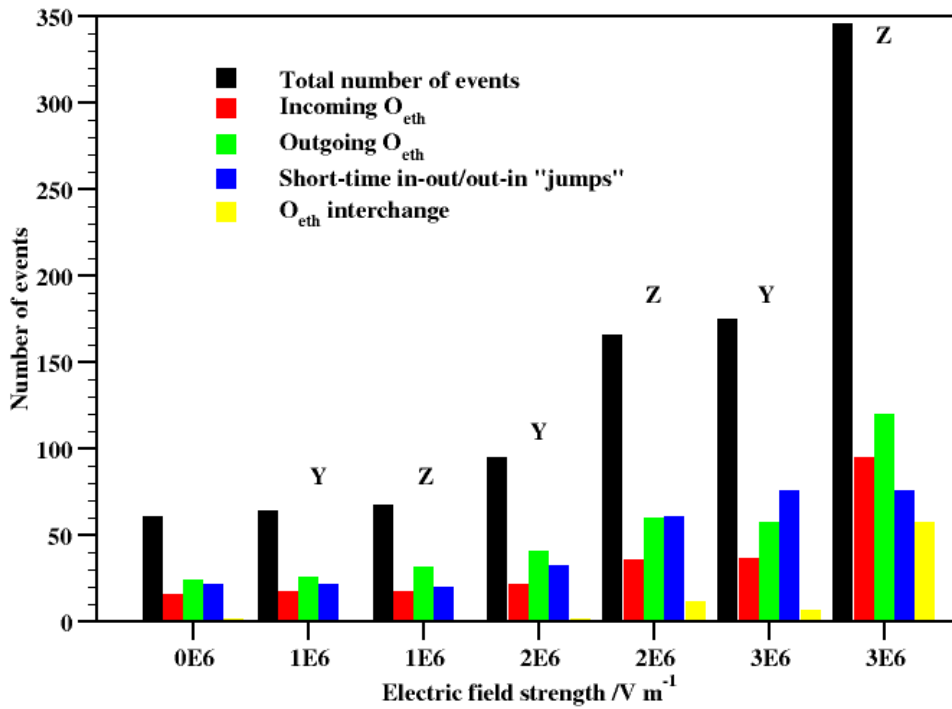
liikumise tüüpe. Joonised 9 ja 10 näitavadki *kõikide* Li ionide ümber toimuvaid protsesse simulatsioonikastis. Need „sündmused“ on jaotatud kategooriatesse: „sissetulevad anioonid või etüülrühma hapnik“ (vastab siis kummagi tüübi koordinatsiooni tõusule), „väljaminevad“ (vähenev koordinatsioon), Li ionide lühikesed hüpped koordinatsioonisfäärist välja ja tagasi ning „vahetus“ – Li ionid vahetasid koordinatsiooni asukohti. Kõiki neid protsesse jälgiti 10 Å sfääris iga Liiooni ümber umbes 2 ns.



Joonis 9

Joon. 10 on näha, et interaktsioonid Li ja oligomeeri hapnike vahel on sagedamad kui anioonsed vahetused ning väljatugevuse tõstes muutub süsteem dünaamilisemaks, mis on heas vastavuses ülal arutletud MSD funktsioonidega. On veel huvitav mainida, et väljaminevate etüülrühma 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 CN

$\text{Li}_{\text{sees}}$  puhul (Joonis 3). See seaduspäradius tuleb veel enam esile kui  $\text{Li-BF}_4$  interaktsioonid eraldada  $\text{Li}_{\text{sees}}$  ja  $\text{Li}_{\text{väljas}}$ .  $\text{Li}_{\text{sees}}$  panustab koguinteraktsiooni 60-90 % (madalamatel väljadel kõrgem protsent) ja isegi suuremat osakaalu dünaamilistesse sündmustesse, mis vastavad ioonsetele liikumistele. Kuna  $\text{Li}_{\text{sees}}$  ei ole koordineeritud  $\text{BF}_4$ -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 liikuvus.



Joonis 10

Madalamatel väljatugevustel vahetusi peaaegu ei ole ning domineerivad pigem väikesed hüpped

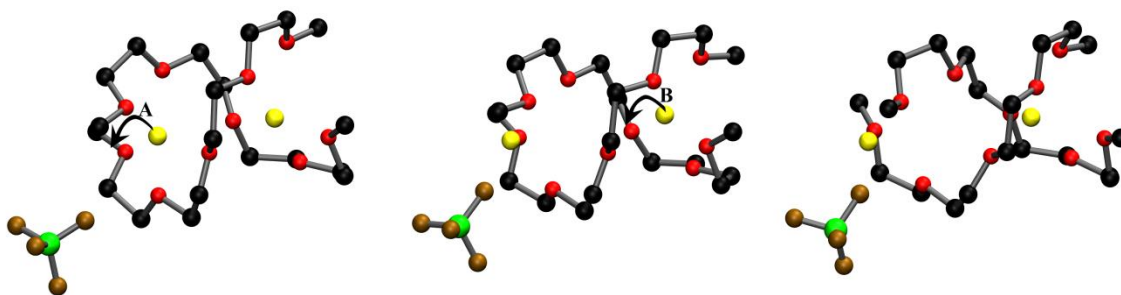
Li koordinatsioonikeskkonda ja tagasi. Esimesed vahetused kerkivad esile alles 2 MV/m juures.

Ülalmainitud dünaamika anisotroopsus on selgesti nähtav joonistel 9 ja 10 , näiteks anioonide

vahetused on sagedamad tugeva y-suunalise kui z-suunalise välja all, samal ajal kui z-suunaline

väli tagab koordinatsiooni muutusi glüümi kompleksides.

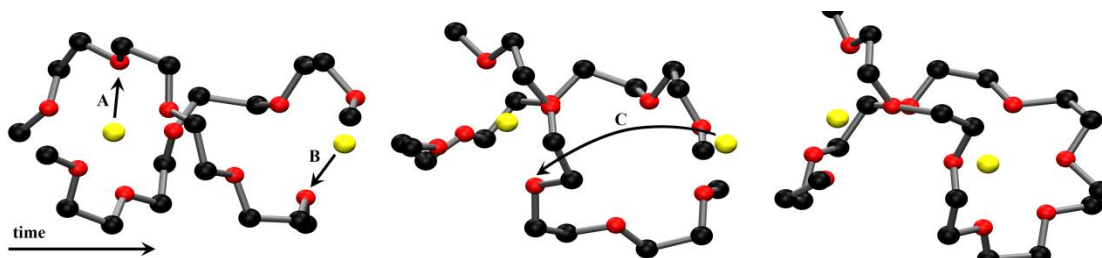
Liitium ionide transpordi peamise mehhanismi kvalitatiivse ülevaate saamiseks süsteemis on analüüsitud detailselt kõige mobiilsemate Li-ioonide liikumist [X]. Joonised 11 ja 12 tutvustavad kahte tüüpilist liikumismehhanismi. Joonis 11 näitab võimalik, et kõige tüüpilisemat mehhanismi, kus esmalt Li-ioon läheneb glüümi kompleksi lõpule (A), kus ta koordineerib aniooni, sealjuures vähendades oma koordinatsiooni arvu etüülrühma hapnikega. See tekitab ajutise vakantsi, mida saab täita teise, poolheeliksi sees, samas suunas liikuva Li-iooniga (B), mille tagajärjel jäävad koordineerimata etüülrühma hapnikud ja glüümi molekuli ahelad relakseeruvad (Joonis 11 viimane kaader).



**Joonis 11**

Joonis 12 seevastu näitab haruldasemat ent põnevamat Li-iooni liikumist, kus kaks samas kompleksis olevat Li-iooni kogevad väikesi delokaliseerivaid liikumisi (vastavalt A ja B),

sealjuures vabastades koordinatsiooniks etüülrühma hapnikke. Käesolev võimaldab Li-ioonidel hüpata vabastatud hapnikule (C), mis omakorda võimaldab glüümi ahelatel relakseeruda, avades sealjuures poolheeliksi otsad (Joon 12 viimane kaader).



Joonis 12

## 5. Kokkuvõte

Siin tuleks tuua uuesti konsentreeritult välja kõik töö tähtsamad tulemused. Kui lugeja tutvub ainult töö sissejuhatuse ja kokkuvõttega, siis sissejuhatusest peaks ta mõistma töö eesmärkki ning olulisust, kokkuvõttest aga saab ta teada, kuidas püstitatud eesmärkide saavutamine õnnestus ning milliseid olulisi järeldusi või tulemusi saavutati.

Kokkuvõte ei sisalda uusi väiteid, mida eelnevas tekstis pole esitatud.

## 6. Tänuavaldused

See on soovituslik peatükk. Teadustöö juures on heaks tavaks tunnustada neid kolleege, rahastajaid või lähedasi, kelle abi oli oluline töö edukaks valmimiseks. Teadusartiklite puhul on rahastaja mainimine tihti isegi kohustuslik. Seega kui saite näiteks lõputöö kirjutamise ajal oma juhendaja Eesti Teadusfoni grandist stipendiumi, siis peaks ETFi tänama. Kui näiteks oma ema

või isa meeles peate, siis on neil selle üle tõenäoliselt väga hea meel. Abikaasa või elukaaslane võibolla andestavad teile paremini need pikad tunnid, mis te arvutis, laboris või raamatukogus veetsite.

**7. This is summary of my theses in English**

**8. Kasutatud kirjanduse loetelu**



**Lisad. Tabelid, joonised**