

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

Priit Priimägi

**Li-ioon aku tahke elektrolüüdi
polüetüleeni/polüetüleenoksiidi kopolümeeri (PE/PEO) ja
LiPF₆ molekulaardünaamiline (MD) modelleerimine**

Magistritöö

Juhendajad: Prof. Alvo Aabloo

teadur Heiki Kasemägi

Tartu 2012

SISUKORD

SISUKORD.....	2
1. SISSEJUHATUS.....	4
1.1 Taaslaetavad akud.....	4
1.2 Arvuti eksperimendid	5
1.3. Töö eesmärk	5
2. ÜLEVAADE	6
2.1. Polümeersed elektrolüüdid	6
2.1.1. Kuivad polümeersed elektrolüüdid.....	7
2.1.2. Geelpolümeer elektrolüüdid	7
2.1.3. Komposiitelektrolüüdid	8
2.2. Polüetüleenoksiid (PEO)	8
2.3. Polüetüleen (PE).....	10
3. METOODIKA.....	11
3.1. Molekulaardünaamika	11
3.2. Analüüsi meetodid.....	11
3.2.1. Radiaaljaotusfunktsioon ja koordinaatsiooni arv.....	11
3.2.2. Ruutkeskmise nihe.....	11
3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel	11
3.4 Simulatsioonidetailid	11
3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused	11
3.5. Jõuväli.....	11
3.5.1. Aatomite osalaengud.....	11
3.5.2. Sidemepotentsiaalid	11
3.5.3. Valentsnurgad	11
3.5.4. Dihedraalnurgad.....	11

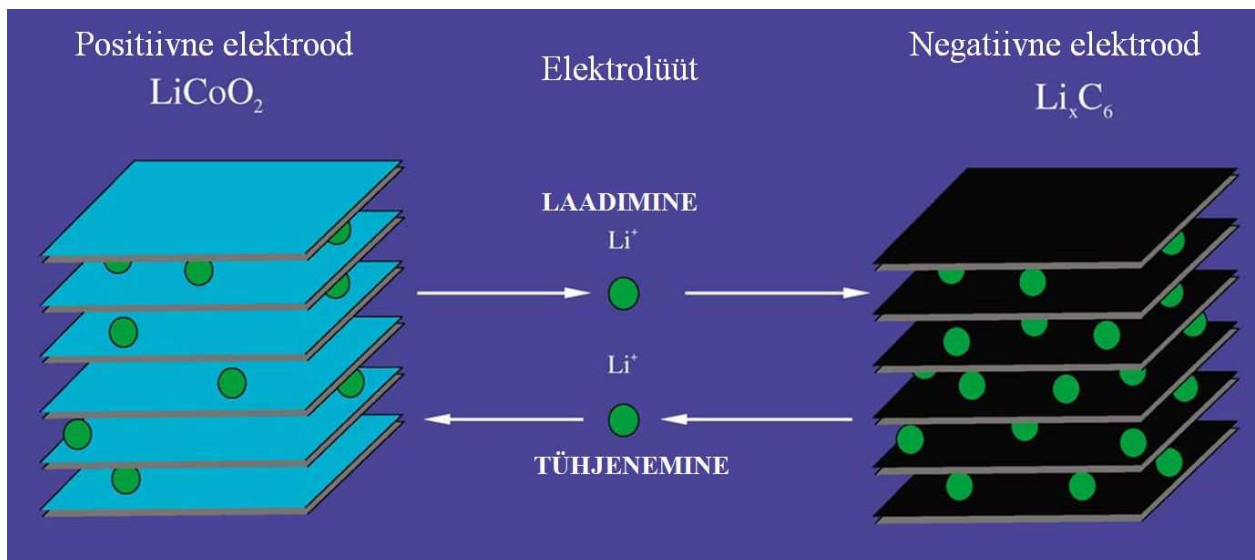
3.5.5. Van der Waalsi jõud ja elektrostaatika	11
4. TULEMUSED JA ANALÜÜS	12
4.1. Süsteemi genereerimine ja tasakaalustumine.	12
4.2. Aatomite liikuvus	12
4.3. Ioonide ja O_{PEO} liikuvused.....	12
4.4. Li^+ -iooni koordinatsioon anioonidega	12
4.6. Li^+ -ioonide mobiilsus	12
6. KOKKUVÕTE.....	12
7. KASUTATUD KIRJANDUS	12
8. SUMMARY	15

1. SISSEJUHATUS

1.1 Taaslaetavad akud

Energia on nüüdisaegses maailmas igapäevane vajadus. Meie heaolu sõltub suuresti kasutatava energia ohutusest, kättesaadavusest ja taskukohasest hinnast. Murekohaks energia transportimisel ja tarbimisel on aga selle säilitamine, mistõttu tehakse teadlaste poolt jõupingutusi, et saada suure energiatihedusega elemente (taaslaetavaid akusid, kütuseelemente ja superkondensaatoreid) [A,5]. Viimased kolmkümmend aastat on uuritud Li-soolasisaldavaid erinevate struktuuridega polümeerseid materiale, mis võiksid sobida akude elektrolüüdiks[A]. Selliseid akusi toodetakse tänapäeval nii väikesemõõtmelisi, mis on mõeldud kaasaskantavate telefonide, sülearvutite jne sedamete toitmiseks, kui ka suuremõõtmelisi toiteallikaid elektriautode jõuallikateks [2].

Li-ioon aku, nagu iga teinegi, koosneb anoodist katoodist ja neist eraldavast elektrolüüdist (joonis1). Li-ioon akude peamine erinevus võrreldes happeakudega on see, et neis kasutatakse tahkeid polümeerseid elektrolüüte, milles laengukandjateks on disotsieerunud liitiumsoolad. Tühjenemise käigus liiguvad Li-ioonid aku sees negatiivselt elektrodilt positiivsele ja laadimise käigus vastupidiselt positiivsele negatiivsele.



Joonis 1: Liitium-polümeeraku põhimõtteskeem.

Tänapäeval akude edasiarendamisel on kaks peamist väljakutset tarbiasõbralik hind ja ohutus. Olulisteks ülesanneteks lisaks eelnevale on ka suuremaioonjuhtivuse saavutamine toatemperatuuril ning ka materjalide keemilise ning mehaanilise stabiilsuse tagamine [T,1]. Paremate nimetatud omaduste saamiseks vajame fundamentaalseid teadmisi joonjuhtivate ainete struktuuride mõju kohta Li-ioonidele erinevatel temperatuuridel ja rõhkudel.

1.2 Arvuti eksperimendid

Tänu arvutiressurside tormakale juurdekasvule, on arvuti programmide ja simulatsioonide roll tehnoloogia- ning õppeprotsessides järjest enam levinud. Eksperimentaalsed laborikatsed on mingil määral piiratud, need on ideaalsed ohutute ja odavate uurimustööde jaoks [3]. Uute ainete väljatöötamine materialiteaduses on aga vastupidiselt ressursse ja aega nõudev teadustöö, mille juures aitavad meid arvuti eksperimendid [4]. Selliste arvutisimulatsioonide abil saame koguda fundamentaalseid teadmisi, mis aitavad meil paremini mõista ainetes toimuvat ja seletada ainete omadusi aatomite tasandil. See uus võimalus annab teoreetilist alust, selgitada vedelike käitumist ning elektronide ja ionide liikumist, mis ei ole meile veel tänapäevalgi täpselt teada [3].

Arvutis tehtavaid eksperimente saab lihtsasti korrata ja algandmeid näiteks koostisosade kontsentratsiooni, temperatuuri või rõhku muutes, arvutada analüüsiks laia valik süsteeme, mida teisiti oleks keerukas saada. On võimalik ka numbriliselt kontrollida, kas katseandmetel põhinev algne koostatud mudel on piisavalt täpne, selgitada eksperimendis ilmnunud omadusi ja näha ette uusi võimalikke efekte, mida saaks eksperimentaalselt kontrollida.

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

1.3. Töö eesmärk

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

2. ÜLEVAADE

2.1. Polümeersed elektrolüüdid

Polümeersed materjalid leiavad üha rohkem rakendust erinevates kaasaegsetes tehnoloogiates. Näiteks prootonjuhtivaid polümeere kasutatakse kütuseelementide membraanimaterjalidena ja ioonjuhtivaid polümeere kunstlihaste valmistamiseks. 1990-te aastate lõpust arendatakse Li ioon akusid, mille tahke elektrolüüt koosneb polümeeris lahustunud Li-sooladest[A]. Li-soola kasutamine laengukandjatena on tingitud sellest, et Li^+ -ioon on ülejäänud ionidega võrreldes mõõtmetelt väike ja laengutiheduselt vastavalt suur. Sestap on algus aegadest saadik teaduslikud uurimustööd keskendunud just Liitiumi põhiste akude elektroodide ja elektrolüüdi materjalide edasiarendamisele. Sobivalt valitud elektroodimaterjalidega on võimalik saavutada kõrge energiatihedus.

Esimestes sellist tüüpi tahketes elektrolüütides kasutati polümeeridena poolkristallilist polüetüleen (PE) ja polüetüleenoksiidi (PEO), kuna materjalid on amorfseid piirkonnad on heade ioonjuhtivate omadustega [A,S]. Lisaks tõestas hiljuti eksperimentaalselt Gadjourava oma uurimisrühmaga, et ka korrapärased kristallilised piirkonnad suurendavad polümeeris ioonide liikumist [A-artiklis viide[22]]. Kuid vaatamata heale keemilisele ja mehaanilisele stabiilsusele on polüetüleenoksiidil põhinevatel elektrolüütidel madal Li-ioonjuhtivus toatemperatuuril ($\sigma \geq 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$). Selleks võivad olla mitmed põhjused:

1. Liiga suur lokaalne kristallilisus
2. Ioonide liikuvuse sõltuvus polümeeri ahelate liikumisest
3. Ioonide klasterdumine

Kuna kõrgematel temperatuuridel (100 °C) on polümeerelektrolüütide ioonjuhtivus ligilähedane vedelikelektrolüütide ioonjuhtivusele ($\sigma \geq 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$), saaksime märkimisväärseid tulemusi, kui saavutaksime samas suurusjärgus ioonjuhtivuse toatemperatuuril [12,13]. Seetõttu on uuteks ideedeks kasutada polümeeride vahel ristahelaid, moodustades neist võrke või lisada elektrolüüti plastifikaatoreid ja nanoosakesi[12, bakast 9.viide]. Seega on välja töötatud väga palju erinevaid polümeeride ja soolade komplekse. Need süsteemid võib jagada kolme klassi, kus kõigil on oma tugevad ja nõrgad küljed.

2.1.1. Kuivad polümeersed elektrolüüdid

Kuivad tahked polümeersed elektrolüüdid ehk tavalised polümeeri ja soola kompleksid. Antud klassi tuntuimad esindajad on suure molekulaarse massiga polüetüleenoksiid (PEO) ja polüpropüleenoksiid (PPO) kompleksis erinevate Liitiumsooladega [A,T]. Uurimustöodes on enamasti käsitletud anioonidena ClO_4^- , BF_4^- ning PF_6^- . Viimast kasutatakse ka käesolevas töös. Eelnimetatud polümeeridega elektrolüütidel on kõrge mehaaniline stabiilsus, mis võimaldab neid painutada, rullida või voltida, et saada suurem kokkupuute pindala elektrodidega. Lisaks on tehtud suur samm ohutuse poole, kui kergestisüttivad ja võimalik ka, et lekkivad vedelikelektrolüüdid vahetatakse välja vähem toksiliste tahkete materjalide vastu[K].

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

2.1.2. Geelpolümeer elektrolüüdid

Üks enamlevinud viise, kuidas polümeerelektrolüütide hea joonjuhtivus (10^{-4} Scm^{-1}) tuua kõrgetelt temperatuuridelt toatemperatuuri lähedale on lisades polümeersesse materjali orgaanilisi lahusteid või vedelikplastifikaatoreid [A]. Kirjanduse põhjal võib öelda, et enamlevinud lisanditena kasutatakse dimetüülkarbonaati (DMC), dietüülkarbonaati (DEC), propüleenkarbonaati (PC) ja teisi sarnaseid aineid, millede sulamistemperatuur on alla nulli või selle lähedal [A,7]. Geelpolümeer-elektrolüüdid või plastifitseeritud polümeerelektrolüüdid on oma olekult vedeliku ja tahkise vahepealsed, omades seega nii tahkistele kui vedelikele iseloomulikke omadusi [6]. Selline duaalne iseloom muudab geelelektrolüüdid unikaalseks mistõttu antud materjalide edasiarendus on tähtsal kohal. Siiski on miinuseks antud tüüpi polümeeride madalam mehaaniline tugevus, mis takistab suuremõõtmeliste akude tootmist. Probleemi ärahoidmiseks või vähendamiseks, on võimalus lisada komponente, mis võiksid polümeeriahelate vahel moodustada ristsidemeid [A,8]. Kuna geelelektrolüüdid muudavad ka liitium elektrodide pinnad ebapüsivaks, on nende kasutamine taaslaetavates akudes piiratud [A].

2.1.3. Komposiitelektrolüüdid

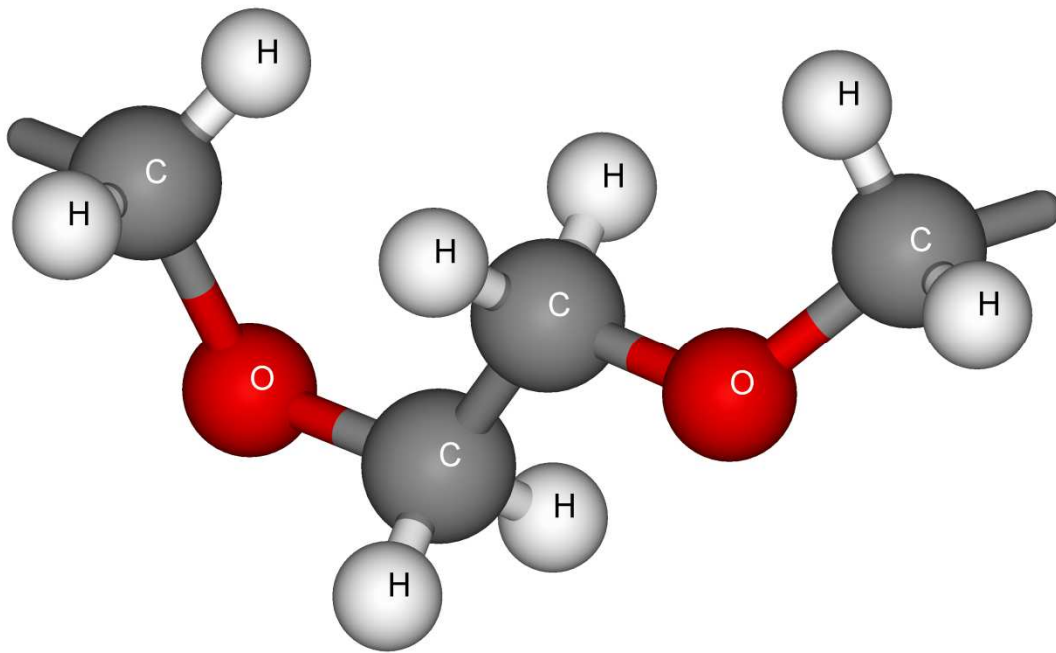
Komposiitelektrolüüdid on tahked polümeersed elektrolüüdid, milles on hajutatult nano- või mikro osakesed enamasti inertsest keraamilisest materjalist [A,9,13]. Lisatavad osakesed jagunevad kahte põhilisse kategooriasse: aktiivsed ja passiivsed. Kus aktiivsed komponendid nagu näiteks Li_2N ja LiAl_2O_3 osalevad Li-ioonide liikumisprotsessis, kuid mitteaktiivsed Al_2O_3 , SiO_2 ja MgO Li-ioonide transpordiprotsessi kaasatud ei ole [9]. Valik passiivsete ja aktiivsete nanoosakeste vahel on olulise määravusega. Võib lugeda mitmetest teaduslikest artiklitest, kuidas osakeste suurus, mass ja laeng muudavad elektrolüütide morfoloogilisi, elektrokeemilisi ja mehaanilisi omadusi, mis omakorda mõjutavad ioonjuhtivust [12].

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

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

2.2. Polüetüleenoksiid (PEO)

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



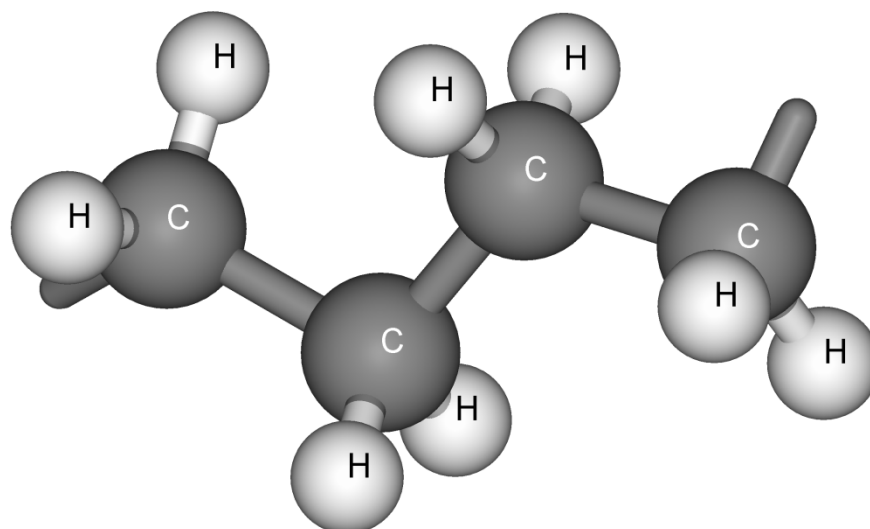
Joonis 2: Kaks järjestikust PEO monomeeri $-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)-$

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

Enamasti kasutatakse PEO ahelaid, mille pikkused jäävad 10...100 monomeeri vahemikku. Liikuvad PEO ahelad keerduvad ümber Li^+ -iooni, hoides neid eraldi anioonidest, lubades samas elektriväljal Li^+ -ioone edasi kanda. Selline käitumine tuleb Li^+ -ioonidest, mis moodustavad sidemeid ahela hapnikuaatomitega. Oluline on ka soola ja monomeeride suhe. Küllaltki kontsentreerituks vahekorraks võib pidada Li:EO suhet 1:8 ning lahjaks vahekorraks Li:EO suhet 1:31 [15,T].

2.3. Polüetüleen (PE)

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



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

3. METOODIKA

3.1. Molekulaardünaamika

3.2. Analüüsi meetodid

3.2.1. Radiaaljaotusfunktsioon ja koordineerimisparameetrid

3.2.2. Ruutkeskmine nihe

3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel

3.4 Simulatsioonidetailid

3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused

.

3.5. Jõuväli

3.5.1. Aatomite osalaengud

3.5.2. Sidemepotentsiaalid

3.5.3. Valentsnurgad

3.5.4. Dihedraalnurgad

3.5.5. Van der Waalsi jõud ja elektrostaatika

4. TULEMUSED JA ANALÜÜS

4.1. Süsteemi genereerimine ja tasakaalustumine.

4.2. Aatomite liikuvus

4.3. Ioonide ja O_{PEO} liikuvused

4.4. Li^+ -iooni koordinatsioon anioonidega

4.6. Li^+ -ioonide mobiilsus

6. KOKKUVÕTE

7. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] R. C. Agrawal and G. P. Pandey, "Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41** 223001 (2008).
- [2] Y. Liu, Y. Ono, T. Matsumura, A. Hirano, T. Ichikawa, N. Imanishi, and Y. Takeda, "All solid-state Li-ion batteries based on intercalation electrodes and poly (ethylene oxide)-LiX electrolytes," *Res Rep Fac Eng Mie Univ*, **30** 1-12 (2005).
- [3] O. Borodin and G. D. Smith, "Molecular Dynamics Simulations of Comb-Branched Poly(epoxide ether)-Based Polymer Electrolytes," *Macromolecules*, **40** 1252-1258 (2007).
- [4] X. Zhang, Z. Li, H. Yang, and C. C. Sun, "Molecular Dynamics Simulations on Crystallization of Polyethylene Copolymer with Precisely Controlled Branching," *Macromolecules*, **37** 7393-7400 (2004).
- [5] M. Grujicic, K. M. Chittajallu, G. Cao, and W. N. Roy, "An atomic level analysis of conductivity and strength in poly(ethylene oxide) sulfonic acid-based solid polymer electrolytes," *Materials Science and Engineering*, **B 117** 187–197 (2005).
- [6] C. Chen, P. Depa, V. G. Sakai, J. K. Maranas, J. W. Lynn, I. Peral, and J. R. D. Copley, "A comparison of united atom, explicit atom, and coarse-grained simulation models for

- poly (ethylene oxide)," *The Journal of Chemical Physics*, **124** 234901 (2006).
- [7] E. A. Zubova, N. K. Balabaev, and L. I. Manevitch, "Molecular mechanisms of the chain diffusion between crystalline and amorphous fraction in polyethylene," *Polymer*, **48** 1802-1813 (2007).
- [8] A. Manuel Stephan, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries," *European Polymer Journal*, **42** 0021-0042 (2006).
- [9] J. R. Wickham, S. S. York, and N. M. Rocher, "Lithium Environment in Dilute Poly(ethylene oxide)/Lithium Triflate Polymer Electrolyte," *J. Phys. Chem.*, **B 110** 4538-4541 (2006).
- [10] C. Xu, C. Ma, and M. Taya, "Electrolyte for Laminated Polymer Lithium Rechargeable Battery," *Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 692714 (2008).
- [11] V. V. Hoang, "Molecular Dynamics Simulation of Amorphous SiO₂ Nanoparticles," *J. Phys. Chem.*, **B 111** 12649-12656 (2007).
- [12] G. Yang, W. Hou, Z. Sun, and Q. Yan, "A novel inorganic–organic polymer electrolyte with a high conductivity: insertion of poly(ethylene) oxide into LiV₃O₈ in one step," *Journal of Materials Chemistry*, **15** 1369–1374 (2005).
- [13] L. J. A. Siqueira and M. C. C. Ribeiro, "Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide) / LiClO₄. I. Structural properties," *The Journal of Chemical Physics*, **122** 194911 (2005).
- [14] Y. Duan and J. W. Halley, "Mechanisms of lithium transport in amorphous polyethylene oxide," *The Journal of Chemical Physics*, **122** 054702 (2005).
- [15] L. T. Costa and M. C. C. Ribeiro, "Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. II. Dynamical properties," *The Journal of Chemical Physics*, **127** 164901 (2007).
- [16] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>.
- [17] <http://www.physic.ut.ee/materjalimaailm/Kirjed/Poluetuleen.htm>.
- [18] J. W. Halley and Y. Duan, "Role of atomic level simulation in development of batteries," *Journal of Power Sources*, **110** 383-388 (2002).
- [19] J. Karo, *The Role of Chide-Chains in Polymer Electrolytes for Batteries and Fuel Cells*, (Uppsala, Universitet, 2009).
- [20] D. Brandell, *Understanding Ionic Conductivity in Crystalline Polymer Electrolytes*,

(Uppsala, Universitet, 2005).

- [21] A. A. Askadskii, Computational Materials Science of Polymers, (Cambridge international science publishing 2003).
- [22] E. Soolo, J. Karo, H. Kasemägi, M. Kruusamaa, and A. Aabloo, "Application of the Monte Carlo method for creation of initial models of EAP molecules for Molecular Dynamics simulation," Proceedings of SPIE, **6168** 61682A-2 (2006).
- [23] W. Smith, M. Leslie, and T. R. Forester, *The DL POLY 2 User Manual*. Daresbury Laboratory, England, 2004.
- [24] <http://www.webelements.com>.
- [25] J. Pozuelo, F. Mendicuti, and E. Enrique, "Conformation and mobility of polyethylene and trans-polyacetylene chains confined in α -cyclodextrins channels," *Polymer*, **43** 523-531 (2002).
- [26] S. Neyertz, D. Brown, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of crystalline poly(ethylene oxide)," *J. Chem. Phys.*, **101** 10064 (1994).
- [27] O. Borodin, G. D. Smith, and R. L. Jaffe, "Ab Initio Quantum Chemistry and Molecular Dynamics Simulations Studies of LiPF₆/Poly(ethylene oxide) Interactions," *Journal of Computational Chemistry*, **22** 641-654 (2001).
- [28] S. Neyertz, Computer Simulation of PEO-Based Polymer Electrolytes, (Uppsala University 1995).
- [29] http://en.wikipedia.org/wiki/Conformational_isomerism.
- [30] A. Hektor, M. K. Klintonberg, A. Aabloo, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of the effect of a side chain on the dynamics of the amorphous LiPF₆-PEO system," *J. Mater. Chem*, **13** 214-218 (2003).
- [31] G. D. Smith, R. L. Jaffe, and H. Partridge, "Quantum Chemistry Study of the Interactions of Li⁺, Cl⁻, and I⁻ Ions with Model Ethers," *J. Phys. Chem.*, **101** 1705-1715 (1997).
- [32] [http://msds.chem.ox.ac.uk/PO/poly\(ethylene_oxide\).html](http://msds.chem.ox.ac.uk/PO/poly(ethylene_oxide).html).
- [33] H. Yang, G. V. Zhuang, and P. N. Ross, "Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆," *Journal of Power Sources*, **161** 573-579 (2006).
- [34] Z. Tao and P. T. Cummings, "Molecular dynamics simulation of inorganic ions in PEO

- aqueous solution," *Molecular Simulation*, **33** 1255-1260 (2007).
- [35] P. G. Bruce, "Energy materials," *Solid State Sciences*, **7** 1456-1463 (2005).
- [36] G. Srinivas, W. C. Swope, and J. W. Pitera, "Interfacial Fluctuations of Block Copolymers: A Coarse-Grain Molecular Dynamics Simulation Study," *J. Phys. Chem.*, **B111** 13734-13742 (2007).
- [37] L. A. Guilherme, R. S. Borges, E. Mara, S. Moraes, G. G. Silva, M. A. Pimenta, A. Marletta, and R. A. Silva, "Ionic conductivity in polyethylene-b-poly(ethylene oxide)/lithium perchlorate solid polymer electrolytes," *Electrochimica Acta*, **53** 1503-1511 (2007).

8. SUMMARY