

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 |
| 1.3. 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 koordinatsiooniarv..... | 11 |
| 3.2.2. Ruutkeskmise nihe..... | 12 |
| 3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel | 13 |
| 3.4 Simulatsioonidetailid | 15 |
| 3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused | 15 |
| 3.5. Jõuväli..... | 17 |
| 3.5.1. Aatomite osalaengud..... | 17 |
| 3.5.2. Sidemepotentsiaalid | 17 |
| 3.5.3. Valentsnurgad | 18 |
| 3.5.4. Dihedraalnurgad..... | 19 |
| 3.5.5. Van der Waalsi jõud ja elektrostaatika | 20 |

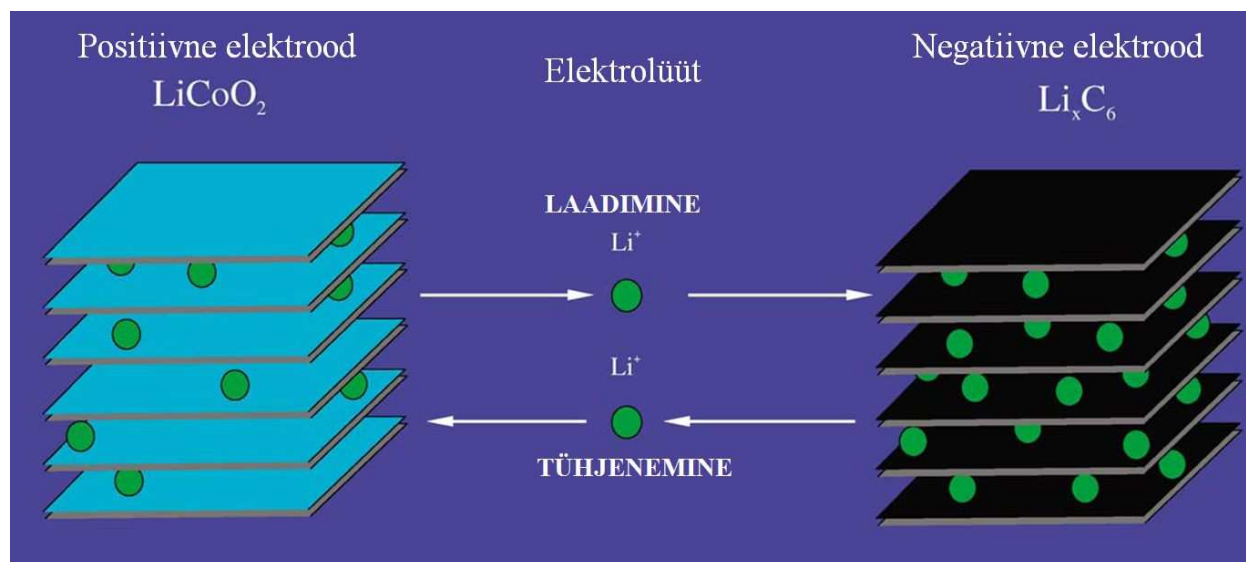
| | |
|--|----|
| 4. TULEMUSED JA ANALÜÜS | 22 |
| 4.1. Süsteemi genereerimine ja tasakaalustumine | 22 |
| 4.2. Aatomite liikuvus | 22 |
| 4.3. Ioonide ja O _{PEO} liikuvused..... | 22 |
| 4.4. Li ⁺ -iooni koordinatsioon anioonidega | 22 |
| 4.6. Li ⁺ -ioonide mobiilsus | 22 |
| 6. KOKKUVÕTE..... | 23 |
| 7. KASUTATUD KIRJANDUS | 23 |
| 8. SUMMARY | 26 |

1. SISSEJUHATUS

1.1 Taaslaetavad akud

Energia on nüüdisaegses maailmas igapäevane vajadus. Meie heaolu sõltub suuresti sellest, kas kasutatav energia on ohutu, kättesaadav ja taskukohane. Murekohaks energia transportimisel ja tarbimisel on aga selle säilitamine, mistõttu tehakse teadlaste poolt suuri 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 välisetoiteallika abil vastupidiselt positiivselt negatiivsele.



Joonis 1: Liitium-polümeeraku põhimõtteskeem.

Tänapäeval võib lugeda akude edasiarendamisel peamisteks väljakutseteks tarbiasõbraliku hinna ja ohutuse. 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 ühest polümeersest materjalist, modelleerida seda ning uurida materjali ioonjuhtivaid 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:

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

Kuna kõrgematel temperatuuridel (100 °C) on polümeerelektrolüütide ioonjuhtivus ligilähedane vedelikelektrolüütide ioonjuhtivusele ($\sigma \geq 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$), saaksime märkimisväärseid tulemusi, kui saavutaksime samas suurusjärgus ioonjuhtivuse toatemperatuuril [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 dualne 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

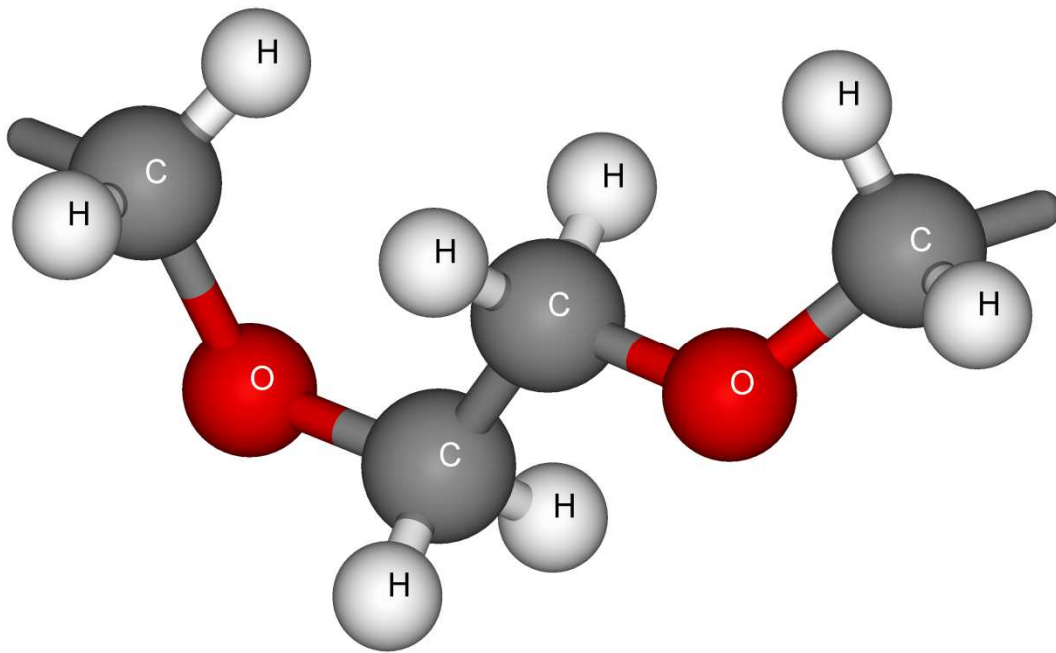
Komposiitelektrolüüdid on tahked polümeersed elektrolüüdid, milles on hajutatult nano- või mikro osakesed enamasti inertsest keraamilisest materjalist [A,9,13]. Lisatavad osakesed jagunevad kahte põhilisse kategooriasse: aktiivsed ja passiivsed. Kus aktiivsed komponendid nagu näiteks Li_2N ja LiAl_2O_3 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].



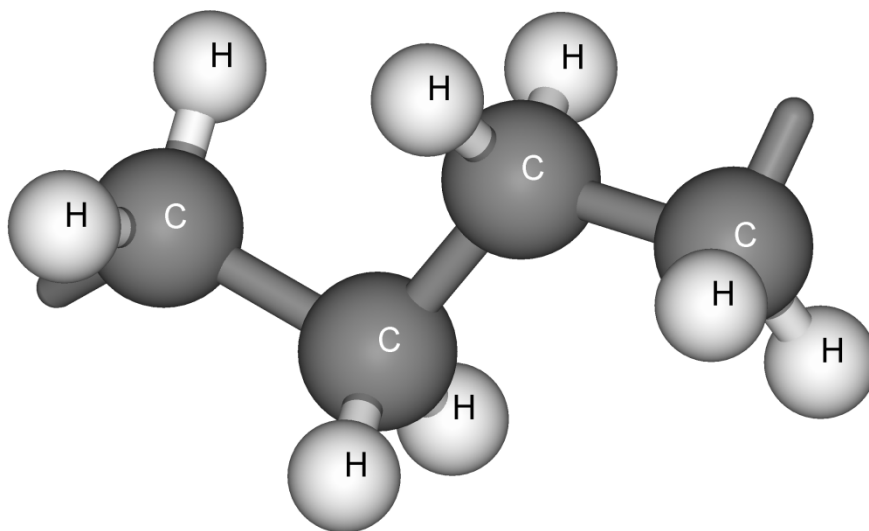
Joonis 2: Kaks järjestikust PEO monomeeri $-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)-$

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



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

3. METOODIKA

3.1. Molekulaardünaamika

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

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

Et atomaarsel tasemel modelleerides mõõta materjali makroskoopilisi omadusi, on üheks võimaluseks virtuaalselt suurendada uuritava aine kogust. Selleks kasutatakse nii-nimetatud perioodilisi ääritingimusi, mille korral simuleeritav ühik propageeritakse vastavalt sümmeetriareeglitele erinevates suundades. Käesolevas töös kasutatakse risttahuka ääritingimusi. Perioodiliste ääritingimuste korral tähendab osakeste väljumisel simulatsioonirakust ühelt tahult nende sisenemist uuesti simulatsiooniraku vastastahult.

3.2. Analüüsi meetodid

3.2.1. Radiaaljaotusfunktsioon ja koordinatsiooniarv

Molekulaardünaamilisest simulatsioonist saadud osakeste trajektoorist arvutatakse radiaaljaotusfunktsioon (RDF) ja koordinatsiooniarv (CN). RDF (Radial Ristribution Function) on paarikorrelatsioonifunktsioon, mis kirjeldab, aatomite paiknemist üksteise ümber (avaldis 1).

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

$n(r)$ on aatomite keskmine arv sfäärilises kihis paksusega dr kaugusel r , ρ on aatomite keskmine tihedus. RDF väärtus väikestel kaugustel (aatomite raadiuste summa) on null. RDF esimese ja tõenäoliselt kõige suurema piigi asukoht annab koordineeritud aatomite vahelise kauguse. Mida kitsam on RDF maksimumi poollaius, seda vähem kaugused vastavate aatomite vahel fluktueeruvad [baka19].

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

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

3.2.2. Ruutkeskmine nihe

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

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

N - osakeste arv; $(r_i(t) - r_i(0))$ - vektor ehk teepikkus, mida üht tüüpi aatom i või aatomite grupp on liikunud ajaintervalli t jooksul. MSD on ajas lineaarselt kasvav. MSD lineaarse osa tõus on seotud osakeste difusioonikoefitsiendiga D [baka19]. Kolmemõõtmelise süsteemi korral on difusioonikoefitsient arvutav järgmiselt [baka20,17].

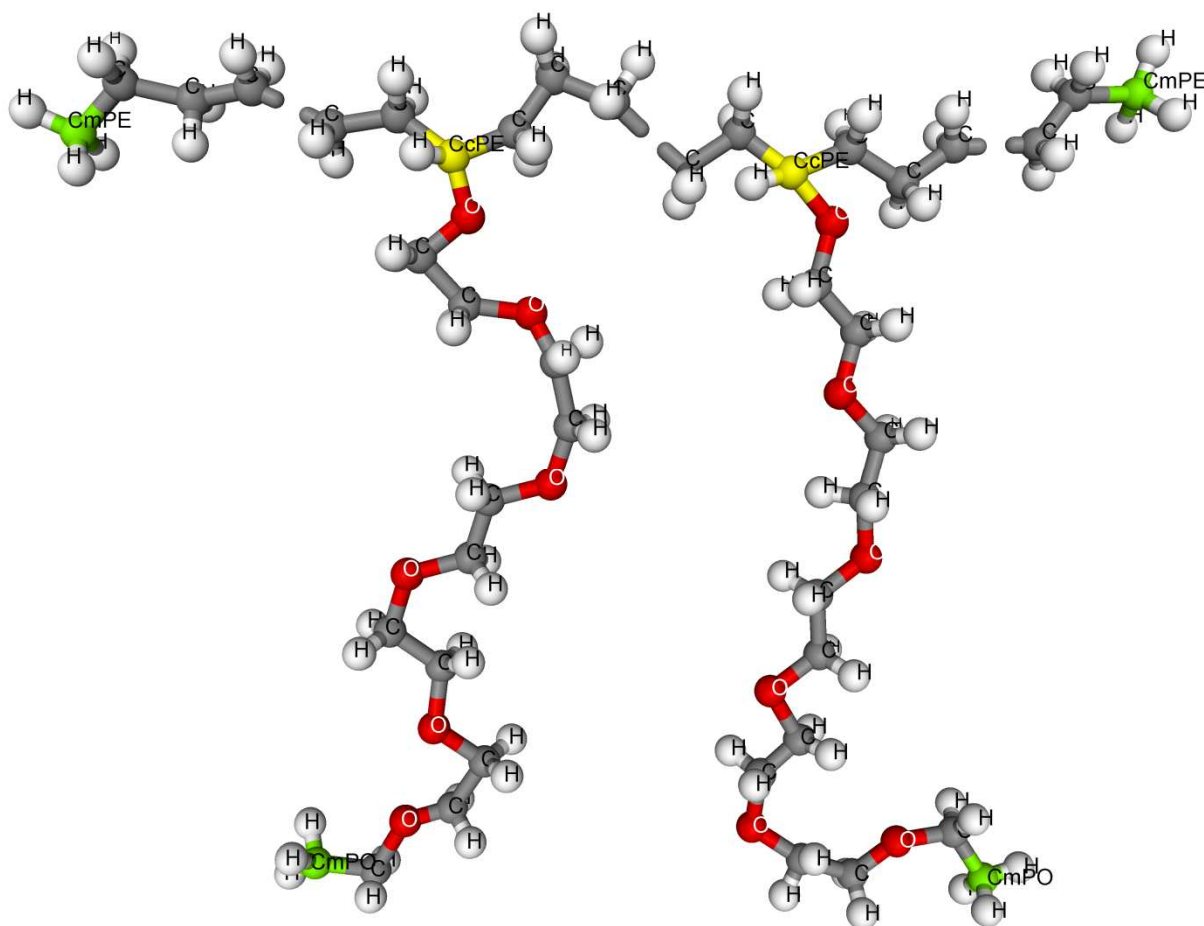
$$\frac{d}{dt}(MSD(t)) = 6D \quad (4)$$

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

3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel

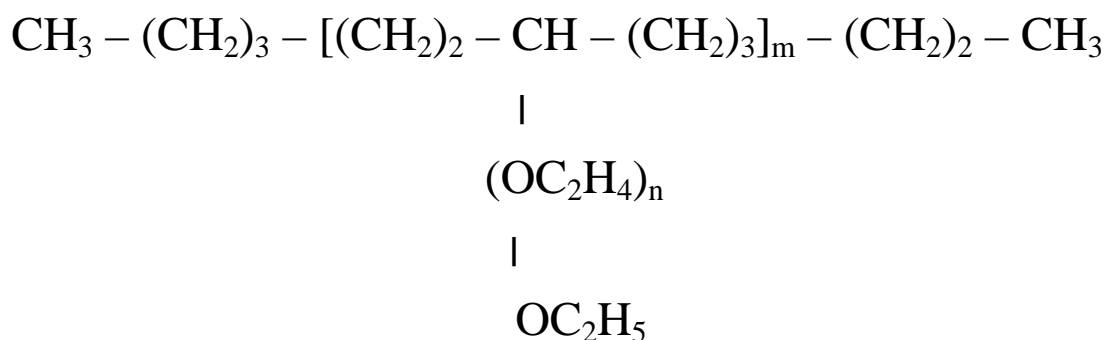
Käesolevas töös uurime täpsemalt hetero- ehk kopolümeerist koosneva elektrolüüdi ioonjuhtivaid omadusi. Kopolümeer on mitmest erinevast monomeerist koosnev polümeer, mis oma ülesehituselt jagunevad nelja põhiklassi: regulaarselt vahelduvad erinevad monomeerid; juhusliku paigutusega erinevatest monomeeridest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

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



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

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



Joonis 5: Polümeeri struktuurivalem.

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

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

Tabel 1: Modelleeritud süsteemide parameetrid.

3.4 Simulatsioonidetailid

3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused

Süsteemi koostamiseks genereeriti peaahele koos kõrvalahelatega Monte Carlo meetodil programmiga *mcgen* (joonis 6) [baka 22]. Seejärel paigutati genereeritud algmudel $60\text{\AA} \times 60\text{\AA} \times 60\text{\AA}$ suurusesse simulatsiooniboksi (joonis 7), mille omadusi kirjeldati peatükis 3.1. Lõpuks lisati simulatsiooniboksi juhuslikult valitud ruumpunktidesse Li^+ -ioonid ja PF_6^- -ioonid.

Joonis 6: peaaheletega süsteem peale ahelate genereerimist ja soolade lisamist.

MD simulatsioonid teostati programmiga *DL_POLY 2* [baka 23]. Iga süsteemi simulatsioon sisaldas 4 etappi, millest esimesel kahel etapil hoiti Li^+ -ioonid ja PF_6^- -ioonid algses asukohas. Selliselt soolade kinni hoidmine simulatsiooni algfaasis laseb polümeeri ahelatel liikuda ionide vahele ja leida seal energeetiliselt sobivam asend. Simulatsiooni esimeses etapis kasutati NVT-ansamblit, mille korral osakeste arv N , ruumala V ja temperatuur T hoiti

konstantsena. Antud ansambliga simulatsioon kestis 2 nanosekundit 1 femptosekundilise ajasammuga temperatuuril 293 K ja rõhul 1 atm. Termostaadi ajakonstant oli 0.1 ps. Järgmiseks simulatsioonisammuks asendati NVT-ansambel NPT-ansambliga, mille korral lasti süsteemi ruumala lahti, kuid hoiti konstantsena osakeste arvu N , rõhku P ja temperatuuri T . Termostaadi ajakonstant oli 0.1 ps ja barostaadil vastavalt 0.3 ps. Temperatuuril 293 K ja rõhul 1 atm toimus simulatsioon 20 ns jooksul ajasammuga 1 femptosekund. Simulatsiooni kolmas ja neljas etapp on identsed esimese ja teise etapiga, kuid erinevad selle vahega et nüüd lasti ioonidel süsteemis vabalt liikuda.

Joonis 7: Lühikeste peaaahelatega süsteem perioodilises simulatsioonirakus.

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

| tüüp | Sideme | Jõukonstant /kcal mol ⁻¹ | K | Pikkus r ₀ /Å | Viide |
|--------------------------------------|--------|--|---|-----------------------------|-------|
| C _{PE} -C _{xPE} | | 620.0 | | 1.526 | [7] |
| C _{xPE} -H _{xPE} | | 680.0 | | 1.09 | [7] |
| C _{cPE} -O _{PEO} | | 500.0 | | 1.43 | [28] |
| C _{PEO} -C _{yPEO} | | 505.0 | | 1.54 | [28] |
| C _{PEO} -O _{PEO} | | 500.0 | | 1.43 | [28] |
| C _{yPEO} -H _{yPEO} | | 510.0 | | 1.09 | [28] |
| P-F | | 400.0 | | 1.635 | [27] |

Tabel 3: Keemiliste sidemete potentsiaaliparameetrid.

3.5.3. Valentsnurgad

Valentsnurga energiat kirjeldab harmooniline potentsiaal [baka 23].

$$V_{nurk}(\theta) = \frac{K}{2}(\theta - \theta_0)^2 \quad (7)$$

K – jõukonstant (kcal mol⁻¹); θ - valentsnurk (rad); θ_0 – tasakaaluolekule vastav nurk (rad).

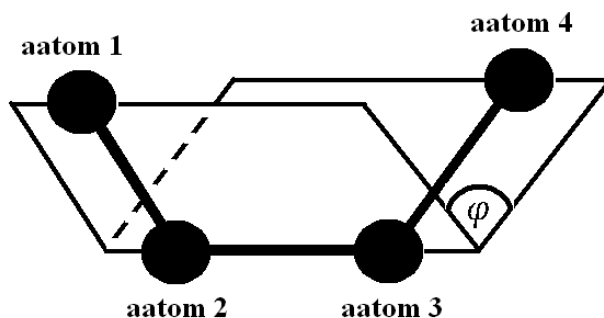
Töös kasutatud jõukonstandid ja tasakaaluolekule vastavad nurgad on summeeritud (tabelis4).

| Nurga tüüp | Jõukonstant K /kcal mol ⁻¹ rad ⁻² | Nurk θ_0 /° | Viide |
|---|--|-----------------------|-------|
| C _{PE} -C _{PE} -C _{xPE} | 80.0 | 109.50 | [7] |
| H _{PE} -C _{PE} -H _{PE} | 70.0 | 109.50 | [7] |
| H _{PE} -C _{PE} -C _{xPE} | 100.0 | 109.50 | [7] |
| H _{cPE} -C _{cPE} -C _{PE} | 100.0 | 109.50 | [7] |
| C _{PE} -C _{cPE} -C _{PE} | 80.0 | 109.50 | [7] |
| H _{mPE} -C _{mPE} -H _{mPE} | 70.0 | 109.50 | [7] |
| H _{mPE} -C _{mPE} -C _{PE} | 100.0 | 109.50 | [7] |
| C _{cPE} -O _{PEO} -C _{PEO} | 219.0 | 112.00 | [26] |
| O _{PEO} -C _{cPE} -H _{cPE} | 98.0 | 109.45 | [28] |
| O _{PEO} -C _{cPE} -C _{PE} | 152.9 | 110.00 | [26] |
| O _{PEO} -C _{PEO} -C _{yPEO} | 152.9 | 110.00 | [26] |
| C _{PEO} -O _{PEO} -C _{PEO} | 219.1 | 112.00 | [26] |
| O _{PEO} -C _{PEO} -H _{PEO} | 98.0 | 109.45 | [28] |
| H _{yPEO} -C _{yPEO} -O _{PEO} -H _{yPEO} | 83.1 | 109.45 | [28] |
| H _{PEO} -C _{PEO} -C _{yPEO} | 93.0 | 109.45 | [28] |
| H _{mPEO} -C _{mPEO} -C _{PEO} | 93.0 | 109.45 | [28] |
| F-P-F | 200.0 | 90.00 | [27] |

Tabel 4: Valentsnurdade potentsiaaliparameetrid.

3.5.4. Dihedraalnurgad

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



Joonis 8: 4 aatomite vaheline dihedraalnurk φ .

Käesolevas töös kirjeldab torsioonenergiast tulenevaid interaktsioone järgmised avaldised:

$$V_{dih}(\varphi) = K_1 + K_2 \cos(\varphi) + K_3 \sin(\varphi) + K_4 \cos(2\varphi) + K_5 \sin(2\varphi) + K_6 \cos(3\varphi) + K_7 \sin(3\varphi) \quad (8)$$

$$V_{dih}(\varphi) = \sum_{n=1}^7 K_n (-1)^n \cos^n \varphi \quad (9)$$

$$V_{dih}(\varphi) = 0.156 [1 + \cos(3\varphi)] \quad (10)$$

K – jõukonstant ($kcal\ mol^{-1}$); φ - valentsnurk (rad).

Valemite (8, 9) järgi arvutatud dihedraalnurkade potentsiaali parameetrid on tabelis 5. Kõigi teiste dihedraalnurkade potentsiaalsed nurgad arvutatakse avaldise 10 järgi [baka 23].

| Dihedraalnurga tüübid | Avaldis | K_1 K_2 | K_3 K_4 | K_5 K_6 | K_7 | Viide |
|------------------------------------|---------|----------------------|-----------------------|------------------------|----------|-------|
| $C_{PE}-C_{PE}-C_{GPE}-O_{PEO}$ | 8 | 2.565636 0.911991 | 0.205438 -0.112785 | -1.009894 1.100081 | 0.358764 | [30] |
| $C_{PE}-C_{GPE}-O_{PEO}-C_{PEO}$ | 9 | 1.238295 1.340394 | 1.497879 -3.684750 | -0.161957 -1.090618 | 0.852339 | [26] |
| $C_{GPE}-O_{PEO}-C_{PEO}-C_{PEO}$ | 9 | 1.238295 1.340394 | 1.497879 -3.684750 | -0.161957 -1.090618 | 0.852339 | [26] |
| $C_{PEO}-C_{PEO}-O_{PEO}-C_{PEO}$ | 9 | 1.238295 1.340394 | 1.497879 -3.684750 | -0.161957 -1.090618 | 0.852339 | [26] |
| $O_{PEO}-C_{PEO}-C_{PEO}-O_{PEO}$ | 9 | 0.528204 3.629221 | 4.261889 -7.753174 | -3.312786 -0.284378 | 2.943021 | [26] |
| $C_{PEO}-O_{PEO}-C_{PEO}-C_{mPEO}$ | 9 | 1.238295 1.340394 | 1.497879 -3.684750 | -0.161957 -1.090618 | 0.852339 | [26] |

Tabel 5: Dihedraalnurkade potentsiaaliparameetrid.

3.5.5. Van der Waalsi jõud ja elektrostaatika

Van der Waalsi ja elektrostaatilised vastasmõju potentsiaalne energia arvutatakse aatomite vahel, mis pole omavahel seotud ei keemilise, valentsnurga ega dihedraalsidemega. Töös arvutatakse van der Waalsi potentsiaalid järgmiste avaldiste järgi [baka 23].

$$V_{VdW}(r) = K_1 \exp\left(-\frac{r}{K_2}\right) - \frac{K_3}{r^6} \quad (11)$$

$$V_{VdW}(r) = \frac{K_4}{r^{12}} - \frac{K_5}{r^6} \quad (12)$$

$$V_{VdW}(r) = K_6 \exp\left(-\frac{r}{K_7}\right) - \frac{K_8}{r^6} - \frac{K_9}{r^4} \quad (13)$$

$$V_{VdW}(r) = \frac{6498.0}{r^{12}} - \frac{100.0}{r^4} \quad (14)$$

K_i – jõukonstandid, mis on summeeritud tabelites 6-8; r – aatomite vaheline kaugus (Å).

Elektrostaatilise vastasmõju potentsiaalne energia avaldub:

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

q_i - interaktsioonis osalevate aatomite osalaengud, r – kahe aatomi vahemaa, ϵ_0 – absoluutne dielektriline läbitavus $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$.

Liitiumi ja fluoori vahelist Van der Waalsi potentsiaali arvutatakse avaldise (14) alusel.

| Aatom | Aatom | $K_4 /$ $kcal \text{ mol}^{-1} \text{ \AA}^{12}$ | $K_5 /$ $kcal \text{ mol}^{-1} \text{ \AA}^6$ | Viide |
|------------------|-------------------|---|--|-------|
| C _{xPE} | C _{xPE} | 1043080.2 | 675.6 | [7] |
| C _{xPE} | H _{xPE} | 97171.5 | 126.9 | [7] |
| C _{xPE} | C _{yPEO} | 1079430.3 | 680.3 | [26] |
| C _{xPE} | H _{yPEO} | 123783.6 | 185.4 | [26] |
| C _{xPE} | O _{PEO} | 449796.1 | 380.3 | [26] |
| H _{xPE} | H _{xPE} | 7516.1 | 21.7 | [7] |
| H _{xPE} | C _{yPEO} | 91628.8 | 121.9 | [26] |
| H _{xPE} | O _{PEO} | 38181.5 | 68.2 | [26] |
| H _{xPE} | H _{yPEO} | 10507.5 | 33.2 | [26] |

Tabel 7: Potentsiaaliparameetrid avaldise (12) jaoks.

| Aatom | Aatom | $K_1 /$ $kcal\ mol^{-1}$ | $K_2 /$ \AA | $K_3 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^6$ | Viide |
|------------|------------|-----------------------------|-------------------------|---|-------|
| C_{xPE} | Li | 31574.0 | 0.15362 | 24.4 | [27] |
| C_{xPE} | P | 858371.4 | 0.21670 | 1150.2 | [27] |
| C_{xPE} | F | 164064.4 | 0.23295 | 212.2 | [27] |
| H_{xPE} | Li | 31463.3 | 0.15103 | 4.3 | [27] |
| H_{xPE} | P | 512948.5 | 0.19564 | 204.0 | [27] |
| H_{xPE} | F | 78494.7 | 0.20266 | 37.6 | [27] |
| C_{PEO} | C_{yPEO} | 31615.1 | 0.30251 | 647.8 | [26] |
| C_{yPEO} | O_{PEO} | 42931.6 | 0.2755 | 352.8 | [26] |
| C_{yPEO} | H_{yPEO} | 15046.7 | 0.27151 | 181.5 | [26] |
| C_{yPEO} | P | 45094.0 | 0.26681 | 1227.0 | [27] |
| C_{yPEO} | F | 45094.0 | 0.26681 | 101.0 | [27] |
| H_{yPEO} | P | 18965.0 | 0.24254 | 253.0 | [27] |
| H_{yPEO} | F | 12300.0 | 0.24137 | 45.0 | [27] |
| O_{PEO} | H_{yPEO} | 20432.6 | 0.2445 | 98.8 | [26] |
| H_{PEO} | H_{yPEO} | 7161.2 | 0.2405 | 50.8 | [26] |
| O_{PEO} | P | 101480.0 | 0.23641 | 967.0 | [27] |
| O_{PEO} | F | 101480.0 | 0.23641 | 206.0 | [27] |
| C_{mPEO} | C_{mPEO} | 31615.1 | 0.30251 | 647.8 | [26] |
| O_{PEO} | O_{PEO} | 58298.9 | 0.24849 | 192.1 | [26] |
| H_{mPEO} | H_{mPEO} | 7161.2 | 0.2405 | 50.8 | [26] |

Tabel 6: Potentsiaaliparameetrid avaldise (11) jaoks.

| Aatom | Aatom | $K_6 /$ $kcal\ mol^{-1}$ | $K_7 /$ \AA | $K_8 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^6$ | $K_9 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^4$ | Viide |
|------------|-------|-----------------------------|-------------------------|---|---|-------|
| C_{yPEO} | Li | 8140.0 | 0.37994 | 0 | 473.2 | [31] |
| H_{yPEO} | Li | 13139.0 | 0.22852 | 0 | 94.1 | [31] |
| O_{PEO} | Li | 191106.0 | 0.1751 | 0 | 76.9 | [31] |
| Li | Li | 44195.0 | 0.13742 | 0 | 9.4 | [31] |
| Li | P | 2964.0 | 0.48781 | 0 | 270.0 | [27] |
| P | P | 5000000.0 | 0.2 | 2350.0 | 600.0 | [27] |
| P | F | 2014881.0 | 0.2324 | 500.0 | 195.0 | [27] |
| F | F | 135782.0 | 0.21997 | 80.0 | 31.0 | [27] |

Tabel 8: Potentsiaaliparameetrid avaldise (13) jaoks.

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-polyacethylene 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