

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

Priit Priimägi

**Polüetüleen/polüetüleenoksiid kopolümeeri (PE/PEO) ja
LiPF₆ tahke elektrolüüdi molekulaardünaamiline (MD)
modelleerimine**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: PhD Alvo Aabloo

PhD Heiki Kasemägi

Tartu 2009

SISUKORD

SISUKORD.....	2
1. SISSEJUHATUS.....	3
1.1 Arvutiekspirimendid	3
1.2 Tahked polümeersed elektrolüüdid	3
1.3 Töö eesmärk	4
3. METOODIKA.....	7
3.1 Polüetüleenoksiid (PEO)	7
3.2 Uuritava süsteemi kirjeldus	8
3.3 Simulatsioonide parameetrid	11
3.3.1 Programmid ja simulatsiooni tingimused	11
3.3.2 Aatomite sidemed ja nurgad	13
3.3.3 Dihedraalnurgad.....	14
3.3.4 Van der Waalsi jõud.....	15
4. TULEMUSTE ANALÜÜS	17
4.1 Süsteemi tihedus.....	17
4.2 Koordinatsioon	18
4.3 Li ⁺ koordinatsioonide statistika.....	20
4.4 MSD	23
6. KOKKUVÕTE.....	25
8. SUMMARY	29

1. SISSEJUHATUS

1.1 Arvutiekspirimendid

Uute materjalide väljatöötamine, edasiarendamine ning uurimine baseerudes materjaliteaduslikul eksperimendil on aja- ja ressursikulukas. Materjalide modelleerimine arvutil on täiendavaks meetodiks, mis võimaldab ennustada „teoreetiliste” ideede rakendatavust ja mõju, aeg ajalt ka ennustada materjalide omadusi, kuid väga tihti aitab see seletada omadusi, sest laboratoorsed eksperimendid on kallid ja sageli liiga keerulised võrreldes saadava eeliseaga. Tänu tormakale arvutusressursside juurdekasvule on avanenud uued paremad võimalused, et tunda õppida uuritavate materjalide atomaarset ja elektroonset struktuuri [1], [2]. Arvutisimulatsioonide abil saame numbriliselt kontrollida, kas katseandmetel põhinev mudel on piisavalt täpne, selgitada eksperimendis ilmnenu omadusi ja näha ette uusi võimalikke efekte, mida saaks eksperimentaalselt kontrollida.

Üheks materjalide uurimise meetodiks on molekulaardünaamiline (MD) simulatsioon. MD abil on võimalik uurida materjali mikroskoopilis-dünaamilisi omadusi [3]. MD on üks viis arvutil simuleerimiseks, mis kasutab klassikalisi Newtoni seadusi, aatomite ja molekulide vaheliste jõudude arvutamiseks, mis omakorda määravad ära nende kiirenduse, millede integreerimisel saadakse järgmisel ajahetkel uued asukohad [2], [4]. MD võimaldab simuleerida kergesti mahukaid süsteeme, mis sisaldavad rohkem kui 10^3 aatomit, mõnel juhtumil isegi kuni 10^6 aatomit, kus ajaskaala on vastavalt sada kuni paar nanosekundit [4].

Arvutisimulatsioonides kasutatavad materjalimudeleid, on alati lihtsustatud ja keskendatud valitud efektide uurimisele, mistõttu simulatsioonide tulemuste täpsus sõltub algandmete ja mudeli kasutatavate algvõrrandite täpsusest. Täpsust mõjutab ka mudelis kaasatud välismõjurid nagu väline elektri- ja magnetväli, temperatuur, rõhk, jne. millest sõltub suuresti mudel-süsteemi käitumise realistlikus.

1.2 Tahked polümeersed elektrolüüdid

Üheks energia valdkonna probleemseks kohaks on selle salvestamine. Järjest rohkem energiat soovitakse mahutada järjest väiksemasse ruumalasse, mistõttu peale ruumala suurendamise, ei paista vedelik elektrolüütidel põhinevatel akudel, enam erilist arenguruumi. Vedelik elektrolüüdiga energiaallika puuduseks on ka töötemperatuuri piiratud vahemikk, elektrodide korrosioon ja probleemid hermeetilisusega [5]. Antud probleemide vähendamiseks või elimineerimiseks on sool vedelikelektrolüüdid asendada sobivate tahkete ioonjuhtivate ma-

terjalidega. Enamik uurimuslikke jõupingutusi tehakse käesoleval ajal selliste materjalide väljatöötamiseks, mida oleks võimalik kasutada taaslaetavates akudes. 1990 - te lõpust arendatakse akusid, mille elektrolüüt koosneb polümeeris lahustunud Li-sooladest [5]. Sellisteks poolkristalseteks/poolamorfseteks polümeerideks, milles esineb aheldifusioon nii kristallilises kui ka amorfses faasis on näiteks polüetüleen, polüetüleenoksiid jne. [6]. Liitiumsoola kasutamine laengukandjate rollina on tingitud sellest, et Li on metallidega võrreldes väga kerge. Sobivalt valitud elektrodide materjaliga on võimalik saavutada väga kõrge energiatihedus. Sellistel tahketel polümeersetel elektrolüütidel põhinevate lahenduste ioonjuhtivus $\sigma \geq 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ toatemperatuuril on ligilähedale vedelikelektrolüütide ioonjuhtivusele [7]. Seda tüüpi elektrolüüdid on kõrgema keemilise stabiilsusega ning laiema töötemperatuuripiirkonnaga. Eelisteks võib välja tuua ka kõrge mehaanilise tugevuse, mistõttu suuremõõtmeliste polümeersete elektrolüütide tootmine võiks olla reaalne. Tänapäeval arendatakse eelnimetatud omadustega õhukesi elektrolüüt kilesid, mida oleks võimalik painutada, rullida või voltida, et tõsta kokkupuutepindala elektrodidega. Just sellistel tehnoloogiatel põhinevaid taaslaetavaid akusid toodetakse suures mahus ja kasutatakse laialdaselt mobiiltelefonides, sülearvutites ning muudes taaslaetavat energiaallikat vajavates (elektroonika) seadmetes. Energiatiheduse parandamisel võiksid need akud olla energiaallikaks elektriautodel.

1.3 Töö eesmärk

Tahkete elektrolüütide parema ioonjuhtivuse ja suurema mehaanilise tugevuse tagamine on tänapäeva teaduse pärusmaa. Selliste materjalide edasiarendus ja täiendus on järjest enam arvutitel põhinev, mis annab hea võimaluse katseid kiirelt korrigeerida või ümber muuta. Polümeerseid elektrolüüte on sünteesitud mitmesuguste struktuuridega, kasutades sealjuures erinevaid koostisaineid, õppimaks tundma paremini nende keemilis- füüsikalisi omadusi. Antud töö eesmärgiks on koostada arvutil kahel erineval polümeeril põhinev kõrvalahelatega kopolümeere ja soolasid sisaldav süsteem ning uurida kõrvalahelate mõju anioonidesse ja katioonidesse. Töö läbiviimiseks sünteesitakse arvutil ühesuguse struktuuri põhimõttel, suurte molekulaarmassidega kolm kopolümeere, mis erinevad üksteisest peaaegu pikkuse poolest. Neist moodustatud kolme süsteemi modelleeritakse pikemas ajaskaalas ja kahel temperatuuril. Tulemustena selgitatakse koostatud süsteemi realistlikkus, arvutatud tiheduste näol. Uuritakse süsteemide kaupa ionide kordineeritust kopolümeeridega, leides kordinatsiooniarvud ja vaadeldavate aatomite vahelised kaugused. Arvutatakse erinevate aatomite difusiooni koefitsendid, mida saab võrrelda nii süsteemide vaheliselt kui ka siseselt. Tulemusi võrreldakse ka kirjanduses ilmunud sarnaste süsteemide kohta.

2. ÜLEVAADE PROBLEEMIST

Tahkete elektrolüütidega taaslaetavad akud, nimelt Liitiumioon akud on palju töötavad jõuallikad, mida kasutatakse laias valikus elektroonikas [12]. Vaatamata tahkete elektrolüütide headele külgedele, kõrge elektrokeemiline stabiilsus, madal tuleohtlikkus, nõrgale toksilisusele, heale kokkusobivusele elektrodidega, on tõendeid nende madalast juhtivusest toatemperatuuril ning madalast liitiumi liikuvusest [13]. Seetõttu materjalide edasiarendamiseks, täiustamiseks tehtud väga paljud uurimustööd, on üldjuhul keskendunud kahele põhilisele punktile 1) ioonjuhtivuse parandamine polümeer-Li soola kompleksis, toatemperatuuril 2) uudse või modifitseeritud elektroodi välja töötamine, mis annaks parema kokkusobivuse tahke polümeerse elektrolüüdiga [12]. Paremate nimetatud omaduste saamiseks vajame fundamentaalseid teadmisi ioonjuhtivate, kristalliliste struktuuridega, tahkiste kohta, erinevatel temperatuuridel ja rõhkudel. Polümeeride kristallstruktuuri ja tema omaduste vaheliste seoste kätte saamisel võime väga edukalt täiendada eksisteerivaid polümeerseid materjale ja välja töötada uusi [3]. Eelnimetatud kergmetalli ja polümeeri aatomite interaktsioonide kohta võime saada teavet, kui võrdleme omavahel olemasolevaid ning uusi väljatöötatud erinevate struktuuridega polümeeri ja metalli soolade komplekside ioonjuhtivusi. On tehtud mitmeid jõupingutusi, et tõstes kristallilise faasi osakaalu toatemperatuuril elektrolüüdis, suureneks samas ka tema iooniline juhtivus. Sellisteks meetmeteks on kasutada elektrolüütides ristahelaid polümeeride vahel moodustades neist võrke või lisada elektrolüüti plastifikaatoreid ja nanoosakesi [11]. Seega on välja töötatud väga palju erinevaid polümeeri-soolade komplekse, kus antud süsteemid võib suuremalt jaolt jagada kolme klassi 1) kuivad polümeersed elektrolüüdid 2) geelpolümeer elektrolüüdid 3) komposiit elektrolüüdid, kus kõigil esinevad oma tugevad ja nõrgad küljed.

- 1) Tavalised polümeer soola kompleksid või kuivad tahked polümeersed elektrolüüdid. Antud klassi tuntuimad esindajad on raske molekulaarse kaaluga polüetüleenoksiid (PEO) ja polüpropüleenoksiid (PPO) kompleksitud erinevate Li^+ iooni sooladega. [5]. Uurimustöodes on enamasti käsitletud soola anioonidena ClO_4 , BF_4 ning PF_6 , mida ka antud töö juures kasutatakse. Praktiseeritav elektrolüüdi ioonjuhtivuse väärtus $\sigma \geq 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, polümeer-soola kompleksides: PEO : LiX puhul on kerge saavutatav temperatuurivahemikus 70 -90 °C. Kõrgel temperatuuril on ka paremat ioonjuhtivust saavutatud just kasutades madalamat soolade sisaldust, kuna liitiumi soola kontsentratsiooni tõstes on täheldatud, et nende liikuvus väheneb [5]. Toatemperatuuril aga antud tee-

mas käsitletavate elektrolüütideioonjuhtivus norme ei rahulda, ning jätkub uute polümeeride struktuuride edasiarendamine, kus üks võimalike suundi oleks kopolümeerid.

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

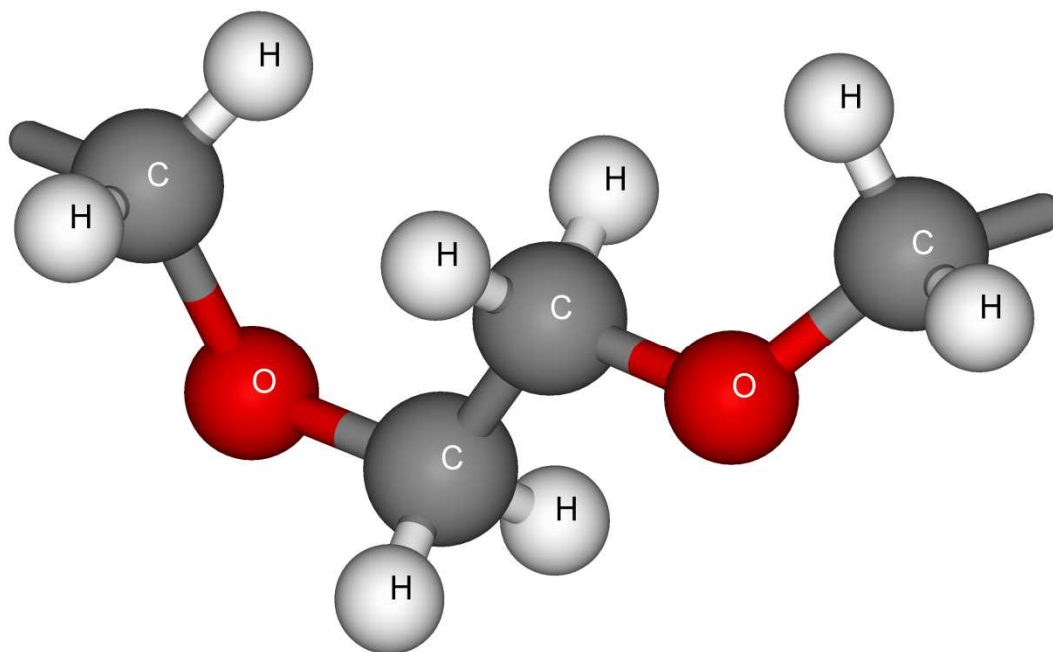
Polüetüleenoksiidil põhinevatel geelelektrolüütidel on juba toatemperatuuridel iseloomulik väga kõrgeioonjuhtivus $\sigma \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, mis küündib lähedale vedelikelektrolüütideioonjuhtivusele. Siiski miinuseks on antud tüüpi polümeeride madalam mehaaniline tugevus, mis takistab suuremõõtmeliste elektrolüütide tootmist. Probleemi ära hoidmiseks või vähendamiseks, oleks võimalus lisada komponente, mis võiksid polümeeride vahel moodustada ristsidemeid. Kuna geelelektrolüüdid muudavad ka liitium elektroodide pinnad ebapüsivaks on nende kasutamine taaslaetavates akudes piiratud [5].

- 3) Komposiit polümeer elektrolüüdid. Tegemist on tahkete polümeersete elektrolüütidega milles on hajutatult nano/mikro täiendavad osakesed SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , enamasti inertsest keraamilisest materjalist [11]. Näiteks SiO_2 osakesed võivad olla nii kristallilises kui amorfses faasis, siiski vähem tähelepanu on pööratud amorfsele olekule ning teadmine struktuurist ja omadustest on piiratud [15]. Katselised uurimused SiO_2 interaktsioonide kohta polümeeri ja liitiumiga aatomi tasandil on raskendatud ning sellistel puhkudel on suureks abiks molekulaardünaamilised simulatsioonid. Tulemused on näidanud, et komposiit osakestega polümeeri süsteemides, nanoosakesed tõstavad liitiumi liikuvust aga liitiumi soolad kaovad lihtsamalt polümeeride sõrestikku, ning seetõttu ka elektrolüüdi juhtivus väheneb. Põhjenduseks võib tuua anorgaanilistele osakestele omase madala ioonilise juhtivuse, kuna mõned neist on isegi isolaatorid, ning juhtivus nanokomposiit elektrolüütidel jääb alla vajaliku, et võtta viimaseid kommertsiaalseks kasutuseks [16].

3. METOODIKA

3.1 Polüetüleenoksiid (PEO)

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



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

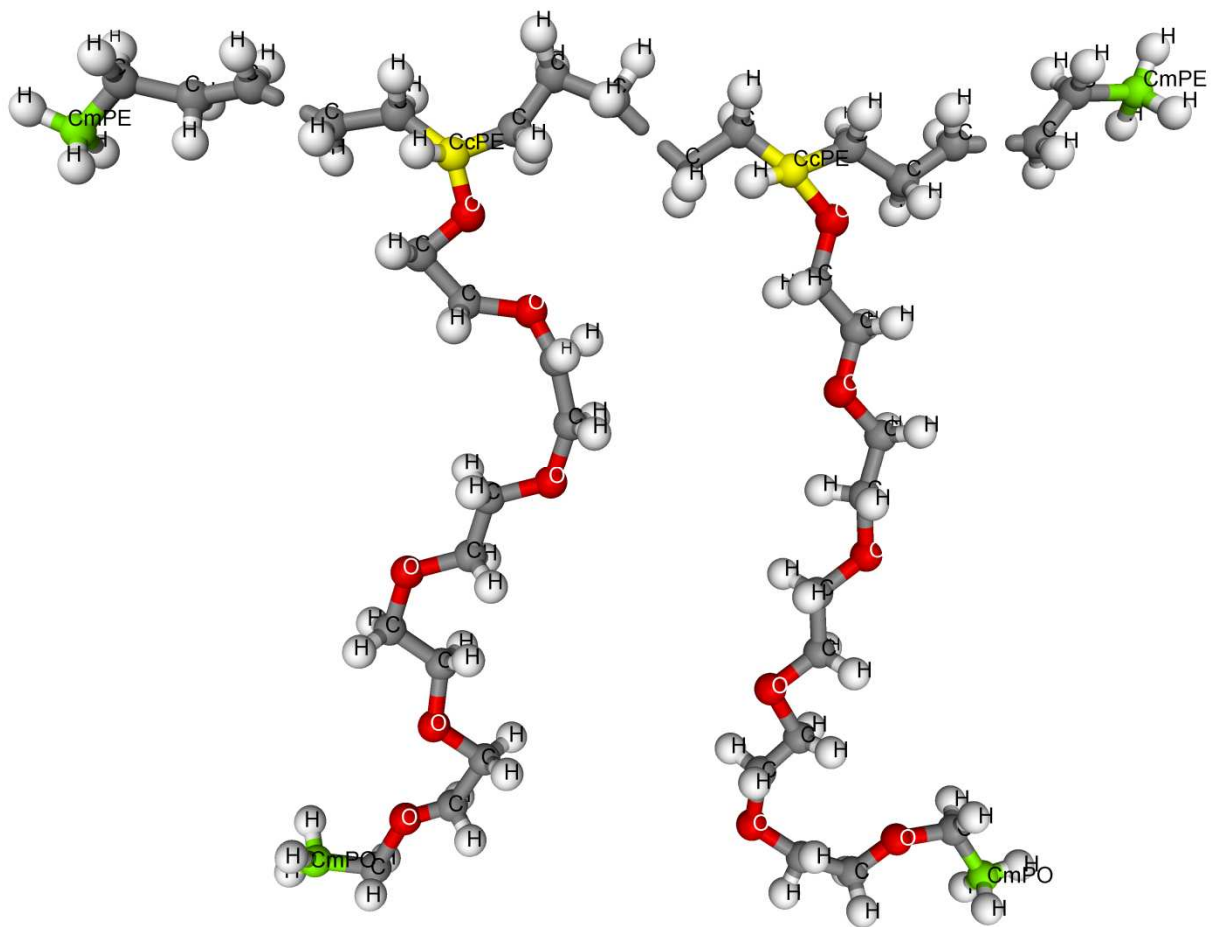
Polüetüleenoksiidi polümeer algab ja lõpeb vastava korduva ahelaga, kus otsmisele süsinikule on lisatud üks hapniku aatom. Korduvaid ühikuid on kasutatud vastavalt struktuursetele vajadusele kümnest kuni sajani, mille juures tuleb silmas pidada ka soola ja polüetüleenihapniku (O_{PEO}) aatomite kindlat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

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

3.2 Uuritava süsteemi kirjeldus

Eksperimentaalselt mõõdetakse materjali makroskoopilisi omadusi, millest järeldub, et modelleerimine tuleb ette võtta suurima materjali hulgaga, mis võimalik. Üks võimalus suurendada virtuaalselt modelleeritavat materjali kogust, on kasutada nii nimetatud perioodilisi ääretingimusi, kus simuleeritav ühik propageeritakse vastavalt sümmeetria reeglitele erinevates suundades. Meie kasutame kuubikulist sümmeetriat, kui lihtsamat ja meie vajadusteks sobivat.

Kopolümeerid koosnevad enamast, kui ühest monomeerist (ABABAB), mis on omavahel ühendatud kovalentse sidemega. [17]. Antud töös simuleerime uudse ideena, kopolümeeri ja LiPF_6 sisaldavat elektrolüüti. Kopolümeeri kõrvalahelad oleksid polüetüleenoksiidist ning peaahe la moodustaks polüetüleen (PE), mille monomeeriks on $(-\text{CH}_2-)$ ja mis lõppeb kolme vesinikuga ühendatud süsinikuga. PE sobib peaahe laks kuna ta on üks lihtsaima ehitusega poolkristalle, mida polümeeri struktuurides laialt kasutatakse [6]. Polüetüleeni külge on kõrvalahelad kinnitatud kindlate vahemaade tagant, asendades peaahe la süsiniku küljes oleva ühe vesiniku, kõrvalahela hapnikuga (Joonis2).

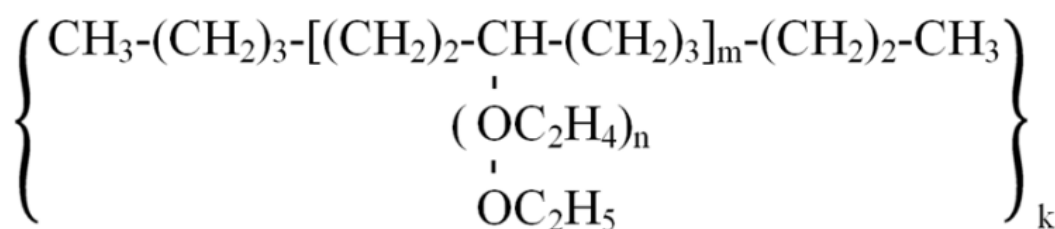


Joonis 2: Uuritava kopolümeeri peahela otsad ning kaks kõrvalahelaga korduvat ühikut.

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

Uurimaks sellise struktuurilise ülesehitusega kopolümeeride mõju liitiumi liikuvusele, kasutasime simuleerimiseks kolme erineva pikkusega kopolümeere (tabel 1) kahel temperatuuril 293

K ja 353 K. Pika peaaahelaga kopolümeeri süsteemis on molekulaar-dünaamilises simulatsioonirakus, küljepikkusega 40 Å, 30 liitiumi katiooni, 30 PF₆ aniooni ning üks kopolümeer 60 kõrvalahelaga. Keskmise pikkusega peaaahela süsteemis on sama suures simulatsioonirakus 2 kopolümeeri, mõlemal 30 kõrvalahelat, koos 30 liitiumi katiooni ning 30 PF₆ aniooniga. Lühikeste kopolümeeridega süsteem koosneb viiest 10 kõrvalahelaga kopolümeerist, 25 liitiumi katioonist ning 25 PF₆ anioonist. Seega tuleb kõigis kolmes uuritavas süsteemis, kahe kõrvalahela kohta üks liitiumi kation ning üks PF₆ anioon, ehk hapniku aatomite ja katioonide suhteks 12. Pika ahelaga kopolümeeri molekulaarmassiks tuleb 21008 amü, kesmise pikkusega kopolümeeril 10554 amü ja lühikesel 3585 amü.



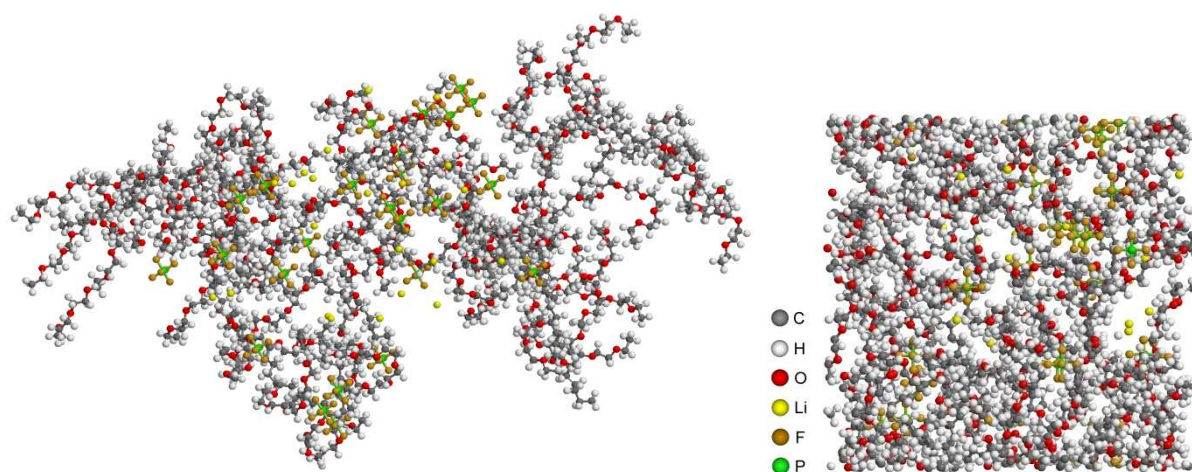
nimetus	n	m	k	LiPF ₆	Li:EO	M / amü
PIKK	5	60	1	30	12	21008
KESKMINE	5	30	2	30	12	10554
LÜHIKE	5	10	5	25	12	3585

Tabel 1: Kopolümeeri üldine struktuurvalem ja modelleeritud süsteemide kirjeldused

3.3 Simulatsioonide parameetrid

3.3.1 Programmid ja simulatsiooni tingimused

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



Joonised 3,4: Viis lühikeste peaaahelatega kopolümeeri ja 25 Li^+ ja PF_6^- genereeritud ning simulatsiooniboksi paigutatud kujul.

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

Uuritava polümeeri aatomite osalaengud ja massid [20], mida vajatakse simuleerimisel elektrilise vastastikmõjude arvutamiseks ning kõigi kolme algmudeli genereerimiseks on välja toodud (tabelis 1) koos märkuse all olevate laengute viidetega.

Aatomi tüüp	Mass /amu	Laeng /e		Märkused
C _{PE}	12.01070	-0.1620	[21]	PE süsinik
C _{cPE}	12.01070	-0.0810	[21]	PE ja PEO siduv süsinik
C _{mPE}	12.01070	-0.1620	[21]	PE metüülrühma süsinik
H _{PE}	1.00794	0.0810	[21]	PE vesinik
H _{mPE}	1.00794	0.0540	[21]	PE metüülrühma vesinik
H _{cPE}	1.00794	0.0810	[21]	Siduva süsiniku vesinik
C _{PEO}	12.01070	0.1030	[22]	PEO süsinik
C _{mPO}	12.01070	0.1032	[22]	PEO metüülrühma süsinik
O _{PEO}	15.99940	-0.3480	[22]	PEO hapnik
H _{PEO}	1.00794	0.0355	[22]	PEO vesinik
H _{mPEO}	1.00794	0.0236	[22]	PEO metüülrühma vesinik
Li	6.94100	1.0000		Liitiumioon
P	30.97380	1.4000	[23]	Fosfor
F	18.99840	-0.4000	[23]	Floor

Tabel 1: Kopolümeeri ning LiPF₆ aatomid, massid ja laengud

3.3.2 Aatomite sidemed ja nurgad

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

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

Valemities K on jõukonstant, r_0 sideme pikkus ja θ_0 aatomite vaheline nurk ning (tabelis 2) ja (tabelis 3) on välja toodud nende väärtused.

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

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

Tabel 2: Aatomi sidemete potentsiaaliparameetrid

Nurga tüüp	Jõukonstant K /kcal mol ⁻¹ rad ⁻²	Nurk θ_0 /°	Märkused
$C_{PE}-C_{PE}-C_{xPE}$	80.0	109.50	[6]
$H_{PE}-C_{PE}-H_{PE}$	70.0	109.50	[6]
$H_{PE}-C_{PE}-C_{xPE}$	100.0	109.50	[6]
$H_{cPE}-C_{cPE}-C_{PE}$	100.0	109.50	[6]
$C_{PE}-C_{cPE}-C_{PE}$	80.0	109.50	[6]
$H_{mPE}-C_{mPE}-H_{mPE}$	70.0	109.50	[6]
$H_{mPE}-C_{mPE}-C_{PE}$	100.0	109.50	[6]
$C_{cPE}-O_{PEO}-C_{PEO}$	219.0	112.00	[22]
$O_{PEO}-C_{cPE}-H_{cPE}$	98.0	109.45	
$O_{PEO}-C_{cPE}-C_{PE}$	152.9	110.00	[22]
$O_{PEO}-C_{PEO}-C_{yPEO}$	152.9	110.00	[22]
$C_{PEO}-O_{PEO}-C_{PEO}$	219.1	112.00	[22]
$O_{PEO}-C_{PEO}-H_{PEO}$	98.0	109.45	
$H_{yPEO}-C_{yPEO}-H_{yPEO}$	83.1	109.45	
$H_{PEO}-C_{PEO}-C_{yPEO}$	93.0	109.45	
$H_{mPO}-C_{mPO}-C_{PEO}$	93.0	109.45	
F-P-F	200.0	90.00	[23]

Tabel 3: Valentsnurkade potentsiaaliparameetrid

3.3.3 Dihedraalnurgad

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

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

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

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

Tabel 4: Dihedraalnurkade potentsiaali parameetrid, kus kõigi konstantide K₁-K₇ ühikuteks on $kcal\ mol^{-1}$.

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

$$V(\varphi) = 0.156 [1 + \cos(3\varphi)] \quad [18], [6]$$

Dihedraalnurga tüübid		
C _{PE} -C _{PE} -C _{PE} -C _{PE}	C _{cPE} -C _{PE} -C _{PE} -H _{PE}	C _{mPE} -C _{PE} -C _{PE} -C _{PE}
C _{PE} -C _{PE} -C _{PE} -C _{cPE}	C _{PE} -C _{PE} -C _{cPE} -H _{cPE}	C _{mPE} -C _{PE} -C _{PE} -H _{PE}
C _{PE} -C _{PE} -C _{cPE} -C _{PE}	H _{PE} -C _{PE} -C _{PE} -H _{PE}	H _{mPE} -C _{mPE} -C _{PE} -C _{PE}
C _{PE} -C _{PE} -C _{PE} -H _{PE}	H _{PE} -C _{PE} -C _{cPE} -H _{cPE}	H _{mPE} -C _{mPE} -C _{PE} -H _{PE}
C _{PE} -C _{cPE} -C _{PE} -H _{PE}		

Tabel 5: Dihedraalnurga tüübid koosiinuse potentsiaali valemi jaoks.

3.3.4 Van der Waalsi jõud

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

Van der Waalsi jõud saadakse aatomite vahel, mis on välja toodud (Tabelis 6) jõukonstantidega K , kasutades Buckinghami potentsiaali.

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

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

Tabel 6: Buckinghami potentsiaali parameetrid

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

12-6 potentsiaali valem:

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

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

Tabel 7: 12-6 potentsiaali parameetrid

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

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

Tabel 8: Dibu potentsiaali parameetrid

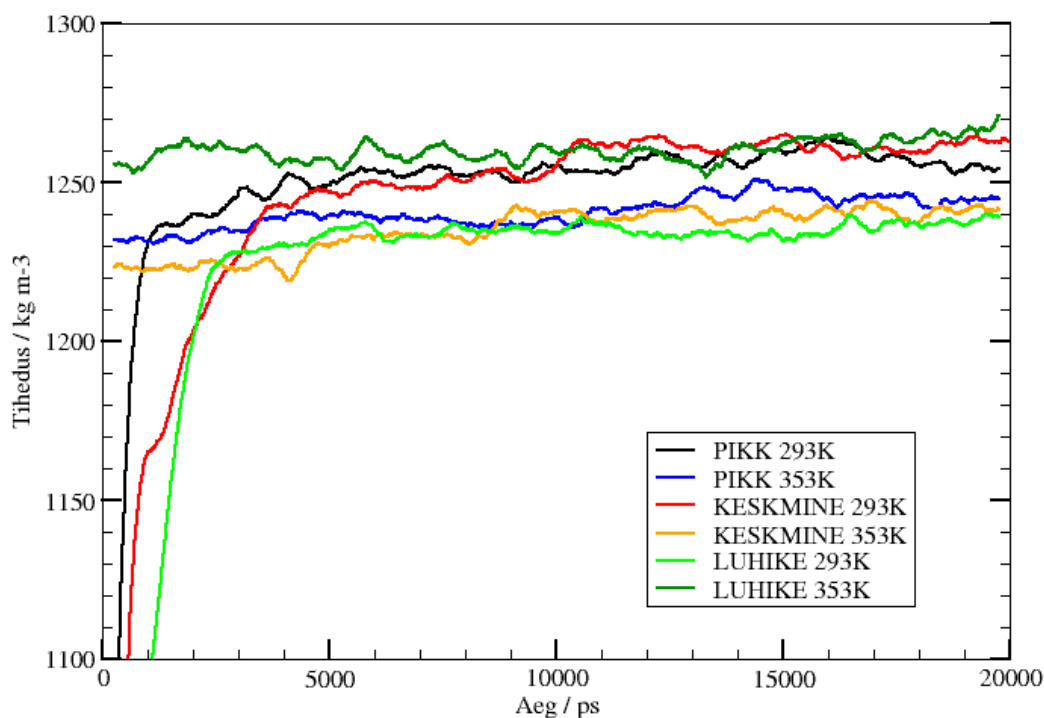
Liitiumi ja floori vahelist Van der Waalsi jõudu arvutatakse valemi di12 alusel, kuhu on parameetrid juba sisestatud.

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

4. TULEMUSTE ANALÜÜS

4.1 Süsteemi tihedus

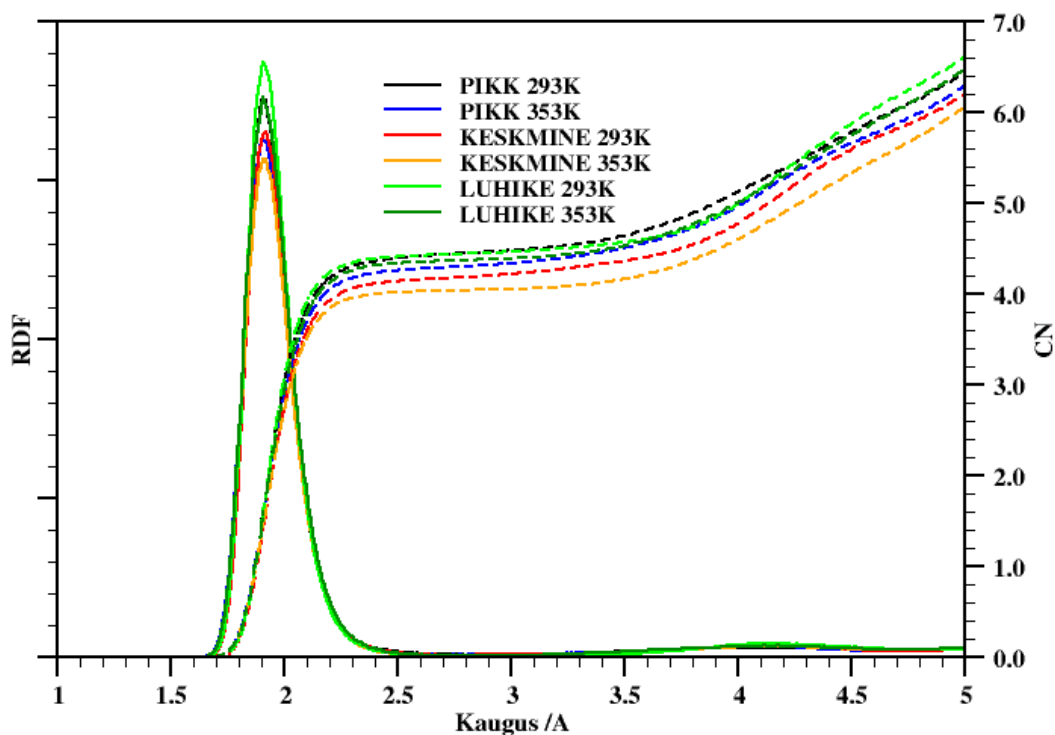
DL_POLY 2 poolt väljastatud simulatsiooniraku ruumala muutuse andmete põhjal on tehtud polümeer soola komplekside tiheduste sõltuvused ajast (graafik1). Pikk, keskmine ja lühike tähistavad vastavalt polümeeri pikkust kolmes erinevas simulatsioonisüsteemis. (NPT) simulatsiooni algstaadiumis paari nanosekundi jooksul toimus poksi kokkutõmbumine, et saavutada etteantud rõhk, mille tagajärjel süsteemi tihedus kasvas. Kuna kõrgema temperatuuri simulatsioon järgnes madalale, pole ka sellist spetsiifilist tiheduse kasvu simulatsiooni alguses. Üldiselt võib lugeda kõigi kuue süsteemi ehk uuritava elektrolüüdi tiheduseks 1250 kg/m^3 . Kirjanduses ilmunud sarnase süsteemi simulatsioonil, kus kasutati $\text{P}(\text{EO})_{31}$ ja PF_6 anioone, saadi tiheduseks 1270 kg/m^3 [10]. Madalam tiheduse tulemus on tingitud kopolümeerides sisalduvast polüetüleenis, mille tihedus jääb alla polüetüleenile.



Graafik 1: Kopolümeeri ja LiPF_6 süsteemide tihedused ajas kahel temperatuuril.

4.2 Koordinatsioon

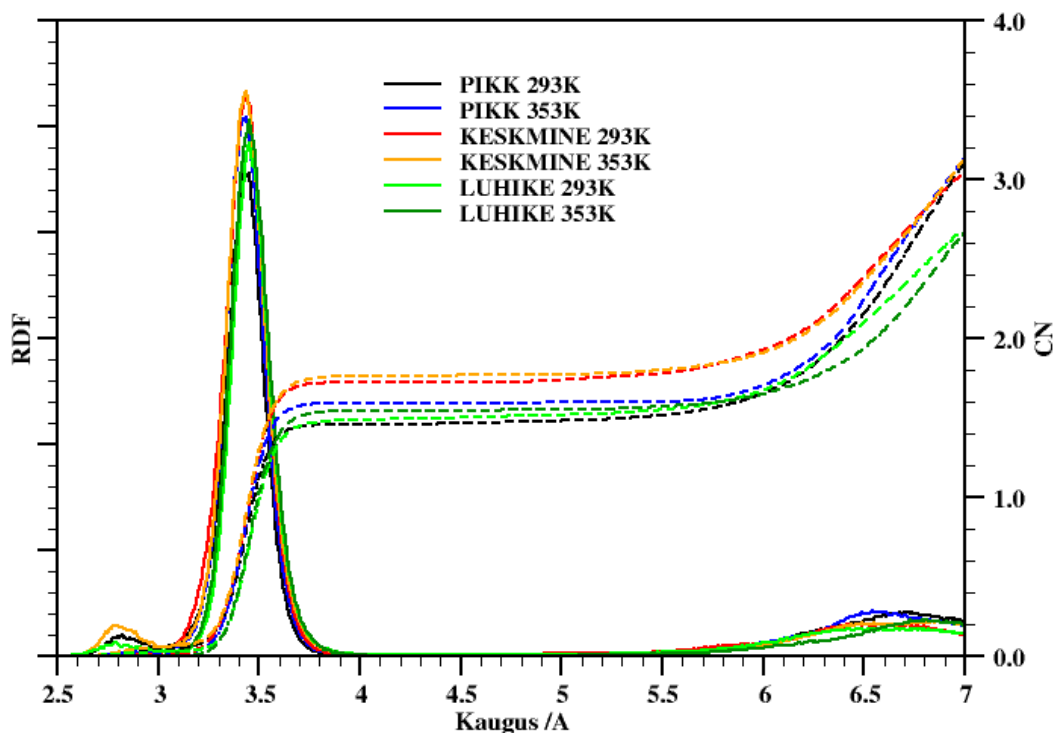
Molekulaardünaamiline simulatsioon annab võimaluse välja arvutada koordinatsiooniarvu (CN) ja radiaaljaotusfunktsiooni (RDF). Koordinatsiooniarv näitab mitme kõrval oleva aatomiga on uuritav aatom koordineeritud ning radiaaljaotusfunktsioon annab ülevaate koordineeritud aatomite vahelistest kaugustest ehk sidemete pikkustest. Mida kitsam on RDF piik, seda vähem kaugused vastavate aatomite vahel fluktuuevad. Huvipakkuvateks aatompaarideks, osutuvad vastasmärgiliste laengute põhjal Li-O_{PEO} ja Li-P, millede CN ja RDF on süsteemide kaupa välja toodud vastavalt (graafik 2 ja 3), kus värv tähistab ühte süsteemi ning arv süsteemi nimetuse järel kajastab simulatsiooni temperatuuri Kelvinites.



Graafik 2: Simuleeritud süsteemid vastavatel temperatuuridel Kelvinites, kus kaugus tähistab kahe aatomivahelist distantssi /Å. Li⁺ ja O_{PEO} radiaaljaotusfunktsioonid pideva ning koordinatsiooniarvud katkendliku joonega.

Graafiku 2 alusel võime lugeda Li⁺ ja etüleenihapniku vaheliseks koordinatsiooniarvuks kõikide süsteemide puhul keskmiselt 4.5, mis tähendab, et enamuse katioone on koordineeritud korraga kas 4 või 5 erineva etüleenihapnikuga. Piikide asukoha järgi loeme, et kõikide süsteemide puhul on koordineeritud Li⁺ ja O_{PEO} omavaheline kaugus keskmiselt 1.9Å. Sarnaste

tulemusteni on jõutud ka PEO ja LiClO_4 simuleerimisel, kus saadi koordineeritud Li^+ ja O_{PEO} vahekaugusteks 1.95\AA ja neutron difraktsiooni mõõtmistest nende kordinatsiooniarvuks 4.8 [8].



Graafik 3: Simuleeritud süsteemid vastavatel temperatuuridel Kelvinites, kus kaugus tähistab kahe aatomivahelist distantssi /Å. Li^+ ja P radiaaljaotusfunktsioonid pideva ning kordinatsiooniarvud katkendliku joonega

Koordineeritud aniooni ja katiooni vaheliseks kauguseks võime kolmanda graafiku piikide asukoha järgi lugeda keskmiselt 3.5\AA , mis muutub selle ümber väikestes piirides. Kordinatsiooniarvuks tuleb katkendlike joonde horisontaalosa kõrgus 1.5, mistõttu katioonid on kõikides süsteemides enamasti seotud kas ühe või kahe aniooniga. (Li-P distances less than 4.5\AA)

Kui liita kordinatsiooniarvud katiooniga koordineeritud aatomi O_{PEO} ja aniooni vahel, saame väärtuseks 6. Seega tuleb välja, et antud süsteemides käitub Li^+ kui 6 valentne ioon, olles kogu-aeg koordineeritud 6 aatomiga, tüüpiliselt viie O_{PEO} ja ühe aniooni fosforiga.

4.3 Li⁺ koordinatsioonide statistika

DL_POLY 2 väljastab koordinaatide ajaloo kõigi aatomite kohta simulatsiooni jooksul, millest on hea välja selgitada, kas ja milliste aatomitega on Li⁺ simulatsiooni ajal seotud. Simulatsiooniboksist otsiti Li⁺ ümbruses aatomeid, mis jäävad 5Å raadiuse sisse. Aatomiteks, millega kation on enamuse simulatsiooni vältel kindlalt koordineeritud, osutusidki ainult kõrvalahelate hapnikud ning soola anioonid PF₆⁻. Kation ja uuritav aatom on koordineeritud, kui nende omavaheline radiaaljaotusfunktsioonist tulenev kaugus, püsib simulatsiooni vältel muutumatu. Järgnevad diagrammid illustreerivad kahel temperatuuril, kolme erineva süsteemi, kohta protsentuaalselt, kui palju simulatsioonirakus olevaid Li⁺ on korraga seotud vastava arvu uurimise all olevate aatomitega.

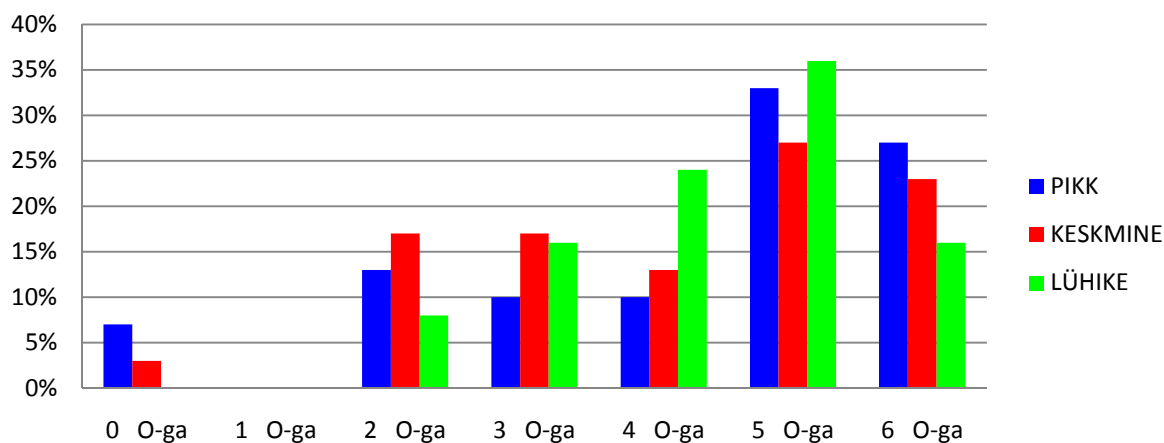


Diagramm 1: Simulatsiooni lõpuks Li⁺ kordineeritus korraga vastava arvu O_{PEO}-ga (1.9 Å), kolmes süsteemis, temperatuuril 293 K.

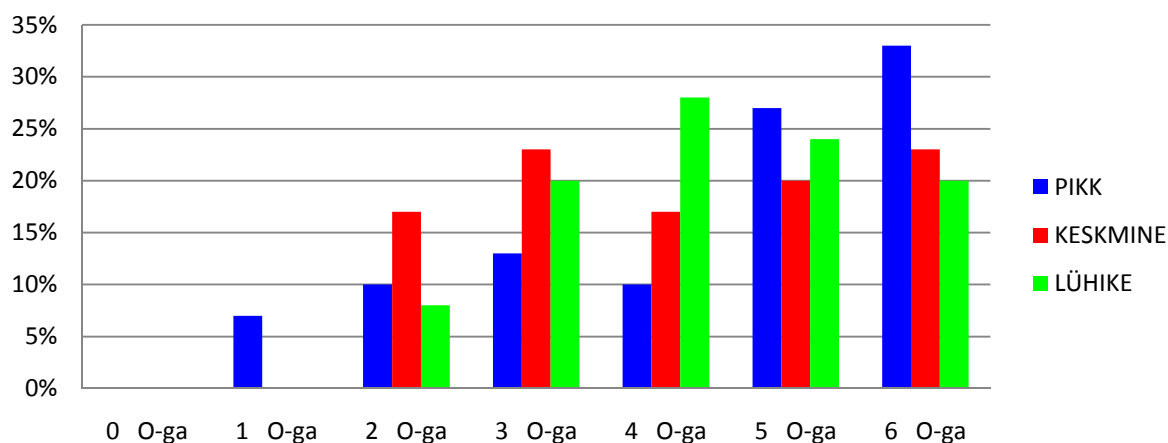


Diagramm 2: Li⁺ ja O_{PEO} koordineeritus (1.9 Å) temperatuuril 353 K

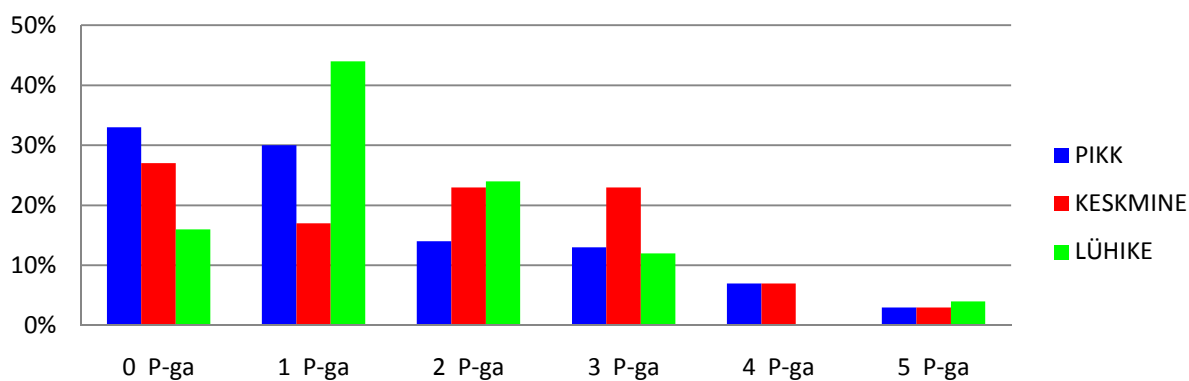


Diagramm 3: Li^+ ja PF_6^- koordineeritus (3.5 \AA) temperatuuril 293 K

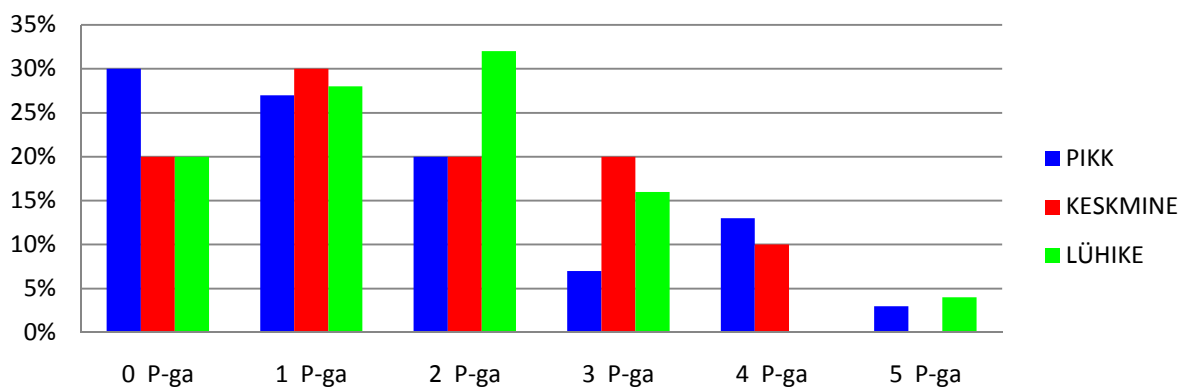
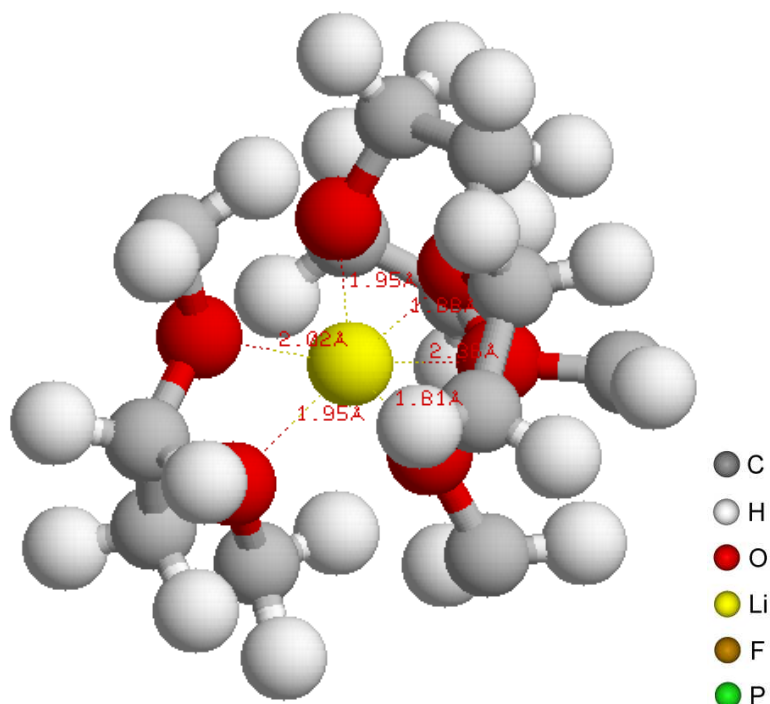


Diagramm 4: Li^+ ja PF_6^- koordineeritus (3.5 \AA) temperatuuril 353 K

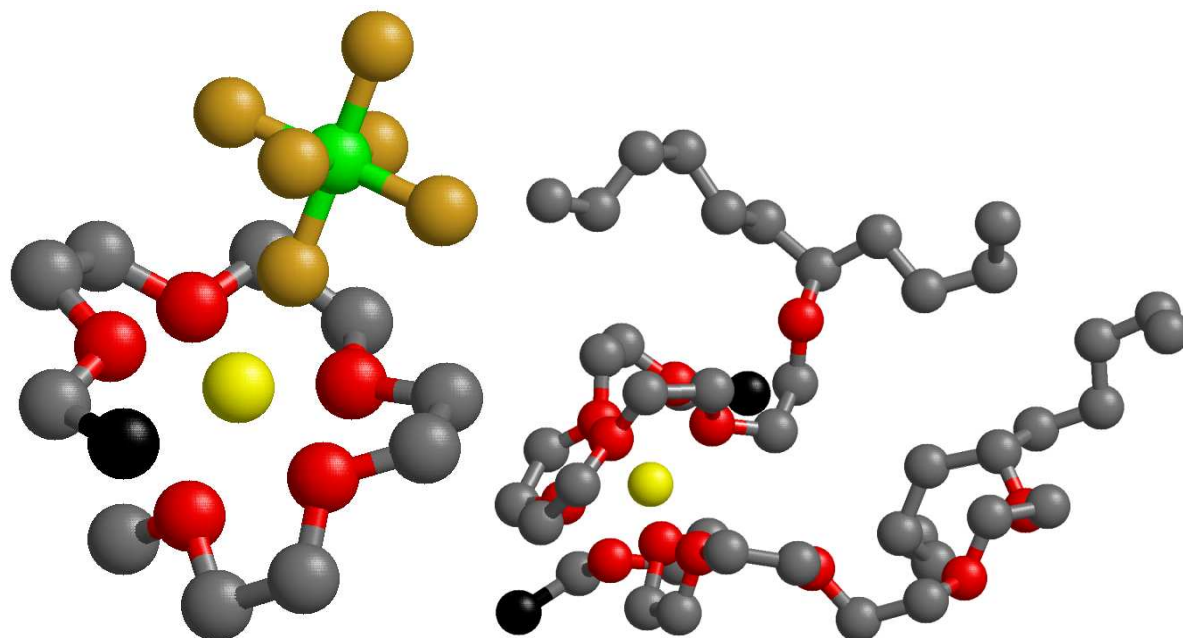
Diagrammid iseloomustavad süsteemide sarnast koordinatsiooni statistika jaotust. Selgub ka statistiliste koordinatsioonide järgi, kui liita süsteemi siseselt katioonide kõik koordineeritused ja jagades summa katioonide arvuga süsteemis, saame tulemuseks kõigil kuuel juhul, et Li^+ on korraga seotud ümardades 6 aatomiga. Ei leitud Li^+ , millel koordinatsiooni arv ületaks 6 ega Li^+ , millel puuduks koordineeritus teiste aatomitega. Eelnevatelt diagrammidelt on näha pikas ja lühikeses süsteemis suurem osa Li^+ koordineeritud korraga 4, 5 või isegi 6 kõrvalahela hapnikuga (joonis5) ning ligikaudu sama suures osas seotud 2, 1 või mitteühegi PF_6^- -ga. Li^+ , mis ei olnud koordineeritud aniooniga, olid seotud 6 erineva polüetüleeni hapnikuga. Kõrgemal temperatuuril on diagrammidelt näha, et pikkade peahelatega kopolümeeride süsteemis on kolmandik Li^+ koordineeritud 6 O_{PEO} -ga korraga, ning lühemate kopolümeeride korral eelistatud Li^+ koordineerumine 4 O_{PEO} ja 2 aniooniga korraga. Seega lühikeste kopolümeeride korral on elektrolüüdis suurem tõenäosus anioonide ja katioonide klasterdumiseks (joonis6).

Võrreldes süsteeme temperatuuride alusel, võib öelda, et Li^+ on koordineeritud ligikaudu 10 % -lise täpsusega sama moodi. Ehk temperatuuridel 20C° ja 80C° käitub sellist tüüpi

kopolümeeri elektrolüüt sarnaselt, mis näitab, et elektrolüüdi kõrgematel temperatuuridele iseloomulikke jooni on võimalik tuua ka madalamatele temperatuuridele.



Joonis 5: Lühikese süsteemi simulatsiooniboksisst välja lõigatud Li^+ , mis on koordineeritud kopolümeeri kahe kõrvalahelaga. Kaugused Li^+ ja O_{PEO} vahel /Å



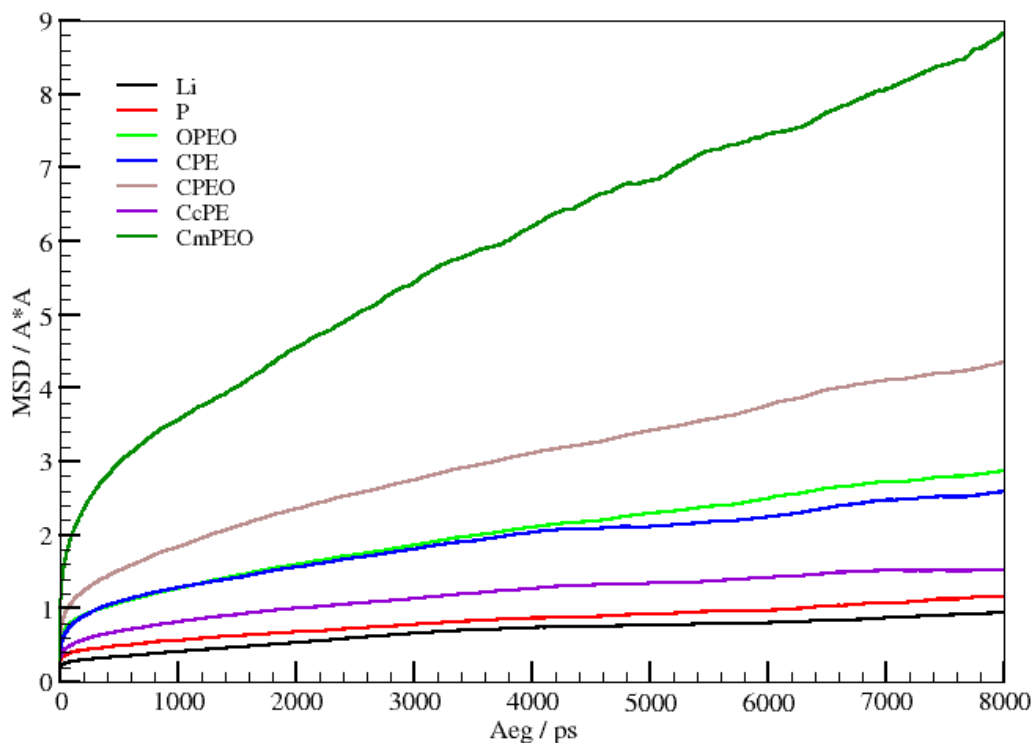
Joonis 6,7: Lühikesest süsteemist välja lõigatud Li^+ , mis on koordineeritud PF_6^- ja 5 O_{PEO} -ga ning Li^+ , mis on koordineeritud 6 O_{PEO} -ga sidudes kahte kõrvalahelat. Kõrvalahela otsa süsinikud on tähistatud mustaga.

4.4 MSD

MSD (mean squared displacement) oma olemuselt iseloomustab aatomite liikuvust arvestades nii nende võnkumisi kui ka pikemaajalisi edasi triivimisi. MSD on ajas kasvav ning arvutatakse üht tüüpi aatomite kohta all toodud definitsiooni järgi.

$$MSD(t) = \langle \Delta r_i^2(t) \rangle = \langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle$$

Valemis kajastuv $r_i(t) - r_i(0)$ on vektor, ehk teepikkus, mida üht tüüpi kindel aatom i või aatomite grupp on liikunud ajaintervalli t jooksul ning kõigi selliste aatomite teepikkused on võetud ruutu ja keskmistatud üle mitmete ajaintervallide. Joonestades graafiku MSD väärtused ajas, saame sirge, mille tõus on võrdelises seoses uuritavate aatomite difusiooni koefitsiendiga (D). MSD graafikud on tehtud nii aatomite kui ka süsteemide kaupa, et võrrelda erinevate aatomite liikuvusi süsteemi siseselt. Lühikeste peahelatega kopolümeeri ja soola aatomite MSD võrdlused temperatuuril 293 K on toodud (graafikul 4).



Graafik 4: Lühikese süsteemi MSD / Å² aatomite kaupa temperatuuril 293 K.

Graafiku andmete põhjal tuleb välja, et ioonid on väiksema ning kopolümeeri kõrvalahela otsad on suurema liikuvusega, mis on tingitud kõrvalahelates sisalduvatest PEO hapnikutest. Li⁺ vähene liikuvus võib olla tingitud kõrvalahelate ümber põimumisest, kuna iooniga moodustab suurema osa interaktsioone O_{PEO}. On näha ka, et PEO süsinike liikuvus on suurem kui

peaahela polüetüleenis süsinikel, mille põhjuseks võib lugeda samuti O_{PEO} sisalduvust. Kui võrrelda O_{PEO} ja Li^+ , siis esimese liikuvus on suurem, sest kordineeritud aatomite liikuvus on väiksem kui mitte kordineeritud samade aatomite liikuvus ning O_{PEO} on süsteemis 12 korda rohkem kui Li^+ , millest kolmandik ei ole kordineeritud Li^+ -dega. Süsteemide võrdluseks on (diagrammil 5) kujutatud kõigist simuleeritud süsteemidest valitud aatomite difusiooni koefitsiendid D , ühikuga $m^2 s^{-1}$, mis on arvatud MSD graafikute tõusudest. Antud tulemused teeb realistlikuks ka sarnases süsteemis vabade $LiPF_6$ ja ristahelatega ühendatud $P(EO)_{20}$ puhul saadud Li^+ difusiooni koefitsient D vahemikus $(2.5 - 3.3) * 10^{-13} m^2 s^{-1}$. [Jaanuse ,II]

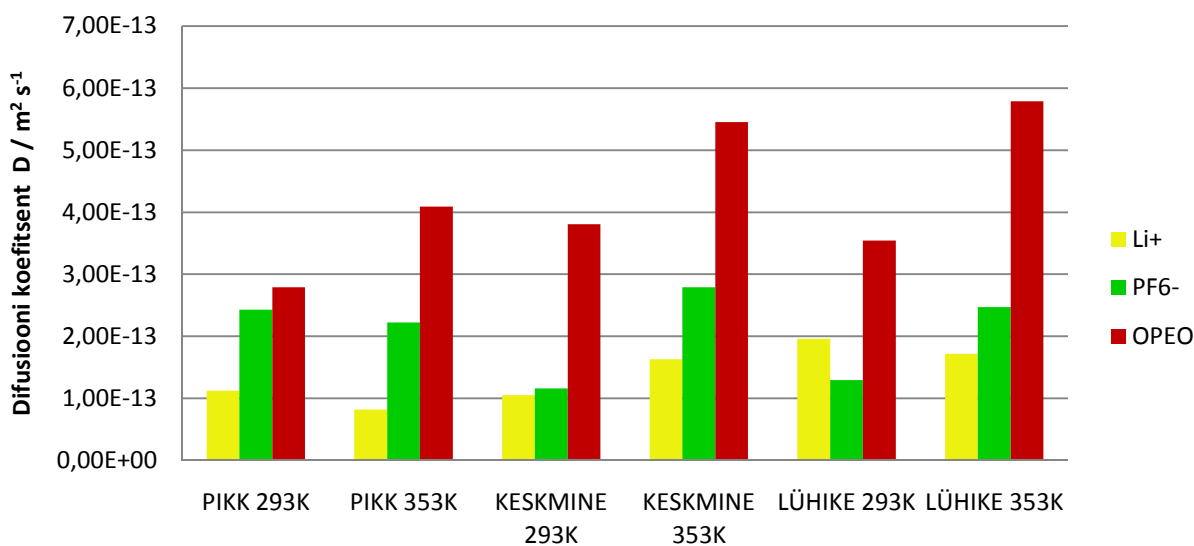


Diagramm 5: Süsteemide kaupa Li^+ , PF_6^- ja O_{PEO} difusiooni koefitsiendid $D / m^2 s^{-1}$

On teada, et PEO temperatuuri tõustes kaotab kristallilisust, ka graafikult võib lugeda O_{PEO} difusioonikoefitsiendi kasvu temperatuuri tõustes. Seevastu võib täheldada, et Li^+ difusiooni koefitsient on kõrgemal temperatuuril langenud, mille põhjuseks oleks kopolümeeri kõrvalahelate hea ja kiire paindumus, et siduda katioone, laskmata neil süsteemis ringi liikuda. Mõlemal temperatuuril on aga lühikeste peaahelate kopolümeeri süsteemid suurima Li^+ difusiooni koefitsendiga. Pikkade kopolümeeride kõrvalahelad ei ole võimelised end ioonide jaoks mugavamalt ümber orienteeruma, kui seda on lühemate peaahelatega kopolümeeride kõrvalahelad. Temperatuuri tõstmisel on pikas süsteemis O_{PEO} difusiooni koefitsient väiksema kasvuga kui lühikeses süsteemis, kuna diagrammide 1 ja 2 põhjal on katioonid kordineerunud O_{PEO} -ga pikas süsteemis 19% rohkem kui lühikeses. Seega pikas süsteemis ei ole ahelad nii liikuvad tänu suuremale Li^+ ja O_{PEO} koordinatsioonile ning pikemale peaahelale.

6. KOKKUVÕTE

Liitiumioonakude edasiarendamisel on tähtsal kohal paremate omadustega elektrolüütide väljatöötamine, mis tähendab nendes toimuvate keemilis-füüsikaliste protsesside õppimise ning uute ainete ja struktuuride katsetamist. MD simuleerimine on eelnevaks just odavam ja kiireim võimalus. Antud töö eesmärgiks oli uudsel lahendusel põhineva kopolümeer-elektrolüüdi arvutil ülesehitamine, viia läbi molekulaardünaamiline simuleerimine ja analüüsida tulemusi. Simuleeritud kopolümeer koosnes peaahest (polüetüleen), sellega ühendatud kõrvalahelatest (polüetüleenoksiid) ning soolast LiPF_6 . Järgnevalt toon välja lühidalt töös tehtu.

- Sünteesiti arvutil kolme eri pikkusega kopolümeere, millele lisati teatud hulgal LiPF_6 jättes O_{PEO} ja Li suhe kõigil juhtudel konstantseks, uurimaks peaahele pikkuse mõju ionide liikumisele.
- Kõiki kolme süsteemi simuleeriti kahel temperatuuril 293K ning 353K, selgitamaks temperatuuri mõju ionide liikumisele.
- Arvutati ruumalast välja tihedus kõigil kuuel juhul, mis näitas süsteemide realistlikust.
- Uuriti Li^+ kordineeritusi O_{PEO} ja PF_6^- -ga

7. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] M. Grujicic, K. M. Chittajallu, G. Cao, and W. N. Roy, "An atomic level analysis of conductivity and strength in poly(ethylene oxide) sulfonic acid-based solid polymer electrolytes," *Materials Science and Engineering*, **B 117**, 187–197, (2005).
- [2] C. Chen, P. Depa, V. G. Sakai, J. K. Maranas, J. W. Lynn, I. Peral, and J. R. D. Copley, "A comparison of united atom, explicit atom, and coarse-grained simulation models for poly (ethylene oxide)," *The Journal of Chemical Physics*, **124**, 234901, (2006).
- [3] X. Zhang, Z. Li, H. Yang, and C. C. Sun, "Molecular Dynamics Simulations on Crystallization of Polyethylene Copolymer with Precisely Controlled Branching," *Macromolecules*, **37**, 7393-7400, (2004).
- [4] J. W. Halley and Y. Duan, "Role of atomic level simulation in development of batteries," *Journal of Power Sources*, **110**, 383-388, (2002).
- [5] R. C. Agrawal and G. P. Pandey, "Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 223001, (2008).
- [6] E. A. Zubova, N. K. Balabaev, and L. I. Manevitch, "Molecular mechanisms of the chain diffusion between crystalline and amorphous fraction in polyethylene," *Polymer*, **48**, 1802-1813, (2007).
- [7] A. Manuel Stephan, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries," *European Polymer Journal*, **42**, 0021-0042, (2006).
- [8] L. J. A. Siqueira and M. C. C. Ribeiro, "Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide) / LiClO₄. I. Structural properties," *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 194911, (2005).
- [9] Y. Duan and J. W. Halley, "Mechanisms of lithium transport in amorphous polyethylene oxide," *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 054702, (2005).

- [10] L. T. Costa and M. C. C. Ribeiro, "Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. II. Dynamical properties," *The Journal of Chemical Physics*, **127**, 164901, (2007).
- [11] J. R. Wickham, S. S. York, and N. M. Rocher, "Lithium Environment in Dilute Poly(ethylene oxide)/Lithium Triflate Polymer Electrolyte," *J. Phys. Chem.*, **B 110**, 4538-4541, (2006).
- [12] Y. Liu, Y. Ono, T. Matsumura, A. Hirano, T. Ichikawa, N. Imanishi, and Y. Takeda, "All solid-state Li-ion batteries based on intercalation electrodes and poly (ethylene oxide)-LiX electrolytes," *Res Rep Fac Eng Mie Univ*, **30**, 1-12, (2005).
- [13] O. Borodin and G. D. Smith, "Molecular Dynamics Simulations of Comb-Branched Poly(epoxide ether)-Based Polymer Electrolytes," *Macromolecules*, **40**, 1252-1258, (2007).
- [14] C. Xu, C. Ma, and M. Taya, "Electrolyte for Laminated Polymer Lithium Rechargeable Battery," *Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 692714, (2008).
- [15] V. V. Hoang, "Molecular Dynamics Simulation of Amorphous SiO₂ Nanoparticles," *J. Phys. Chem.*, **B 111**, 12649-12656, (2007).
- [16] G. Yang, W. Hou, Z. Sun, and Q. Yan, "A novel inorganic–organic polymer electrolyte with a high conductivity: insertion of poly(ethylene) oxide into LiV₃O₈ in one step," *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 1369–1374, (2005).
- [17] G. Srinivas, W. C. Swope, and J. W. Pitera, "Interfacial Fluctuations of Block Copolymers: A Coarse-Grain Molecular Dynamics Simulation Study," *J. Phys. Chem.*, **B111**, 13734-13742, (2007).
- [18] W. Smith, M. Leslie, and T. R. Forester, *The DL POLY 2 User Manual*. Daresbury Laboratory, England, 2004.

- [19] E. Soolo, J. Karo, H. Kasemägi, M. Kruusamaa, and A. Aabloo, "Application of the Monte Carlo method for creation of initial models of EAP molecules for Molecular Dynamics simulation," *Proceedings of SPIE*, **6168**, 61682A-2, (2006).
- [20] <http://www.webelements.com>.
- [21] J. Pozuelo, F. Mendicuti, and E. Enrique, "Conformation and mobility of polyethylene and trans-polyacetylene chains confined in α -cyclodextrins channels," *Polymer*, **43**, 523-531, (2002).
- [22] S. Neyertz, D. Brown, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of crystalline poly(ethylene oxide)," *J. Chem. Phys.*, **101**, 10064, (1994).
- [23] O. Borodin, G. D. Smith, and R. L. Jaffe, "Ab Initio Quantum Chemistry and Molecular Dynamics Simulations Studies of LiPF₆/Poly(ethylene oxide) Interactions," *Journal of Computational Chemistry*, **22**, 641-654, (2001).
- [24] A. Hektor, M. K. Klintonberg, A. Aabloo, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of the effect of a side chain on the dynamics of the amorphous LiPF₆-PEO system," *J. Mater. Chem*, **13**, 214-218, (2003).
- [25] G. D. Smith, R. L. Jaffe, and H. Partridge, "Quantum Chemistry Study of the Interactions of Li⁺, Cl⁻, and I⁻ Ions with Model Ethers," *J. Phys. Chem.*, **101**, 1705-1715, (1997).
- [26] Z. Tao and P. T. Cummings, "Molecular dynamics simulation of inorganic ions in PEO aqueous solution," *Molecular Simulation*, **33**, 1255-1260, (2007).
- [27] P. G. Bruce, "Energy materials," *Solid State Sciences*, **7**, 1456-1463, (2005).
- [28] L. A. Guilherme, R. S. Borges, E. Mara, S. Moraes, G. G. Silva, M. A. Pimenta, A. Marletta, and R. A. Silva, "Ionic conductivity in polyethylene-b-poly(ethylene oxide)/lithium perchlorate solid polymer electrolytes," *Electrochimica Acta*, **53**, 1503-1511, (2007).

8. SUMMARY

Polüetüleen/polüetüleenoksiid kopolümeeri (PE/PEO) ja LiPF_6 elektrolüüdi MD simuleerimine

Priit Priimägi

In our work...