

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

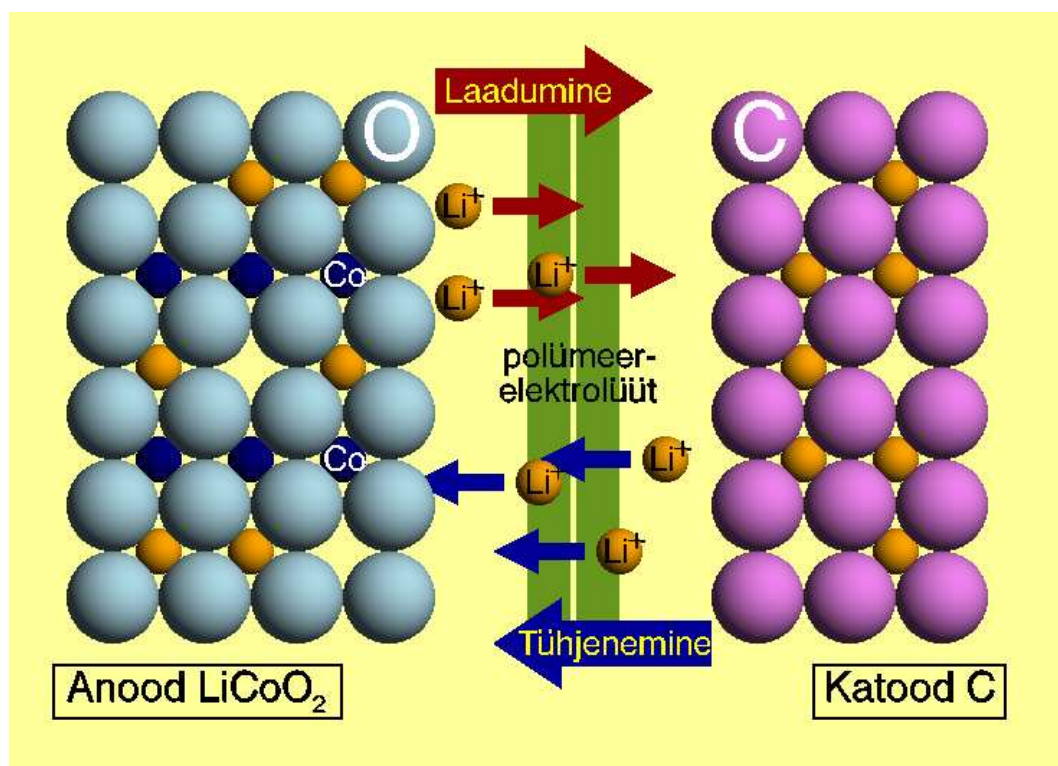
SISUKORD.....	2
1. SISSEJUHATUS.....	4
1.1. Taaslaetavad akud.....	4
1.2. Arvutiekspirimendid	5
1.3. Töö eesmärk	5
2. ÜLEVAADE	6
2.1. Polümeersed elektrolüüdid	6
2.2. Polümeersete elektrolüütide liigitus	6
2.2.1. Kuivad polümeersed elektrolüüdid	7
2.2.2. Geelpolümeer elektrolüüdid.....	7
2.2.3. Komposiitsed elektrolüüdid	7
2.3. Polüetüleenoksiid (PEO)	8
2.4. Polüetüleen (PE)	9
3. METOODIKA.....	11
3.1. Molekulaardünaamika	11
3.2. Analüüsi meetodid.....	11
3.2.1. RDF ja CN	11
3.2.2. MSD.....	12
3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel	12
3.4. Simulatsioonide parameetrid	14
3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused	14
3.4.2. Aatomite massid ja laengud	16
3.4.3. Aatomite sidemed ja nurgad	17
3.4.4. Dihedraalnurgad.....	18
3.4.5. Kaugmõju ja potentsiaalide interaktsioonid.....	19

4. TULEMUSED JA ANALÜÜS	22
4.1. Süsteemi genereerimine ja relakseerumine	22
4.2. Aatomite liikuvus	23
4.3. Ioonide ja O _{PEO} liikuvused.....	24
4.4. Li-ioonide koordinatsioon anioonidega.....	25
4.5. Li-ioonide koordinatsioon ahelaga	26
4.6. Li-ioonide koordinatsioonide statistika	27
4.7. Li-ioonide aktiivsus	31
6. KOKKUVÕTE.....	33
7. KASUTATUD KIRJANDUS	34
8. SUMMARY	37

1. SISSEJUHATUS

1.1. Taaslaetavad akud

Energiatarbimise üheks peamiseks probleemiks on selle salvestamine. Lahenduseks on võimalus salvestada energiat taaslaetavates akudes. Akud koosnevad anoodist, katoodist ning neid eraldavast, laenguid kandvast/läbilaskvast elektrolüüdist. Akudes kasutatavad elektrolüüdid jagunevad omakorda tahketeks ja vedelikelektrolüütideks. Järjest rohkem energiat soovitakse mahutada järjest väiksemasse ruumalasse, mistõttu peale ruumala suurendamise, ei paista vedelikelektrolüütidel põhinevatel akudel enam erilist arenguruumi [?]. Vedelikelektrolüüdiga energiaallika puuduseks on ka töötemperatuuri piiratud vahemik, elektrodide korrosioon ja probleemid hermeetilisusega [1]. Antud probleemide vähendamiseks või elimineerimiseks püütakse vedelikelektrolüüdid asendada sobivate tahkete ioonjuhtivate materjalidega. Tahkete elektrolüütidega taaslaetavad akud, nimelt liitium-polümeer akud on palju tõotavad jõuallikad, mida kasutatakse laias valikus elektroonikas [2].



Joonis1: Näide tahke elektrolüüdiga Li-polümeer akust.

Vaatamata tahkete elektrolüütide headele külgedele, kõrge elektrokeemiline stabiilsus, madal tuleohtlikkus, nõrgale toksilisusele, heale kokkusobivusele elektrodidega, on tõendeid nende madalast juhtivusest toa temperatuuril ning madalast liitiumi liikuvusest [3]. Seetõttu materja-

lide edasiarendamiseks, täiustamiseks tehtud väga paljud uurimustööd, on üldjuhul keskendunud kahele põhilisele punktile:

- 1) ioon juhtivuse parandamine elektrolüüdis, toatemperatuuril.
- 2) uudse või modifitseeritud elektroodi välja töötamine, mis annaks parema kokkusobivuse polümeerse elektrolüüdiga [2].

Paremate nimetatud omaduste saamiseks vajame fundamentaalseid teadmisi ioon juhtivate, kristalliliste struktuuridega, tahkiste kohta, erinevatel temperatuuridel ja rõhkudel. Polümeeri-de kristallstruktuuri ja tema omaduste vaheliste seoste kätte saamisel võime väga edukalt täiendada eksisteerivaid polümeerseid materjale ja välja töötada uusi [4].

1.2. 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, aegajalt ka ennustada materjalide omadusi, kuid väga tihti aitab see seletada omadusi, sest laboratoorsed eksperimendid on kallid ja sageli liiga keerulised võrreldes saadava eeliselega. Tänu tormakale arvutusressursside juurdekasvule on avanenud uued, paremad võimalused, et tunda õppida uuritavate materjalide atomaarset ja elektroonset struktuuri [5,6]. 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.

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

1.3. Töö eesmärk

Töö eesmärk on modelleerida ja uurida ühe võimaliku, antud hetkel hüpoteetilise materjali ioonjuhtivaid omadusi, selgitamaks välja tema võimalikku sobivust tahkeks elektrolüüdiks. Ma koostan arvutimudeli tahkest elektrolüüdist, mis sisaldab kahest erinevast polümeerist koosnevaid kopolümeere ja selles lahustunud Li-soolasid ning uurin kopolümeeri peaahe-la pikkuse ja struktuuri mõju Li-ioonide (katioonide) ja anioonide liikuvusele ja lokaalsele struktuurile.

2. ÜLEVAADE

2.1. Polümeersed elektrolüüdid

1990-te aastate lõpust arendatakse akusid, mille elektrolüüt koosneb polümeeris lahustunud Li-sooladest [1]. Sellisteks poolkristalseteks/poolamorfseteks polümeerideks, milles esineb aheldifusioon nii kristallilises kui ka amorfses faasis on näiteks polüetüleen, polüetüleenoksiid jne. [7]. Liitiumsoola kasutamine laengukandjatena on tingitud sellest, et Li^+ on ülejäänud ionidega võrreldes mõõtmelalt väike ja laengutiheduselt vastavalt suur. Sobivalt valitud elektrodimaterjalidega on võimalik saavutada kõrgem energiatihedus [?]. Sellistel tahketel polümeersetel elektrolüütidel põhinevate lahendusteioonjuhtivus $\sigma \geq 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ toatemperatuuril on ligilähedale vedelikelektrolüütideioonjuhtivusele [8]. Seda tüüpi elektrolüüdid on kõrgema keemilise stabiilsusega ning laiema töötemperatuuripiirkonnaga [?]. Eelisteks võib välja tuua ka kõrge mehaanilise tugevuse [?]. Tänapäeval arendatakse eelnimetatud omadustega õhukesi elektrolüüt kilesid [?], mida oleks võimalik painutada, rullida või voltida, et tõsta kokkupuutepindala elektroodidega. Just sellistel tehnoloogiatel põhinevaid taaslaetavaid akusid toodetakse suures mahus ja kasutatakse laialdaselt mobiiltelefonides, sülearvutites ning muudes taaslaetavat energiaallikat vajavates (elektronika) seadmetes [2]. Energiatiheduse paranemisel võiksid need akud olla energiaallikaks ka elektriautodel.

2.2. Polümeersete elektrolüütide liigitus

Eelnimetatud kergmetalli ja polümeeri aatomite interaktsioonide kohta võime saada teavet, kui võrdleme omavahel olemasolevaid ning uusi väljatöötatud erinevate struktuuridega polümeeri ja metalli soolade kompleksideioonjuhtivusi. On tehtud mitmeid jõupingutusi, et tõstes kristallilise faasi osakaalu toatemperatuuril elektrolüütis, suureneks samas ka tema iooniline juhtivus. Sellisteks meetmeteks on kasutada elektrolüütides ristahelaid polümeeride vahel moodustades neist võrke või lisada elektrolüüti plastifikaatoreid ja nanoosakesi [9]. Seega on välja töötatud väga palju erinevaid polümeeri ja -soolade komplekse. Need süsteemid võib jagada kolme klassi, kus kõigil esinevad oma tugevad ja nõrgad küljed.

2.2.1. Kuivad polümeersed elektrolüüdid

Kuivad tahked polümeersed elektrolüüdid või tavalised polümeeri ja soola kompleksid. Antud klassi tuntuimad esindajad on raske molekulaarse kaaluga polüetüleenoksiid (PEO) ja polüpropüleenoksiid (PPO) kompleksitud erinevate Li^+ iooni sooladega. [1]. Uurimustöodes on enamasti käsitletud anioonidena ClO_4^- , BF_4^- ning PF_6^- , mida ka antud töös kasutatakse. Praktiseeritav elektrolüüdiioonjuhtivuse väärtus $\sigma \geq 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, polümeer-soola kompleksides: PEO : LiX puhul on kerge saavutatav temperatuurivahemikus 70 -90 °C. Kõrgel temperatuuril on ka parematioonjuhtivust saavutatud just kasutades madalamat soolade sisaldust, kuna liitiumi soola kontsentratsiooni tõstes on täheldatud, et nende liikuvus väheneb [1]. Toatemperatuuril aga antud teemas käsitletavate elektrolüütideioonjuhtivus norme ei rahulda, ning seetõttu jätkub uute polümeeride struktuuride edasiarendamine, kus üks võimalike suundi oleks kopolümeeride kasutamine.

2.2.2. Geelpolümeer elektrolüüdid

Geelpolümeer-elektrolüüdid või plastiliseeritud polümeer-elektrolüüdid, mis oma olekult on vedeliku ja tahkise vahepealsed, omades seega mõlemaid nii tahkistele kui vedelikele iseloomulikke omadusi [8]. Selline duaalne iseloom muudab geelelektrolüüdid unikaalseks ning nende märkimisväärneioonjuhtivuse kasv temperatuuri tõustes, võiks viidata antud juhul amorfse faasi osakaalu tõusule [10].

Polüetüleenoksiidil põhinevatel geelelektrolüütidel on juba toatemperatuuridel iseloomulik väga kõrgeioonjuhtivus $\sigma \sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, mis küündib lähedale vedelik elektrolüütideioonjuhtivusele. 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 [1].

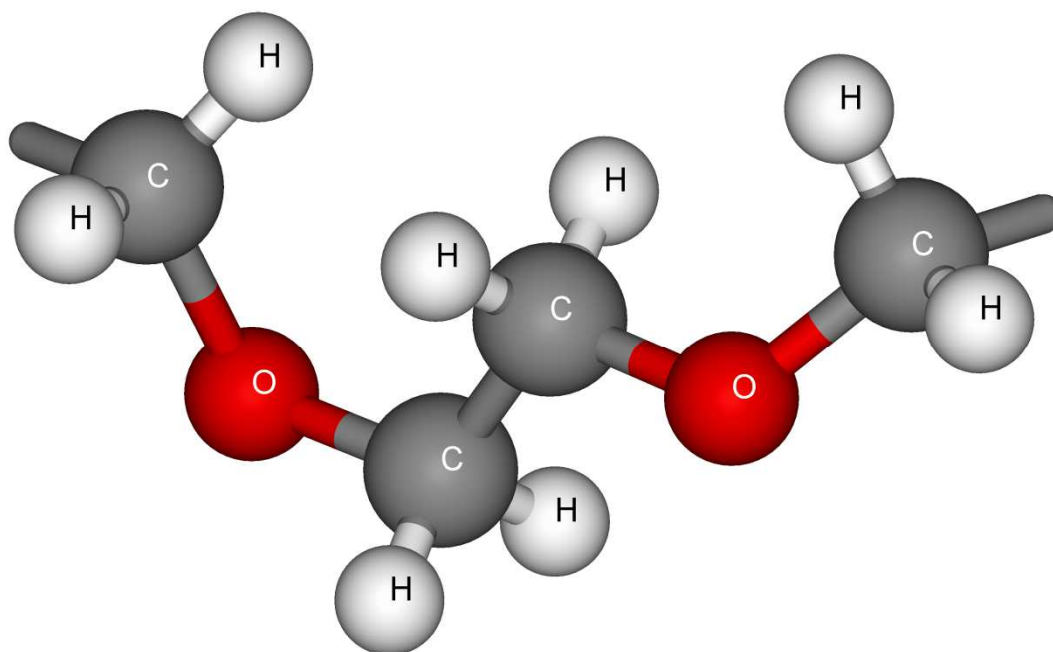
2.2.3. Komposiitsed elektrolüüdid

Tegemist on tahkete polümeersete elektrolüütidega milles on hajutatult nano/mikro täiendavad osakesed SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , enamasti inertsest keraamilisest materjalist [9]. 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 [11]. 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 [12].

2.3. Polüetüleenoksiid (PEO)

Paljudes ettekannetes, polümeer-elektrolüütide kohta, on kõige enam uuritud neid, mis sisaldavad polüetüleenoksiidi, lihtsate anorgaaniliste sooladega, nagu näiteks leelismetalli halogeeniidid [1], [13]. Põhjenduseks võib välja tuua PEO omased olulised kriteeriumid, polaarne polümeer hea liitiumi liikuvuse jaoks ning suur molekulaarmass tagamaks mehaanilist stabiilsust [14]. Polümeeri ühikuks on etüleenoksiidi, $(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2)$ monomeerid (joonis2).



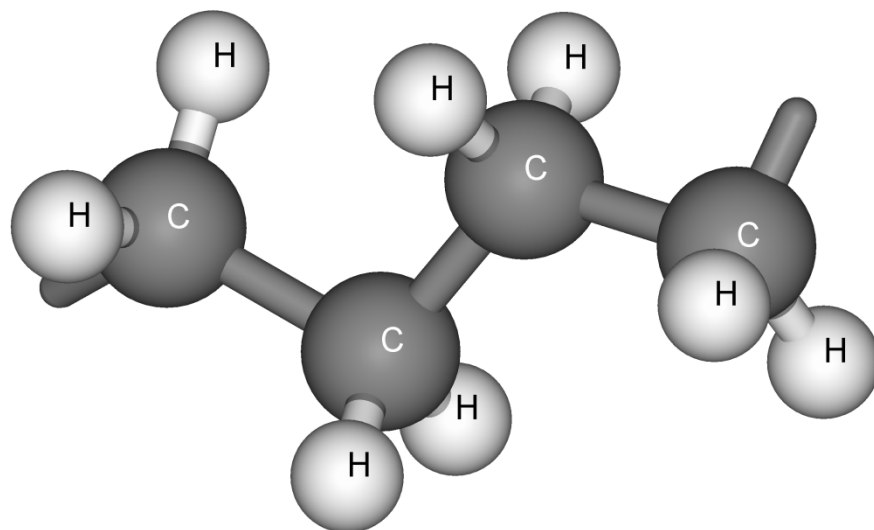
Joonis2: Polüetüleenoksiidi kaks järjestikust korduvat ahelat $(\text{EO})_2$

Enamasti kasutatakse PEO ahelaid, mille pikkused jäävad 10 – 100 monomeeri juurde. Oluline on ka soola ja monomeeride suhe. Suhteliselt kontsentreerituks vahekorraks võib pidada $P(EO)_8$ ning lahjaks vahekorraks $P(EO)_{31}$ ühele anioonile näiteks PF_6^- [15].

PEO kasutati ka esimestes tahkete elektrolüütide katsetes, mis näitasid toatemperatuuril aga madalatioonjuhtivust, suurusjärgus $\sigma \approx 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ [8]. Toatemperatuuriga võrreldes on PEO elektrolüüdi kristalliseerumistemperatuur madalam, ning sulamistemperatuur kõrgem. Mitmed laborid on põhjalikult uurinud PEO-l põhinevaid tahkeid elektrolüüte, just tema madala kristalliseerumistemperatuuri ($T_k \approx -60 \text{ }^\circ\text{C}$) pärast ning tema võimest dissotsieerida metalli sooli [1], [9]. 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, milledeioonjuhtivus ilmneb peamiselt amorfsetes piirkondades. Kuumutades polümeeri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ lähedale, hakkab oluliselt suurenema ionide juhtivus ($\sigma \approx 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$), mis on tingitud kristallilise piirkonna sulamisest [12]. Arvatakse, et selline sooli lahustav ja liitium katioone koordineeriv omadus amorfsetel PEO-l tuleb tema kindla järjestusega struktuurist, hapniku aatomite mahtuvusest ja polaarsetest gruppidest: -O-, -H-, -C-H-, polümeeri ahelas [1], [13]. Liikuvad PEO ahelad keerduvad ümber Li^+ -iooni, hoides eraldi neid anioonidest, samas lubades elekt-riväljal Li^+ -ioone edasi kanda. Selline käitumine tuleb Li^+ -ioonidest, mis moodustavad sidemeid ahela hapniku aatomitega, mida täheldati juba esimestel arvutustel [14].

2.4. Polüetüleen (PE)

PE on polümeer, mis sisaldab pikki ahelaid, mis on sünteesitud monomeeridest etüleen. Etüleeni molekul C_2H_4 on kaksiksidemega ühendatud kaks CH_2 gruppi. PE koosneb ainult süsiniku ja vesiniku aatomitest ning tema korduvaks ühikuks on CH_2 [16]. PE algab ja lõpeb korduva ühikuga, millel on lisaks veel üks vesiniku aatom. PE on üks lihtsaima ehitusega poolkristalle, kus kristallilised piirkonnad vahelduvad korrastamata amorfsete osadega. Eristatakse nn. kõrge tihedusega ($950 - 960 \text{ kg/m}^3$) ja madalatihedusega polüetüleen ($910 - 940 \text{ kg/m}^3$) [17]. Tänu lineaarsele ja lihtsale ehitusele, kasutatakse PE laialt polümeeride struktuurides sõrestike ja ühendusaheladena [7].



Joonis 3: Polüetüleeni neli järjestikust korduvat gruppi $(\text{CH}_2)_4$

3. METOODIKA

3.1. Molekulaardünaamika

Üheks materjalide uurimise meetodiks on molekulaardünaamiline (MD) simulatsioon, mis annab võimaluse uurida materjali mikroskoopilis-dünaamilisi omadusi [4]. Oma olemuselt kujutab selline simulatsioon klassikalise N-keha probleemi lahendamist numbrilisel meetodil. MD on arvutisimulatsioonimeetod, mis kasutab klassikalisi Newtoni seadusi aatomite, ioonide ja molekulide vaheliste jõudude arvutamiseks, mis omakorda määravad ära osakeste kiirrendused, millele integreerimisel saadakse järgmisel ajahetkel uued asukohad [6,18]. MD võimaldab simuleerida süsteeme, mis sisaldavad kuni 10^3 aatomit, mõnel juhtumil isegi kuni 10^6 aatomit, ajaskaalas paar nanosekundit kuni sadu nanosekundeid [18].

3.2. Analüüsi meetodid

3.2.1. RDF ja CN

Molekulaardünaamiline simulatsioon annab võimaluse välja arvutada radiaaljaotusfunktsiooni (RDF) ja koordinatsiooniarvu (CN). RDF (radial distribution function) kasutatakse süsteemi struktuuri kirjeldamisel. RDF on funktsioon, mis sõltub uuritavate aatomite vahelisest kaugusest r . RDF arvutatakse aatompaaride vahel ning tema väärtus väikestel kaugustel (aatomid diameeter) on null, kuna aatomid ei asetse üksteise vastas. Jõud aatomite vahel määravad nende omavahelise kauguse ning RDF loetleb eraldi igal kaugusel olevad uuritavad aatomid kokku ja väljastab selliste aatomite leidumise tõenäosuse kaugusest [19]. RDF(r) esimene ja tõenäoliselt kõige suurema piiki asukoht annab ülevaate koordineeritud aatomite vahelistest kaugustest ehk sidemete pikkustest. Mida kitsam on RDF maksimumi poollaius, seda vähem kaugused vastavate aatomite vahel fluktrueerivad .

Integreerimisel üle RDF-i, mis on funktsioon kaugusest r , saame funktsiooni CNF. CNF annab kordinatsiooniarvu (CN), mis näitab kindlal kaugusel mitme aatomiga on uuritav aatom koordineeritud [19].

3.2.2. MSD

MSD (mean squared displacement) oma olemuselt iseloomustab aatomite liikuvust arvestades nii nende võnkumisi kui ka pikemaid edasi triivimisi. MSD on ajas kasvav ning arvutatakse üht tüüpi aatomite kohta (valemi 1) järgi.

(valem 1):

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

Valemis kajastuv $r_i(t) - r_i(0)$ on vektor, ehk teepikkus, mida üht tüüpi aatom i või aatomite grupp on liikunud ajaintervalli t jooksul ning kõigi selliste aatomite teepikkused on võetud ruutu ja keskmistatud. N tähistab aatomite arvu [19]. Joonestades graafiku MSD väärtused ajas, saame sirge, mille tõus on võrdelises seoses (valem 2) uuritavate aatomite difusiooniteguriga (D), mille ühikuks on $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ [daniel].

(valem 2):

$$D(\Delta t) = \frac{\Delta MSD(\Delta t)}{6\Delta t}$$

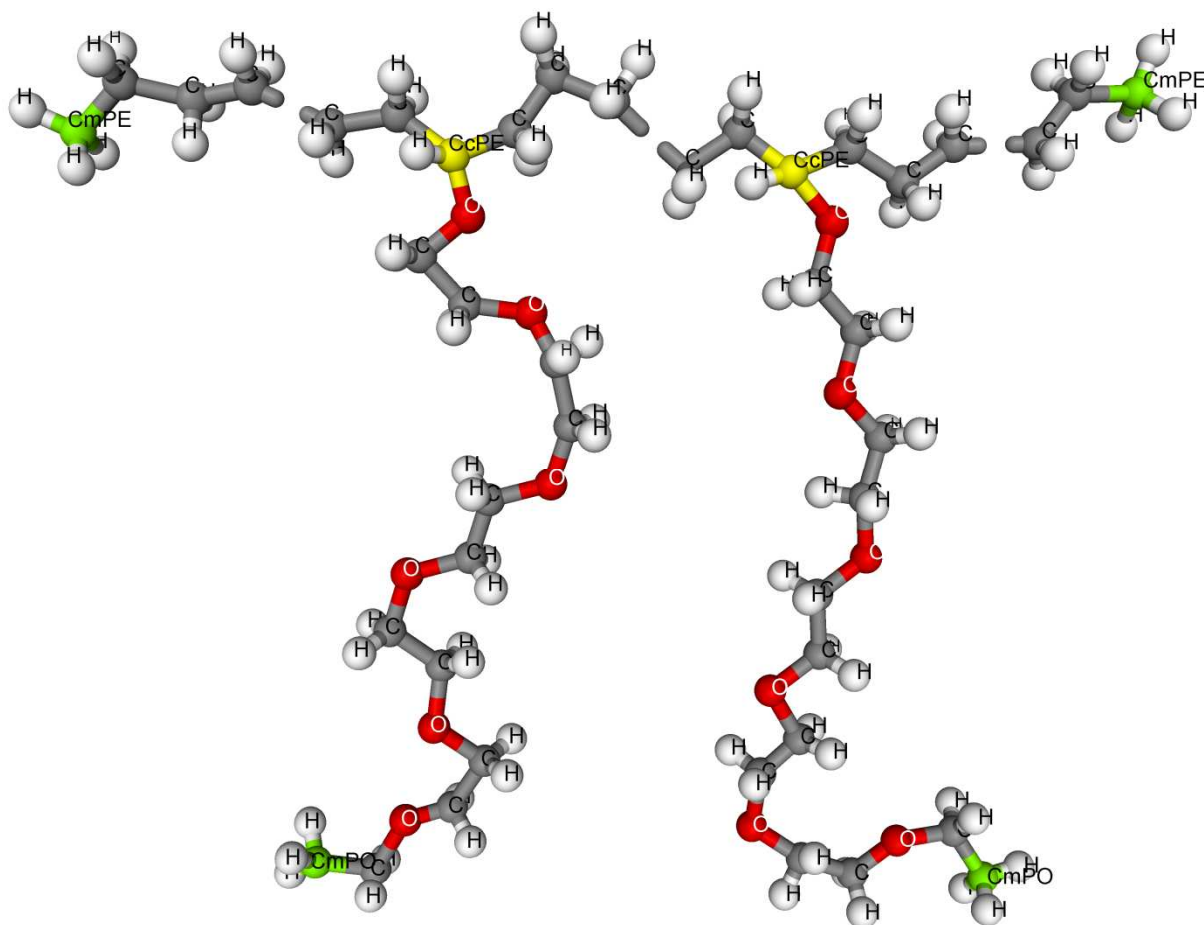
Valemis 2 tähistatud Δt on ajavahemik, mille vältel ΔMSD väärtustest arvutatakse difusiooni-tegur. MSD graafikud on tehtud nii aatomite kui ka süsteemide kaupa, et võrrelda süsteeme ja erinevate aatomite liikuvusi süsteemi siseselt.

3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel

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

Kopolümeerid koosnevad enamast, kui ühest monomeerist (ABABAB), mis on omavahel ühendatud kovalentse sidemega. [20]. Antud töös simuleeritakse, kopolümeere ja LiPF_6 sisal-

davat elektrolüüti. Minu töös on kopolümeeri peaaHEL PE ning kõrvalahelad PEO-ist. PE külge on kõrvalahelad kinnitatud kindlate vahemaade tagant, asendades peaaHela süsiniku küljes oleva ühe vesiniku, kõrvalahela hapnikuga (Joonis2).

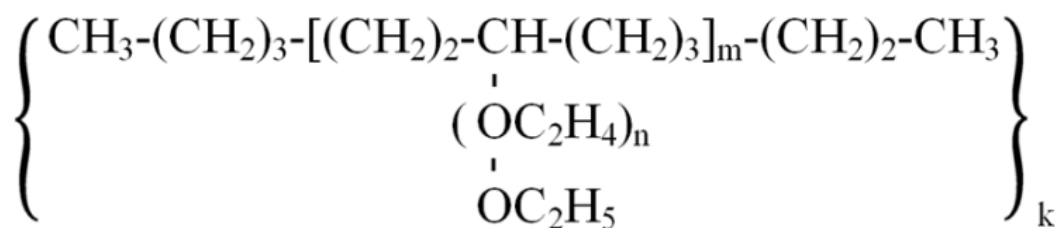


Joonis 4: Uuritava kopolümeeri peaaHela otsad ning kaks kõrvalahelaga korduvat ühikut.

Kõrvalahela pikkuseks on 6 PEO-i monomeeri ning kõrvalahelad on seotud iga kuuenda peaaHela polüetüleeni süsiniku külge. Sellisel viisil saame etteantud termodünaamilises olekus, kindla morfoloogia, mida on võimalik muuta erinevate polümeeride ruumilise osakaaluga [20]. Kopolümeeri täpsemaks ülesehitamiseks ning kõrvalahelate kineetika jälgimiseks tähistasime kopolümeeri süsinikud eraldi, kõrvalahelal C_{PEO} , mille otsas on C_{mPEO} , peaaHela süsinikud C_{PE} , mille otstes on C_{mPE} ja peaaHelat ja kõrvalahelaid ühendavad süsinikud C_{cPE} . Vesinikud nimetati peaaHelal ja kõrvalahelatel vastavalt H_{PE} ja H_{PEO} ning PEO-i 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 peaaHelaga kopolümeeri süsteemis on MD simulatsioonirakus, küljepikkusega 40 Å, 30 liitiumi katiooni, 30 PF_6 aniooni ning üks kopolümeer 60 kõrvalahelaga.

Keskmise pikkusega peahela 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.



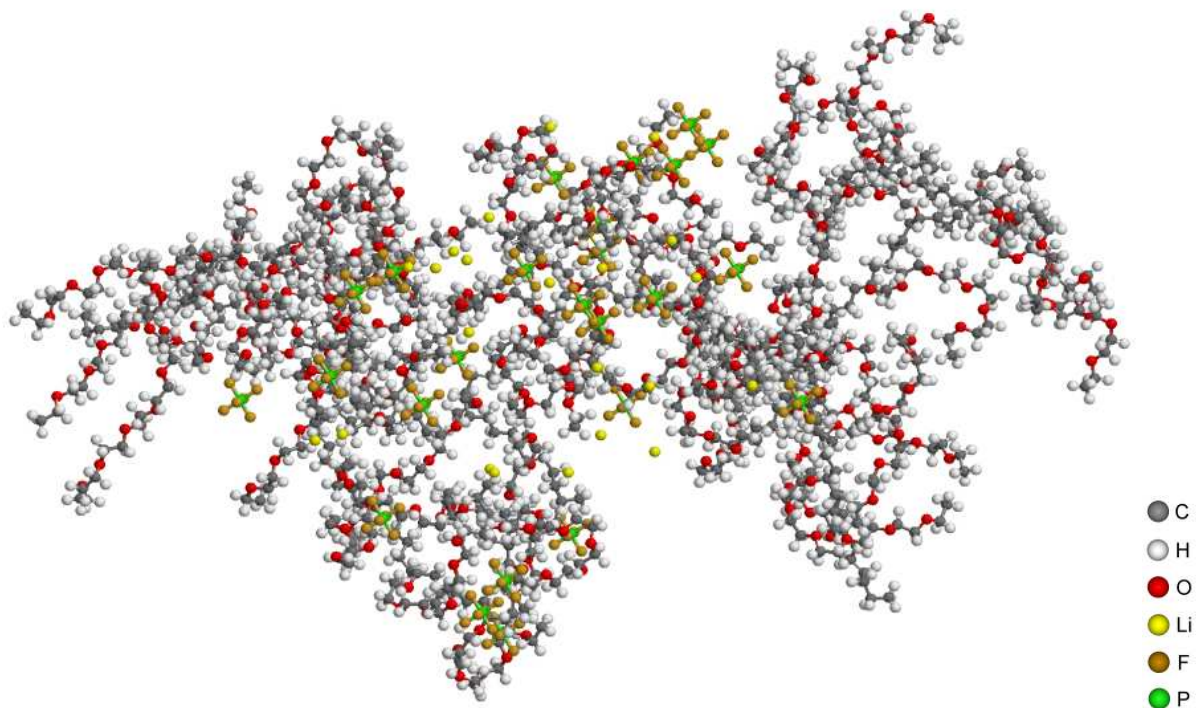
nimetus	n	m	k	LiPF ₆	Li:EO	M / amü
PIKK	5	60	1	30	12	21008
KESKMINE	5	30	2	30	12	10554
LÜHIKE	5	10	5	25	12	3585

Tabel 1: Kopolümeeri üldine struktuurvalem ja modelleeritud süsteemide parameetrid.

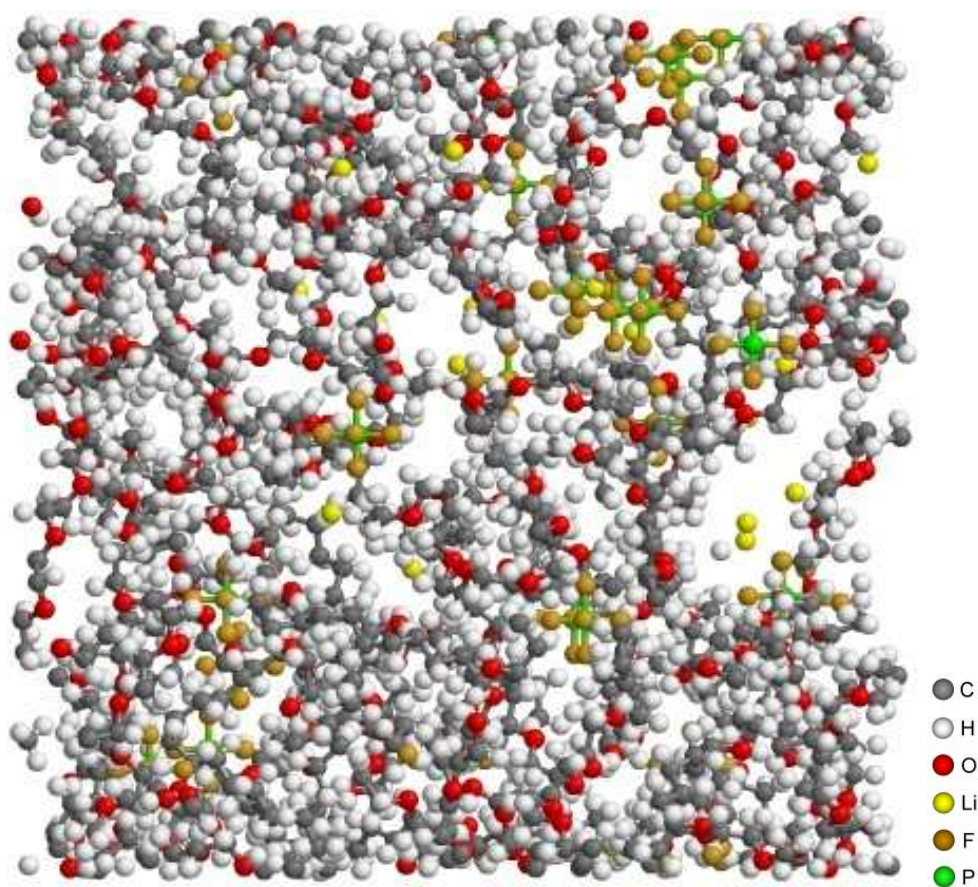
3.4 Simulatsioonide parameetrid

3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused

MD simulatsiooniks kasutati programmi *DL_POLY 2* [21]. *DL_POLY 2* arvutab kolmemõõtmelises perioodilises simulatsioonirakus polümeeri aatomite uued koordinaadid, liikumiskii- rused ja aatomitele mõjuvad jõud. Algetheks vajatakse algmudelit, mis ei muutuks kogu- energialt ja nurkadelt oluliselt simulatsiooni algstaadiumis. Selliste algmudelite madalama energiaga ahelate konfiguratsiooni genereerimiseks kasutati *mcgen* tarkvara [22].



Joonis 3: Programmiga *mcgen* genereeritud viis lühikeste peaaahelatega kopolümeeri, millele on lisatud 25 Li-soola.



Joonis 4: Viis lühikeste peaaahelatega kopolümeeri ja 25 Li-soola paigutatud perioodilisse simulatsioonirakku.

Simulatsioonirakku paigutatud algmudelit, kõigis kolmes süsteemis, simuleeriti alustuseks 2 ns (NVT) ansambliga, kus osakeste arv N , ruumala V ja temperatuur T hoitakse konstantse-
na. 2 ns on piisav aeg, et toimuksid vajalikud struktuuri energiatega fluktuatsioonid, kus muu-
tumatu 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) tempe-
raatuuriga 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.

3.4.2. Aatomite massid ja laengud

Uuritava polümeeri aatomite osalaengud ja massid [23], mida vajatakse modelleerimisel
elektrostaatilise vastastikmõjude arvutamisel (valem 3) põhjal ning kõigi kolme algmudeli
genereerimisel on välja toodud (tabelis 1) koos märkuse all olevate laengute viidetega.

(valem 3):
$$V_{21}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1q_2}{r}$$

Aatomi tüüp	Mass / <i>amü</i>	Laeng / <i>e</i>	Märkused	Viide
C _{PE}	12.01070	-0.1620	PE süsinik	[24]
C _{cPE}	12.01070	-0.0810	PE ja PEO siduv süsinik	[24]
C _{mPE}	12.01070	-0.1620	PE metüülrühma süsinik	[24]
H _{PE}	1.00794	0.0810	PE vesinik	[24]
H _{mPE}	1.00794	0.0540	PE metüülrühma vesinik	[24]
H _{cPE}	1.00794	0.0810	Siduva süsiniku vesinik	[24]
C _{PEO}	12.01070	0.1030	PEO süsinik	[25]
C _{mPO}	12.01070	0.1032	PEO metüülrühma süsinik	[25]
O _{PEO}	15.99940	-0.3480	PEO hapnik	[25]
H _{PEO}	1.00794	0.0355	PEO vesinik	[25]
H _{mPEO}	1.00794	0.0236	PEO metüülrühma vesinik	[25]
Li	6.94100	1.0000	Liitium ioon	
P	30.97380	1.4000	Fosfor	[26]
F	18.99840	-0.4000	Floor	[26]

Tabel 1: Kopolümeeri ning LiPF₆ aatomid, massid ja laengud

3.4.3. Aatomite sidemed ja nurgad

Simulatsioonides arvutatakse aatomite vahelised sidemepotentsiaalid (valemi 4) [21] alusel ning nurgapotentsiaalid vastavalt (valemile 5) [21].

$$\text{(Valem 4)} \quad V_{side}(r) = \frac{K}{2}(r - r_0)^2$$

$$\text{(valem 5)} \quad V_{nurk}(\theta) = \frac{K}{2}(\theta - \theta_0)^2$$

Valemities on K jõukonstant ühikuga $kcal\ mol^{-1}$, r_0 sideme pikkus ja θ_0 aatomite vaheline nurk. Sidemepotentsiaalide arvutamiseks on parameetrid välja toodud (tabelis 2) ning nurgapotentsiaali jaoks (tabelis 3).

Aatomi nimetus $C_{xPE} = C_{PE}, C_{cPE}, C_{mPE}$

$C_{yPEO} = C_{PEO}, C_{mPEO}$

$H_{xPE} = H_{PE}, H_{cPE}, H_{mPE}$

$H_{yPEO} = H_{PEO}, H_{mPEO}$

Sideme tüüp	Jõukonstant K $/kcal\ mol^{-1}$	Pikkus r_0 $/\text{\AA}$	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	
$C_{PEO}-C_{yPEO}$	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	[26]

Tabel 2: Keemiliste sidemete potentsiaaliparameetrid (valemi 2) jaoks.

Nurga tüüp	Jõukonstant K $/kcal\ mol^{-1}\ rad^{-2}$	Nurk θ_0 $/^\circ$	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	[25]
O _{PEO} -C _{cPE} -H _{cPE}	98.0	109.45	
O _{PEO} -C _{cPE} -C _{PE}	152.9	110.00	[25]
O _{PEO} -C _{PEO} -C _{yPEO}	152.9	110.00	[25]
C _{PEO} -O _{PEO} -C _{PEO}	219.1	112.00	[25]
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	[26]

Tabel 3: Valentsnurkade potentsiaaliparameetrid

3.4.4. Dihedraalnurgad

Dihedraalnurk on nurk kahe tasandivahel, kus ühe tasandi määravad aatom 1, aatom 2 ja aatom 3 ning teise tasandi aatom 2, aatom 3 ja aatom 4, nelja järjestikuse aatomi korral [27].

(Joonis 5):

Dihedraalnurga tüübid ja nende potentsiaalide parameetrid on (tabelis 4), mida kasutatakse potentsiaali valemite vastavalt (valem 6) ja (valemi 7).

$$(valem 6): \quad V_{dih}(\varphi) = K_1 + K_2 \cos(\varphi) + K_3 \sin(\varphi) + K_4 \cos(2\varphi) + K_5 \sin(2\varphi) + K_6 \cos(3\varphi) + K_7 \sin(3\varphi)$$

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

Dihedraalnurga tüübid	Valem	K ₁ K ₂	K ₃ K ₄	K ₅ K ₆	K ₇	Viide
C _{PE} -C _{PE} -C _{cPE} -O _{PEO}	4	2.565636 0.911991	0.205438 -0.112785	-1.009894 1.100081	0.358764	[28]
C _{PE} -C _{cPE} -O _{PEO} -C _{PEO}	5	1.238295 1.340394	1.497879 -3.684750	-0.161957 -1.090618	0.852339	[25]
C _{cPE} -O _{PEO} -C _{PEO} -C _{PEO}	5	1.238295 1.340394	1.497879 -3.684750	-0.161957 -1.090618	0.852339	[25]
C _{PEO} -C _{PEO} -O _{PEO} -C _{PEO}	5	1.238295	1.497879	-0.161957	0.852339	[25]

		1.340394	-3.684750	-1.090618		
O _{PEO} -C _{PEO} -C _{PEO} -O _{PEO}	5	0.528204	4.261889	-3.312786	2.943021	[25]
		3.629221	-7.753174	-0.284378		
C _{PEO} -O _{PEO} -C _{PEO} -C _{mPEO}	5	1.238295	1.497879	-0.161957	0.852339	[25]
		1.340394	-3.684750	-1.090618		

Tabel 4: Dihedraalnurkade potentsiaali parameetrid, jõukonstandi ühik on $kcal/mol$.

Ülejäänud aatomite vahelised dihedraalnurgad, arvutatakse koosinuse potentsiaali (valemi 8) alusel [21].

(valem 8): $V_{dih}(\varphi) = 0.156 [1 + \cos(3\varphi)]$

3.4.5. Kaugmõju ja potentsiaalide interaktsioonid

Kaugmõju ehk elektrostaatika ja 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 (valemit 9) [21].

(valem 9): $V_{vdW}(r) = K_1 \exp\left(-\frac{r}{K_2}\right) - \frac{K_3}{r^6}$

Aatom	Aatom	$K_1 /$ $kcal\ mol^{-1}$	$K_2 /$ Å	$K_3 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{Å}^6$	Viide
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	[25]
C _{yPEO}	O _{PEO}	42931.6	0.2755	352.8	[25]
C _{yPEO}	H _{yPEO}	15046.7	0.27151	181.5	[25]
C _{yPEO}	P	45094.0	0.26681	1227.0	[26]
C _{yPEO}	F	45094.0	0.26681	101.0	[26]
H _{yPEO}	P	18965.0	0.24254	253.0	[26]

H _y PEO	F	12300.0	0.24137	45.0	[26]
O _{PEO}	H _y PEO	20432.6	0.2445	98.8	[25]
H _{PEO}	H _y PEO	7161.2	0.2405	50.8	[25]
O _{PEO}	P	101480.0	0.23641	967.0	[26]
O _{PEO}	F	101480.0	0.23641	206.0	[26]
C _m PEO	C _m PEO	31615.1	0.30251	647.8	[25]
O _{PEO}	O _{PEO}	58298.9	0.24849	192.1	[25]
H _m PEO	H _m PEO	7161.2	0.2405	50.8	[25]

Tabel 6: Potentsiaali parameetrid (valemi 9) jaoks.

Potentsiaali, mis põhineb (valemil 10) [21], kasutatakse (tabelis 7) välja toodud aatomite vaheliste jõudude arvutamiseks.

(valem 10):
$$V_{VDW}(r) = \frac{K_1}{r^{12}} - \frac{K_2}{r^6}$$

Aatom	Aatom	$K_1 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^{12}$	$K_2 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^6$	Märkus	Viide
C _x PE	C _x PE	1043080.2	675.6	teisendatud	[7]
C _x PE	H _x PE	97171.5	126.9	teisendatud	[7]
C _x PE	C _y PEO	1079430.3	680.3		
C _x PE	H _y PEO	123783.6	185.4		
C _x PE	O _{PEO}	449796.1	380.3		
H _x PE	H _x PE	7516.1	21.7	teisendatud	[7]
H _x PE	C _y PEO	91628.8	121.9		
H _x PE	O _{PEO}	38181.5	68.2		
H _x PE	H _y PEO	10507.5	33.2		

Tabel 7: Potentsiaali parameetrid (valemi 10) jaoks.

Potentsiaalide arvutamiseks alltoodud aatomite vahel arvutatakse (valemi 11) põhjal, mis on allikast [21].

(valem 11):
$$V_{VDW}(r) = K_1 \exp\left(-\frac{r}{K_2}\right) - \frac{K_3}{r^6} - \frac{K_4}{r^4}$$

Aatom	Aatom	$K_1 /$ $kcal\ mol^{-1}$	$K_2 /$ \AA	$K_3 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^6$	$K_4 /$ $kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^4$	Viide
C _y PEO	Li	8140.0	0.37994	0	473.2	[29]
H _y PEO	Li	13139.0	0.22852	0	94.1	[29]
O _{PEO}	Li	191106.0	0.1751	0	76.9	[29]

Li	Li	44195.0	0.13742	0	9.4	[29]
Li	P	2964.0	0.48781	0	270.0	[26]
P	P	5000000.0	0.2	2350.0	600.0	[26]
P	F	2014881.0	0.2324	500.0	195.0	[26]
F	F	135782.0	0.21997	80.0	31.0	[26]

Tabel 8: Potentsiaali parameetrid (valemi 11) jaoks.

Liitiumi ja floori vahelist Van der Waalsi jõudu arvutatakse (valemi 12) [26] alusel, kuhu on parameetrid juba sisestatud.

(Valem 12):
$$V_{vdw}(r) = \frac{6498.0}{r^{12}} - \frac{100.0}{r^4}$$

Kogu jõuväli V (valem 13), mis mõjutab aatomit i simulatsioonis, on summa kõikidest selle aatomiga seotud osakeste interaktsioonide potentsiaalidest.

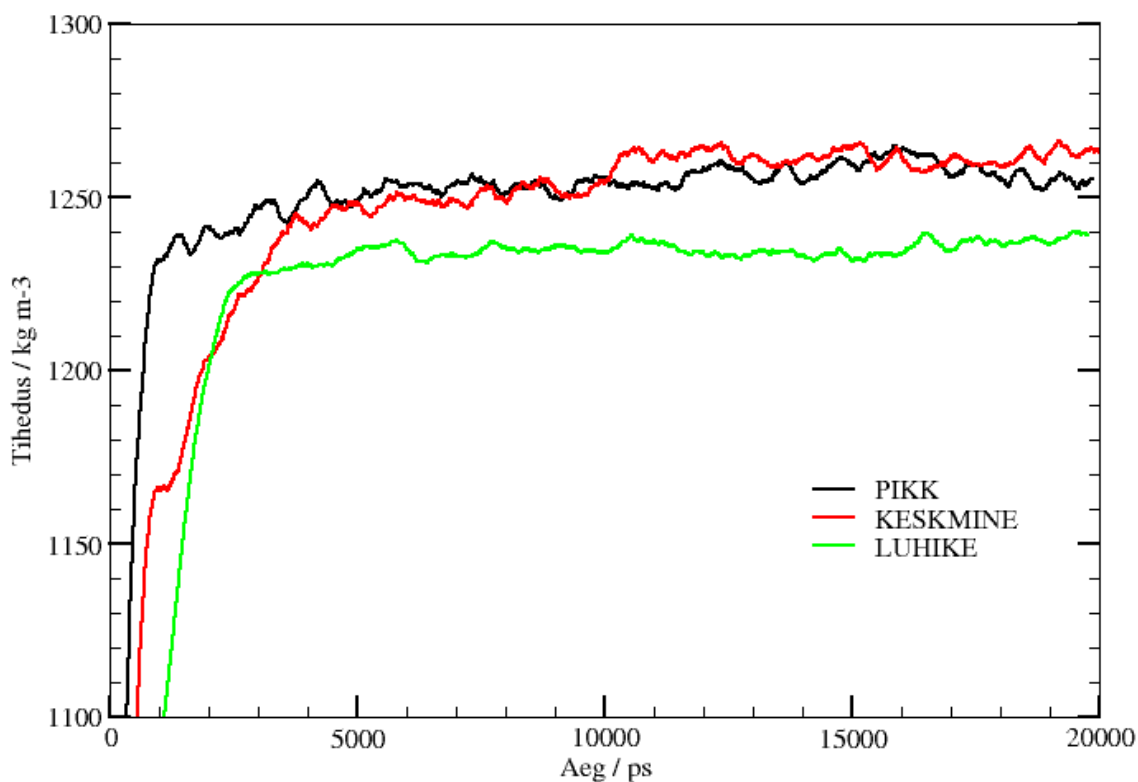
(Valem 13):

$$V = \sum_{i,r} V_{side}(r) + \sum_{i,\theta} V_{nurk}(\theta) + \sum_{i,\varphi} V_{dih}(\varphi) + \sum_{i,r} V_{vdw}(r) + \sum_{i,r} V_{21}(r)$$

4. TULEMUSED JA ANALÜÜS

4.1. Süsteemi genereerimine ja relakseerumine

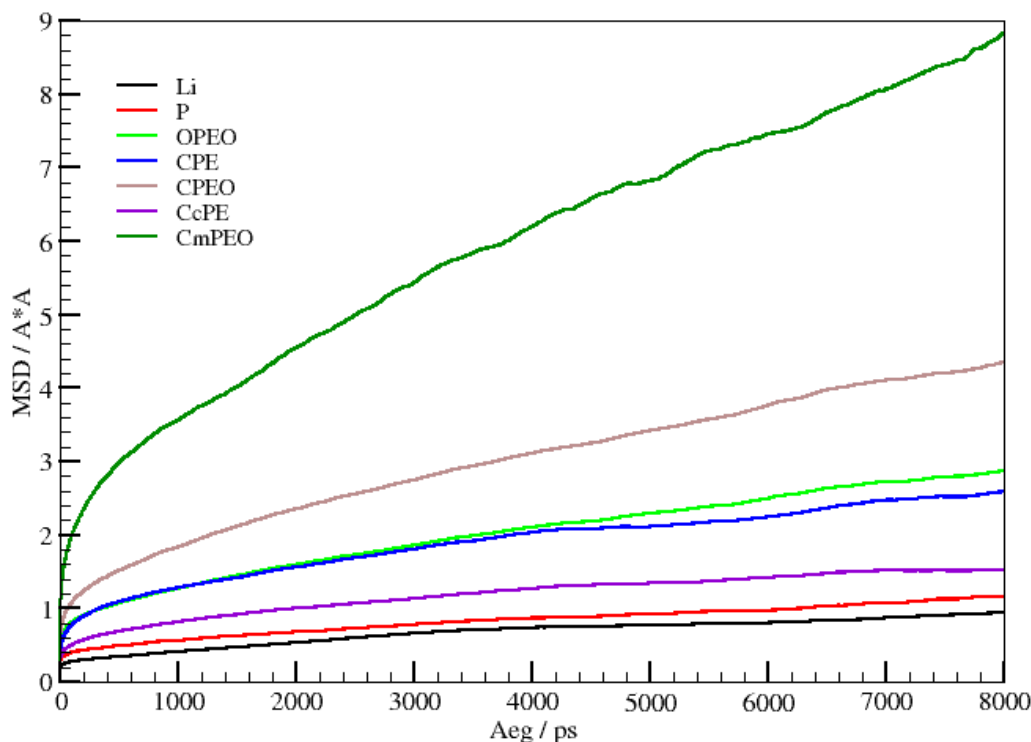
Juba eelnevalt mainitud koostati simulatsiooniboks sellisena, et relakseerunud PE/PEO-d sisaldanud $40 \times 40 \times 40 \text{ \AA}$ boksi lisati väljavalitud kohtadesse vajalik arv Li^+ ja PF_6^- ioone. Kuna PE/PEO tihedus antud boksis ei vastanud ilmselgelt aine reaalsele tihedusele, siis toimus pärast soolade lisamist NPT käigus boksi lineaarmõõtmete vähenemine ehk (jooniselt 6) on näha, et aine tihedus kasvab. Tihedus saavutas realistliku väärtuse keskmiselt 5 ns peale NPT algust ja jäi kuni simulatsiooni lõpuni suhteliselt stabiilseks, kõige kolme süsteemi korral. Lühikese süsteemi väiksem tihedus võib olla tingitud sellest, et süsteemis on polümeeri ja vastava LiPF_6 hulk veidi väiksem kui teistes süsteemides. Samas on säilitatud Li:EO suhe. Üldiselt võib lugeda kõigi süsteemide ehk uuritava elektrolüüdi tiheduse olevat vahemikus $(1270-1250) \text{ kg/m}^3$. Kirjanduses ilmunud sarnase süsteemi simulatsioonis, kus kasutati $\text{P}(\text{EO})_{30}$ ja PF_6^- anioone, saadi tiheduseks 1270 kg/m^3 [15]. Madalam tiheduse tulemus on tingitud kopolümeerides sisalduvast polüetüleenist, tihedusega $(950-960 \text{ kg/m}^3)$, mis jääb alla polüetüleenoksiidi tihedusele [17].



Joonis 6: Süsteemide tiheduste ajaline sõltuvus temperatuuril 293K.

4.2. Aatomite liikuvus

MSD põhjal aatomite liikuvuste analüüsil 293K juures (joonis 7) ilmneb, et kõige suurema liikuvusega on kõrvalahelate otsad ja kõige väiksema liikuvusega on Li- ioonid.



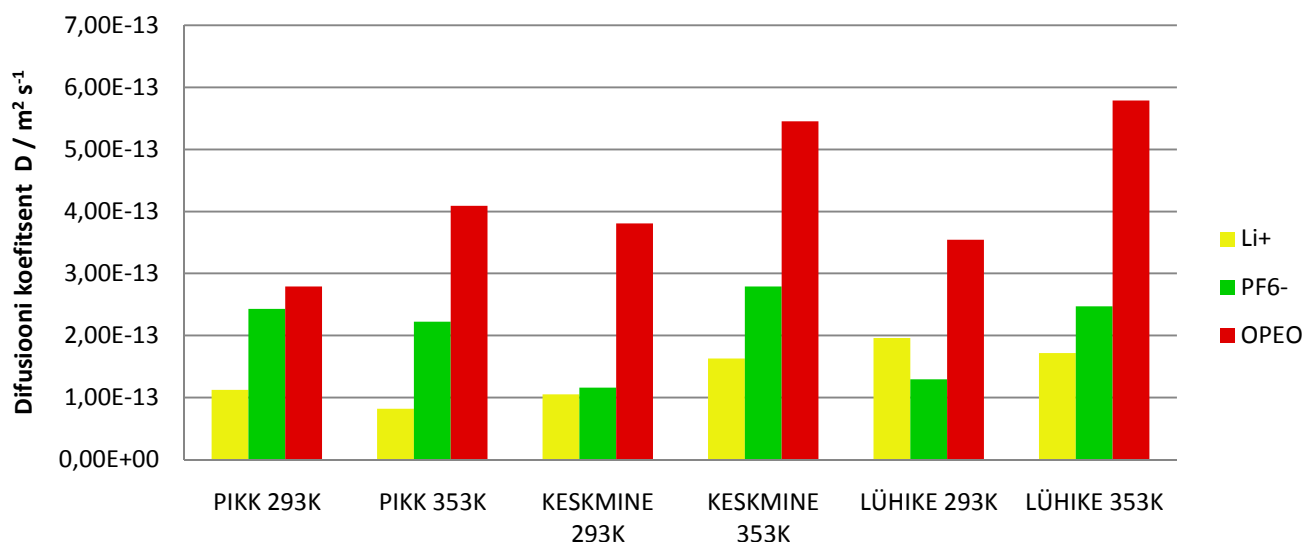
Joonis 7: Lühikese süsteemi MSD / Å² aatomite kaupa temperatuuril 293 K.

Siin tuleb vahet teha ionide liikuvusel ja ahela "liikuvusel", kuigi arvutused on tehtud sama algoritmi järgi, on ionide puhul tegemist vaba liikumisega ruumis, olles mõjutatud vaid elektrostaatikast ja Van der Waalsi vastasmõju kaudu ümbritsevatest aatomitest. Polümeeri ahelas olevad aatomid on aga seotud üksteistega kovalentse(te) sidemetega ning seepärast on nende triiv ruumis üsnagi piiratud. Ahela otste kõige suurem liikuvus ongi arusaadav, kuna neil puudub teisel poolel seotud aatomid, võimaldades nii ahela otstel ruumis vabamalt liikuda, võrreldes jäänud ahelaga. Kõrvalahela liikuvus O_{PEO} ja peeahela liikuvus süsinike esindatuses on praktiliselt ühesugune. Eraldi on vaadeldud süsinike liikuvust, mille külge on kinnitatud kõrvalahelad. Ilmneb, et nende liikuvus on ca.73% peeahela süsinike liikuvusest, mis viitab sellele, et kolm kovalentset sidet pidurdavad veidi selliste süsinike liikuvust. Li⁺ ja PF₆⁻ liikuvus on süsteemis kõige väiksem seejuures ületab aniooni liikuvus Li-iooni liikuvuse. Põhjuseks võib tuua, et Li-ioon liigub süsteemis paaris koos aniooniga või pikki PEO ahelat. Anioonidel ahelaga kordinatsioon puudub, seega liiguvad nad ruumis vabalt ringi, kuid või-

vad takerduda soola paaridesse tekitades seejuures suuremaid klastreid. Antud liikuvuste järjekord on omane kõigile süsteemidele mõlemal temperatuuril.

4.3. Ioonide ja O_{PEO} liikuvused

Kui võrrelda Li-ioonide difusioonitegureid erinevates süsteemides ja erinevatel temperatuuridel (joonis 8), siis ilmneb, et kõrgem temperatuur suurendab Li-iooni difusioonitegurit ilmselgelt keskmise süsteemi korral (väärtusest $1,05 \cdot 10^{-13}$ väärtuseni $1,63 \cdot 10^{-13}$).



(Joonis 8): Süsteemide kaupa Li^+ , PF_6^- ja O_{PEO} difusioonitegur $D / m^2 s^{-1}$

Pika ja lühikese süsteemi korral jäävad kõrgema temperatuuri difusioonitegurid madalama temperatuuri teguritele alla (pikal väärtusest $1,12 \cdot 10^{-13}$ väärtuseni $8,19 \cdot 10^{-14}$ ja lühikesel väärtusest $1,96 \cdot 10^{-13}$ väärtuseni $1,72 \cdot 10^{-13}$). Kui võrrelda difusioonitegureid samal temperatuuril, kuid eri süsteemides, siis madalamal on pika ja keskmise süsteemi D praktiliselt sama, aga lühikese süsteemi korral isegi 86 % suurem. Veelgi parem seos esineb kõrgemal temperatuuril, kus peahela lühenemisega kaasneb Li-iooni difusiooniteguri suurenemine.

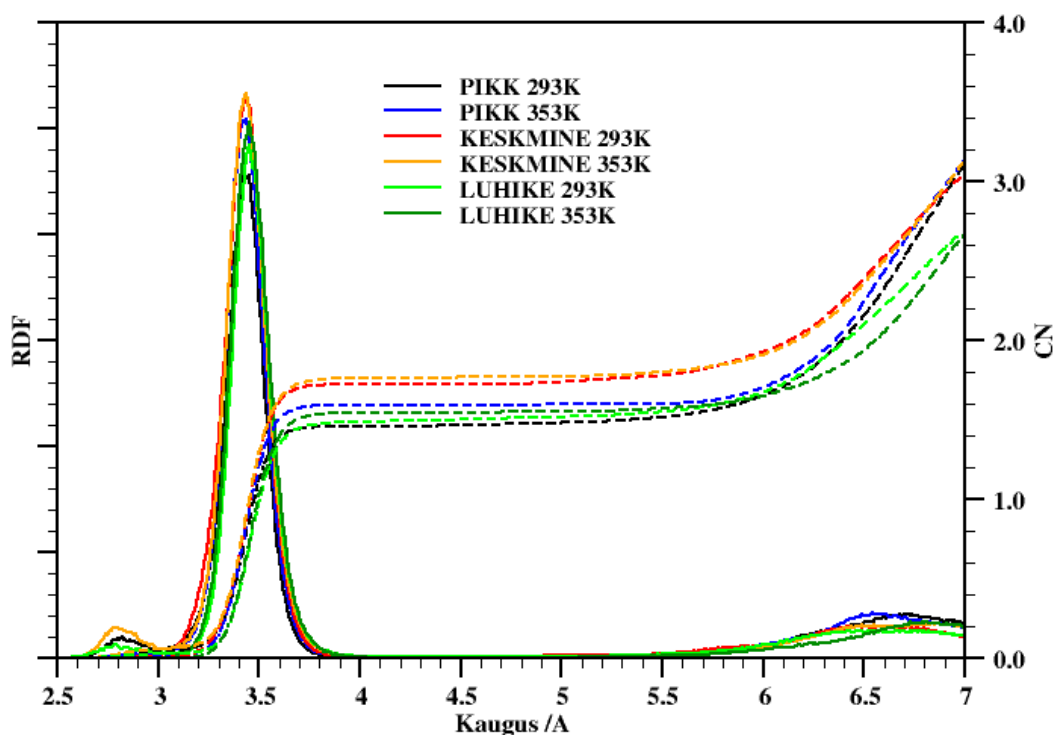
Kõrvalahelate liikuvus O_{PEO} näol kasvab kõigis süsteemides temperatuuri tõusul. Samas temperatuuri fikseerimisel jääb 293K juures lühikese ahela puhul O_{PEO} liikuvus keskmise omast maha, kuid Li-ioon difusioonitegur saavutas just selles süsteemis ja sellel temperatuuril maksimumi. Kõrgemal temperatuuril seevastu järgib O_{PEO} difusioonitegur Li-iooni D väärtust, kasvades liikudes pikalt süsteemil üle keskmise lühikesele.

Aniooni difusioonitegur pikas süsteemis väheneb kõrgemal temperatuuril (7%) 293K-ga võrreldel, kuid ülejäänud süsteemides kasvab märgatavalt (iseigi 140% keskmises süsteemis).

Ahela pikkuse lühendamisel väheneb ka aniooni difusioonitegur madalamal temperatuuril, kõrgemal aga tõuseb keskmises süsteemis, langeb pikas süsteemis ja vahepeale jääb lühike süsteem.

4.4. Li-ioonide koordinatsioon anioonidega

Teisalt on anioonid kindlasti koordineeritud katioonidega, vastavad CN ja RDF on välja toodud (joonis8).



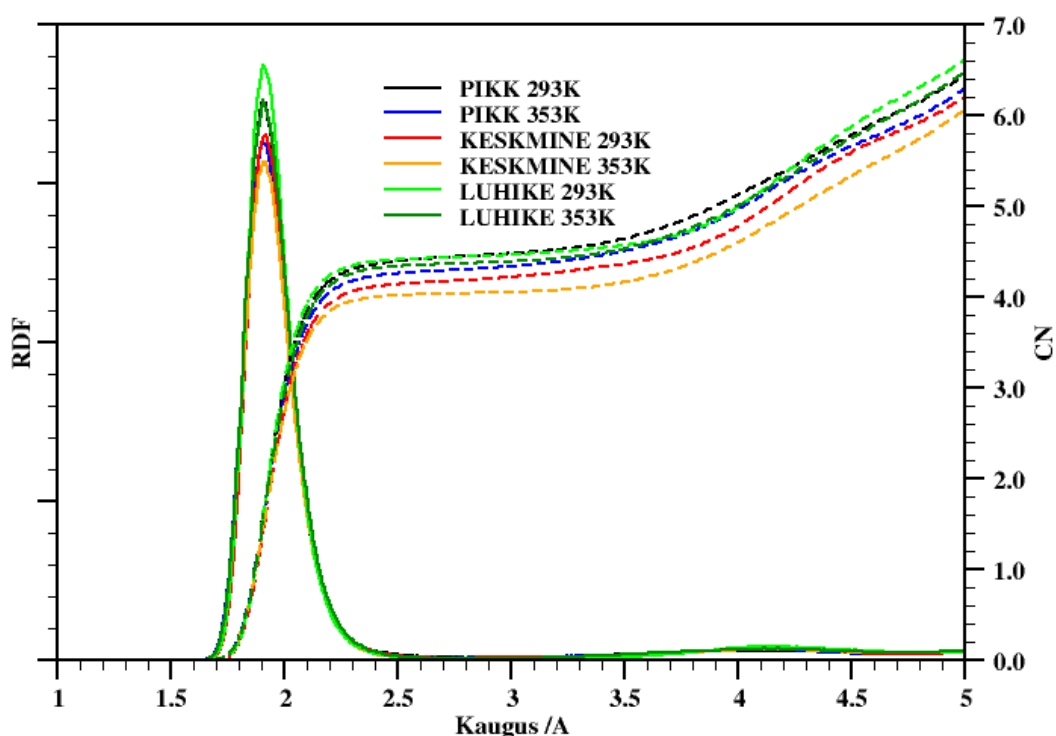
Joonis 8: Li^+ ja P radiaaljaotusfunktsioonid ja koordinatsiooniarvud.

Kordineeritud aniooni ja katiooni vaheliseks kauguseks võime kolmanda graafiku piikide asukoha järgi lugeda keskmiselt 3.5\AA , mis muutub selle ümber väikestes piirides. Koordinatsiooniarvuks tuleb katkendlike joonde horisontaalosa kõrgus 1.6, mistõttu katioonid on kõikides süsteemides enamasti seotud kas ühe või kahe aniooniga. Kirjanduses ilmunud LiPF_6 ja ristahelatega ühendatud PEO_{30} süsteemi korral saadud koordineeritud Li^+ ja katiooni tsentri kaugusteks ($3,8\text{\AA}$) [19]. Kui liita koordinatsiooniarvud katiooniga koordineeritud aatomi O_{PEO} ja aniooni vahel, saame väärtuseks 6. Seega tuleb välja, et antud süsteemides käitub Li^+

kui 6 valentneioon, olles koguaeg koordineeritud 6 aatomiga, tüüpiliselt viie O_{PEO} ja ühe aniooni fosforiga.

4.5. Li-ioonide koordinatsioon ahelaga

Huvipakkuvateks aatompaarideks, osutuvad vastasmärgiliste laengute põhjal $Li-O_{PEO}$, millede CN ja RDF on süsteemide kaupa välja toodud vastavalt (joonis 7), kus värv tähistab ühte süsteemi ning arv süsteemi nimetuse järel kajastab simulatsiooni temperatuuri Kelvinites.



joonis 7: Li^+ ja O_{PEO} radiaaljaotusfunktsioonid ja koordinatsiooni arvud.

Graafiku 2 alusel võime lugeda Li^+ ja etüleenihapniku vaheliseks koordinatsiooni arvuks kõikide süsteemide puhul keskmiselt 4.3, mis tähendab, et enamus 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 1.9 Å. Sarnaste tulemusteni on jõutud ka PEO ja $LiClO_4$ simuleerimisel, kus saadi koordineeritud Li^+ ja O_{PEO} vahekaugusteks 1.95 Å ja neutron difraktsiooni mõõtmistest nende koordinatsiooni arvuks 4.8 [13].

4.6. Li-ioonide 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 5\AA raadiuse sisse. Aatomiteks, millega katioon on enamuse simulatsiooni vältel kindlalt koordineeritud, osutusidki ainult kõrvalahelate hapnikud ning soola anioonid PF_6^- . Katioon 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.

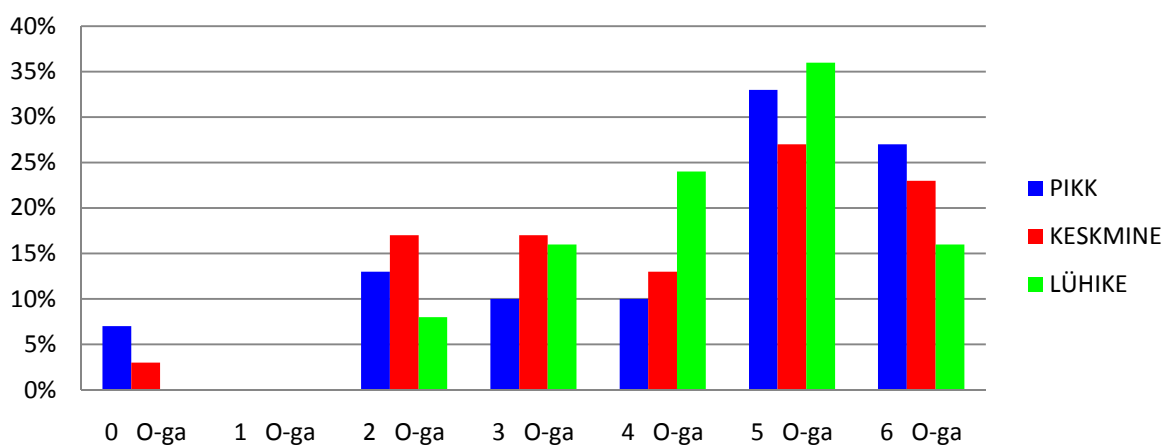


Diagramm 1: Simulatsiooni lõpuks Li^+ koordineeritus korraga vastava arvu O_{PEO} -ga (1.9\AA), kolmes süsteemis, temperatuuril 293 K.

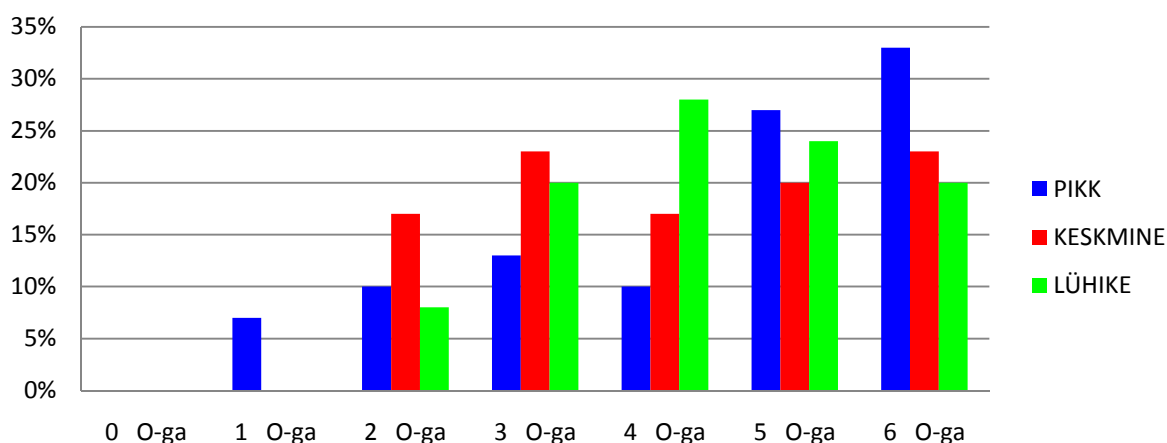


Diagramm 2: Li^+ ja O_{PEO} koordineeritus (1.9\AA) temperatuuril 353 K

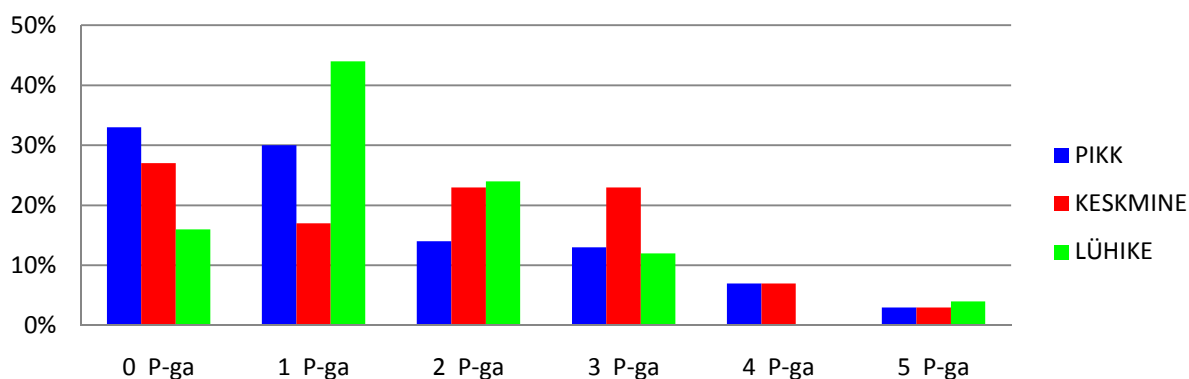


Diagramm 3: Li⁺ ja PF₆⁻ koordineeritus (3.5 Å) temperatuuril 293 K

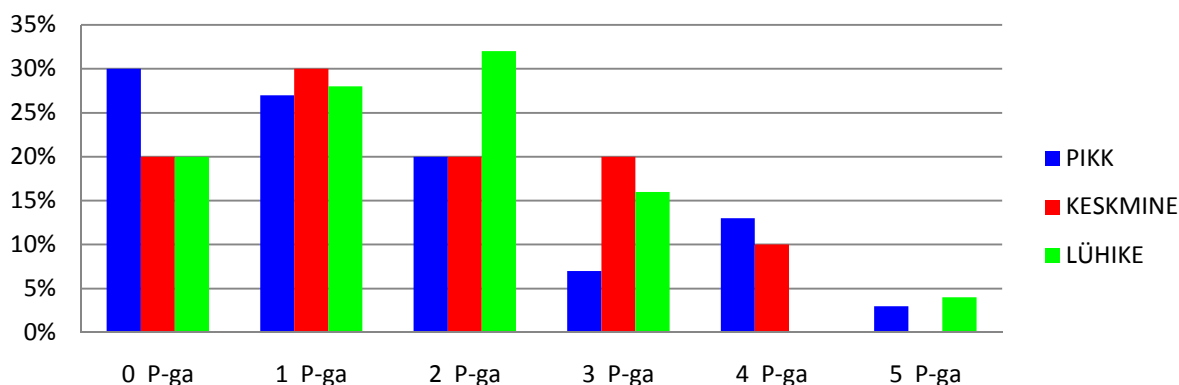
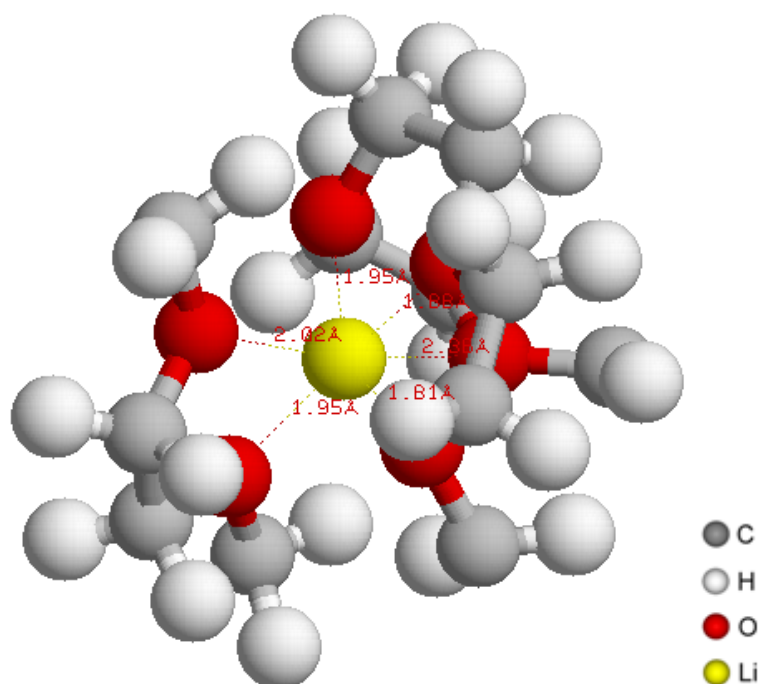
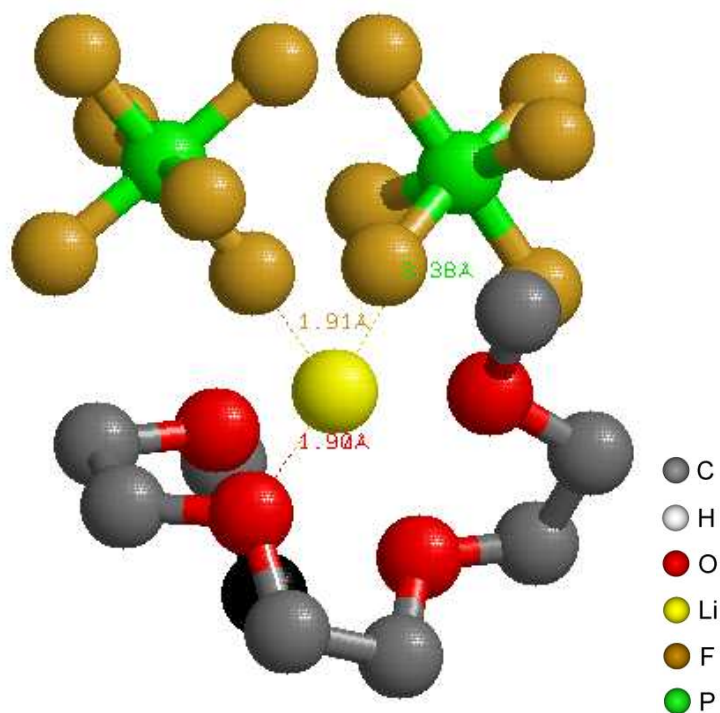


Diagramm 4: Li⁺ ja PF₆⁻ koordineeritus (3.5 Å) temperatuuril 353 K

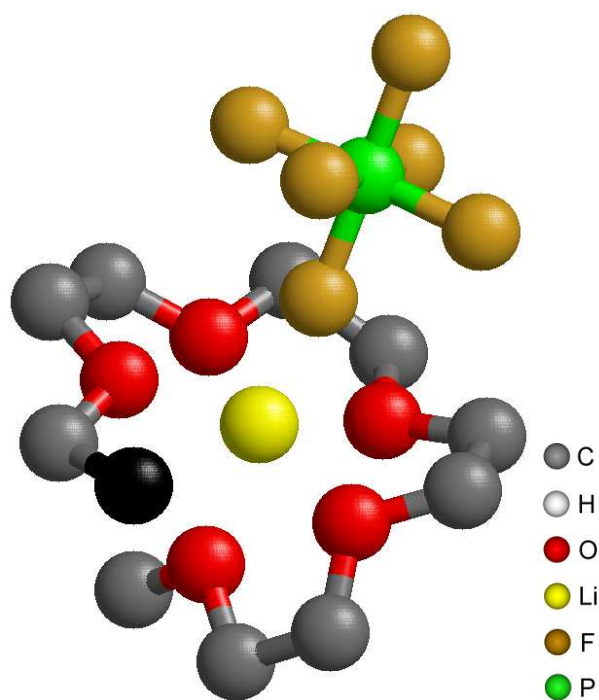
Diagrammid iseloomustavad süsteemide sarnast koordinatsiooni statistika jaotust. Selgub ka **statistiliste koordinatsioonide** järgi, kui liita süsteemi siseselt katioonide kõik koordineeritused ja jagades summa katioonide arvuga süsteemis, saame tulemuseks kõigil kuuel juhul, et Li⁺ on korraga seotud 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 PF₆-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 (joonis 9). Seega lühikeste kopolümeeride korral on elektrolüüdis suurem tõenäosus anioonide ja katioonide klasterdumiseks. Võrreldes süsteeme temperatuuride alusel, võib öelda, et Li⁺ on koordineeritud kõrgemal temperatuuril ligikaudu 10 % rohkem anioonidega. Ehk temperatuuri tõustes on sellised süsteemid vähem kristallilised ja ahela aatomite liikuvused kasvavad ning anioonide ja katioonide koordineerumine võiks olla tõenäolisem.



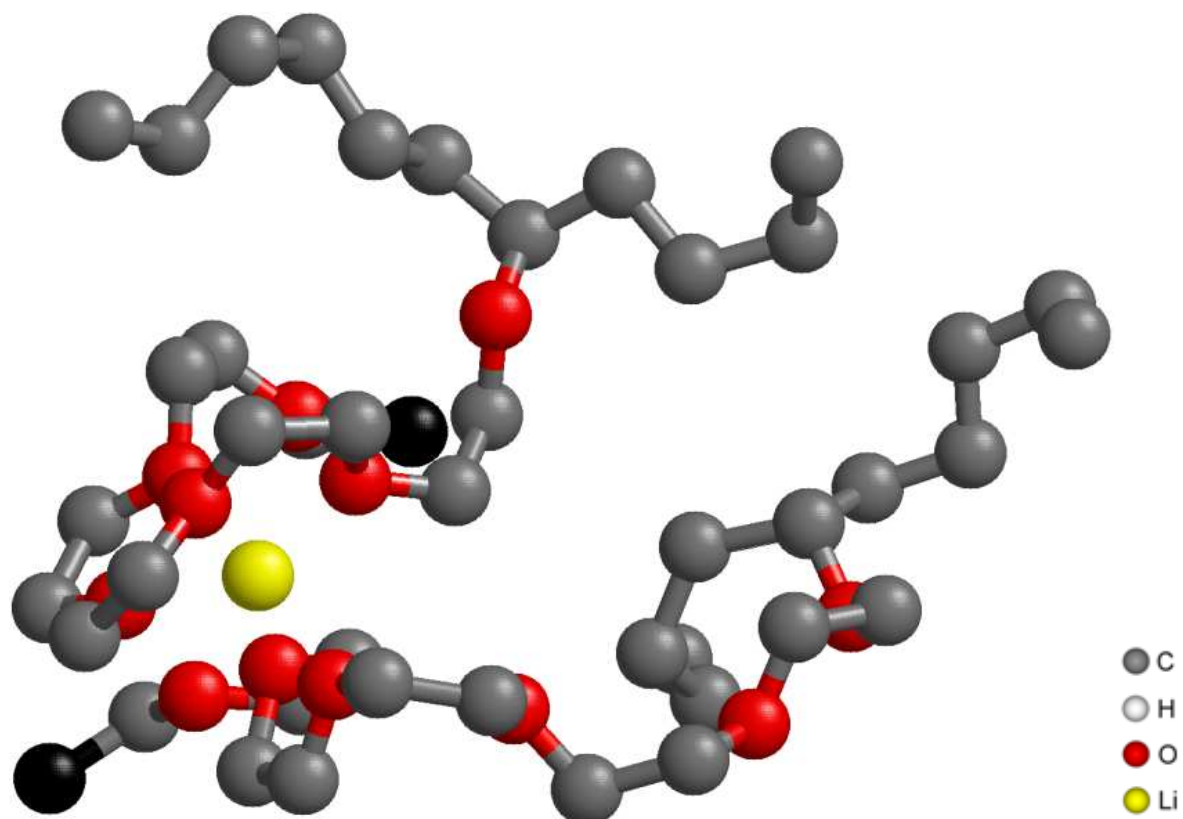
Joonis 9: Lühikese süsteemi simulatsiooniboksist välja lõigatud Li^+ , mis on koordineeritud kopolümeeri kahe kõrvalahelaga. Kaugused Li^+ ja O_{PEO} vahel /Å



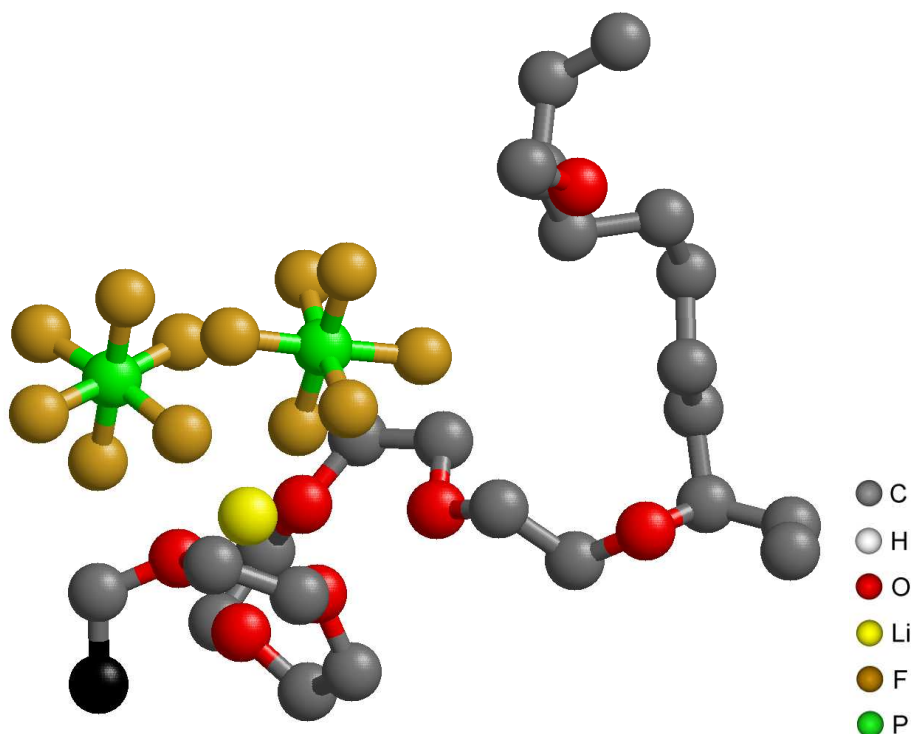
Joonis 10: Lühikese süsteemi simulatsiooniboksist välja lõigatud Li^+ , mis on koordineeritud kahe aniooni ja kõrvalahela hapnikutega. Kaugused Li^+ ja ümbritsevate aatomite vahel /Å ning mustaga tähistatud metüülrühma süsinik.



Joonis 11: Lühikesest süsteemist välja lõigatud tüüpiline Li^+ , mis on koordineeritud PF_6^- ja keerdunud kõrvalahela 5 O_{PEO} -ga. Kõrvalahela metüülrühma süsinikud on tähistatud mustaga.



Joonis 12: Lühikesest süsteemist välja lõigatud Li^+ , mis on koordineeritud 6 O_{PEO} -ga siduses kahte kõrvalahelat. Kõrvalahela metüülrühmasüsinikud on tähistatud mustaga.



Joonis 13: Lühikesest süsteemist välja lõigatud Li^+ , mis on koordineeritud kõrvalahela 4 O_{PEO} -ga ja kahe PF_6^- . Kõrvalahela metüülrühmasüsinikud on tähistatud mustaga.

4.7. Li-ioonide aktiivsus

Süsteemides kationide ümbruse uurimisel, otsiti Li^+ ja O_{PEO} ning Li^+ ja PF_6^- koordinatsioonides muutusi. Koordinatsiooni muutuseid liigitati Li^+ ja aatomite vahel ajutised koordineerituse katkemised, vahetused või alalised muutused. Ajutisteks CN muutusteks loeti aatomite hetkelised eemalolekud katiooni juurest, peale mida aatom koordineerub uuesti. Vahetuseks nimetati juhtumit kus üks aatom eemaldus ning samaaegselt teine lähenes ja koordineerus Li^+ -ga. Lahkumine tähendab ainult aatomi eemaldumist ehk koordineerituse katkemist ning liitumine vastavalt koordineerumist.

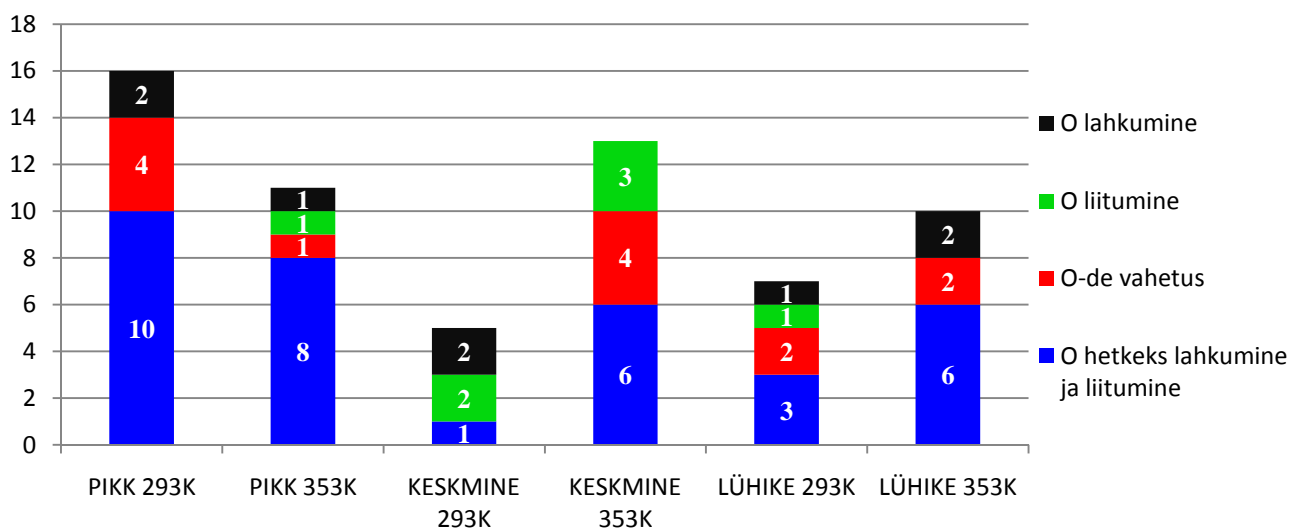


Diagramm 6: Muutused Li^+ ja O_{PEO} vahelistel koordineerumistel.

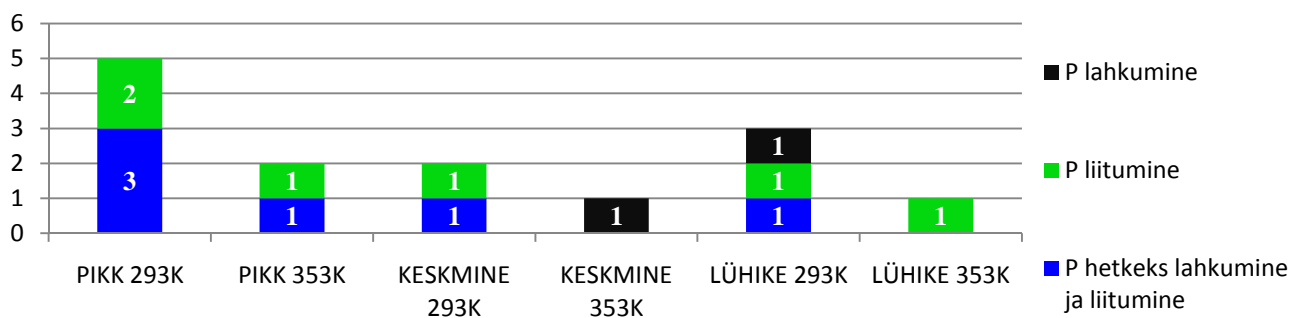


Diagramm 7: Muutused Li^+ ja PF_6^- vahelistel koordineerumistel.

Aktiivseimaks süsteemiks diagrammide 6 ja 7 põhjal on pikkade ahelatega kopolümeeride süsteem, kuna seal toimunud sündmuste arv on suurim. 66% sündmustest pikkade aheatega süsteemides moodustavad koordineeritud aatomi lühiajalised eemaldumised, peale mida toimub uuesti koordineerumine Li^+ -ga. Keskmistes süsteemides on katioonile O_{PEO} aatomite liitumine suurim, kuna neil süsteemidel on diagrammide 1 ja 2 põhjal enam Li^+ , mis koordineeritud korraga 3 või 4 O_{PEO} ehk CN Li^+ ja O_{PEO} vahel on madalam (4,1), seega tendents on selles süsteemis antud CN kasvule.

6. KOKKUVÕTE

Liitiumioon akude 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 parim võimalus. Antud töö eesmärgiks oli uudsel lahendusel põhineva kopolümeer-elektrolüüdi arvutil ülesehitamine, viia läbi molekulaardünaamiline modelleerimine ja analüüsida tulemusi.

Kopolümeer koosnes peaahest (polüetüleen), sellega ühendatud kõrvalahelatest (PEO) 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^+ koordineeritust O_{PEO} ja PF_6^- -ga.
- Arvutati Li^+ , O_{PEO} ja PF_6^- difusioonikoefitsendid ja võrreldi süsteeme.

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 Chain-Chains in Polymer Electrolytes for Batteries and Fuel Cells," (Uppsala Universitet 2009).
- [20] 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).

- [21] W. Smith, M. Leslie, and T. R. Forester, *The DL POLY 2 User Manual*. Daresbury Laboratory, England, 2004.
- [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] <http://www.webelements.com>.
- [24] 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).
- [25] S. Neyertz, D. Brown, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of crystalline poly(ethylene oxide)," *J. Chem. Phys.*, **101**, 10064, (1994).
- [26] 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).
- [27] http://en.wikipedia.org/wiki/Conformational_isomerism.
- [28] 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).
- [29] 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).
- [30] Z. Tao and P. T. Cummings, "Molecular dynamics simulation of inorganic ions in PEO aqueous solution," *Molecular Simulation*, **33**, 1255-1260, (2007).

[31] P. G. Bruce, "Energy materials," *Solid State Sciences*, **7**, 1456-1463, (2005).

[32] 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/PEO kopolümeeri (PE/PEO) ja LiPF_6 elektrolüüdi MD simuleerimine

Priit Priimägi

In our work...