

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

Priit Priimägi

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

Magistritöö

Juhendajad: Prof. Alvo Aabloo

teadur Heiki Kasemägi

Tartu 2012

SISUKORD

SISUKORD.....	2
1. SISSEJUHATUS.....	4
1.1 Taaslaetavad akud.....	4
1.3. Töö eesmärk	5
2. ÜLEVAADE.....	6
2.1. Polümeersed elektrolüüdid	6
2.1.1. Kuivad polümeersed elektrolüüdid	7
2.1.2. Geelpolümeer elektrolüüdid.....	7
2.1.3. Komposiitelektrolüüdid	8
2.2. Polüetüleenoksiid (PEO)	8
2.3. Polüetüleen (PE).....	10
3. METOODIKA.....	11
3.1. Molekulaardünaamika	11
3.2. Analüüsi meetodid.....	11
3.2.1. Radiaaljaotusfunktsioon ja koordinatsiooniarv.....	11
3.2.2. Ruutkeskmise nihe.....	12
3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel	13
3.4 Simulatsioonidetailid	15
3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused	15
3.5. Jõuväli.....	17
3.5.1. Aatomite osalaengud.....	17
3.5.2. Sidemepotentsiaalid	17
3.5.3. Valentsnurgad	18
3.5.4. Dihedraalnurgad.....	19
3.5.5. Van der Waalsi jõud ja elektrostaatika	20

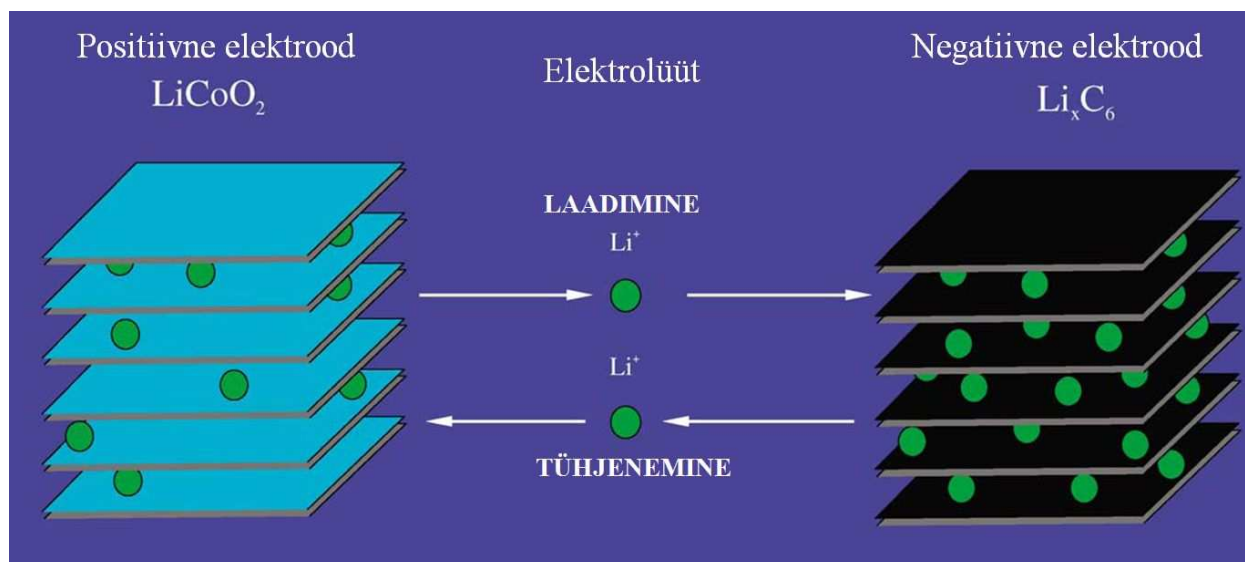
4. TULEMUSED JA ANALÜÜS	22
4.1. Süsteemi genereerimine ja tasakaalustumine	22
4.2. Aatomite liikuvus	27
4.3. Ioonide ja O _{PEO} liikuvused.....	Error! Bookmark not defined.
4.4. Li ⁺ -iooni koordinatsioon anioonidega	Error! Bookmark not defined.
4.6. Li ⁺ -ioonide mobiilsus	Error! Bookmark not defined.
6. KOKKUVÕTE.....	28
7. KASUTATUD KIRJANDUS	28
8. SUMMARY	31

1. SISSEJUHATUS

1.1 Taaslaetavad akud

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

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



Joonis 1: Liitium-polümeeraku põhimõtteskeem.

Tänapäeval võib lugeda akude edasiarendamisel peamisteks väljakutseteks tarbiasõbraliku hinna ja ohutuse. Olulisteks ülesanneteks lisaks eelnevale on ka suuremaioonjuhtivuse saavutamine toatemperatuuril ning ka materjalide keemilise ning mehaanilise stabiilsuse tagamine [T,1]. Paremate nimetatud omaduste saamiseks vajame fundamentaalseid teadmisiioonjuhtivate ainete struktuuride mõju kohta Li-ioonidele erinevatel temperatuuridel ja rõhkudel.

1.2 Arvuti eksperimentid

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

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

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

1.3. Töö eesmärk

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

2. ÜLEVAADE

2.1. Polümeersed elektrolüüdid

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

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

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

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

2.1.1. Kuivad polümeersed elektrolüüdid

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

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

2.1.2. Geelpolümeer elektrolüüdid

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

2.1.3. Komposiitelektrolüüdid

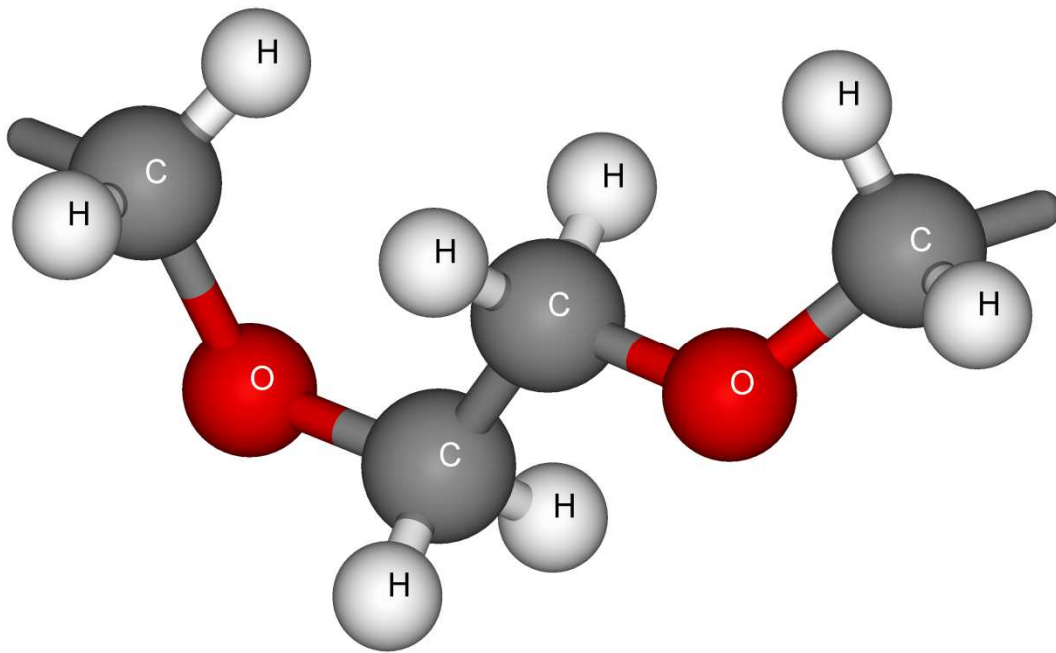
Komposiitelektrolüüdid on tahked polümeersed elektrolüüdid, milles on hajutatult nano- või mikro osakesed enamasti inertsest keraamilisest materjalist [A,9,13]. Lisatavad osakesed jagunevad kahte põhilisse kategooriasse: aktiivsed ja passiivsed. Kus aktiivsed komponendid nagu näiteks Li_2N ja LiAl_2O_3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

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

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

2.2. Polüetüleenoksiid (PEO)

Polüetüleenoksiid, mis koosneb etüleenoksiidi $-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)-$ monomeeridest (joonis 2), oli esimene polümeer, mida 1973 aastal kasutati tahkete elektrolüütide katsetes. Siiani on PEO ka üks enimuuritud ja enimkasutatud polümeere, mis koos lihtsate anorgaaniliste sooladega, nagu leelismetalli halogeeniididega moodustavad tahke ioone juhtiva keskkonna [A]. See on tingitud PEO omadusest dissotsieerida metallisooli ning tema omadusest olla polaarne, mis on hea liitiumi liikuvuse jaoks. Arvatakse, et selline sooli lahustav ja liitiumkatioone koordineeriv omadus tuleneb PEO-l tema kindla järjestusega struktuurist ja polaarsetest $-\text{O}-$, $-\text{H}-$, $-\text{C}-\text{H}-$ gruppidest polümeeri ahelal [R]. PEO-l põhinevate tahkete elektrolüütide eelisteks on ka madal kristalliseerumistemperatuur ($T_k \approx -60 \text{ }^\circ\text{C}$) ning suur molekulaarmass tagamaks mehaanilist stabiilsust [14]. PEO tihedus on 1300 kg/m^3 [raamat1].



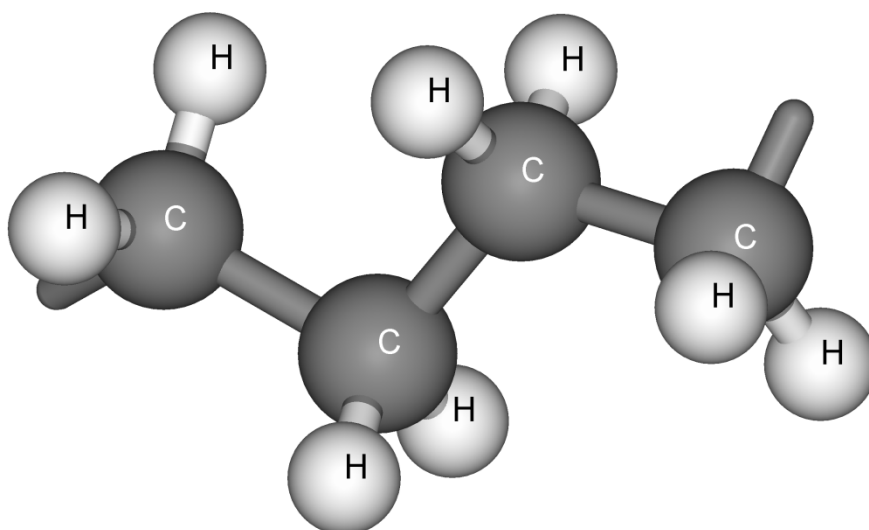
Joonis 2: Kaks järjestikust PEO monomeeri $-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)-$

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

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

2.3. Polüetüleen (PE)

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



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

3. METOODIKA

3.1. Molekulaardünaamika

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

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

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

3.2. Analüüsi meetodid

3.2.1. Radiaaljaotusfunktsioon ja koordinatsiooniarv

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

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

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

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

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

3.2.2. Ruutkeskmine nihe

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

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

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

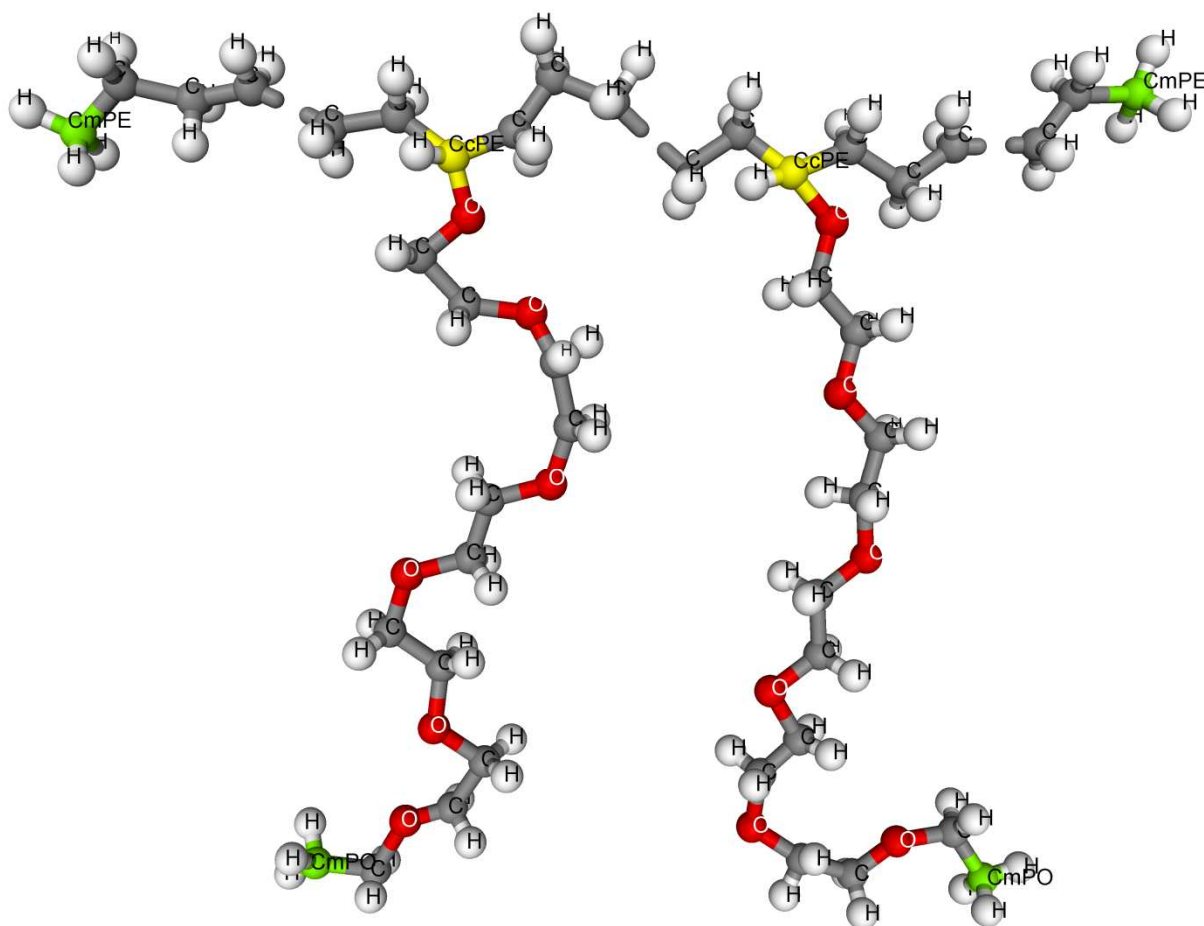
$$\frac{d}{dt}(MSD(t)) = 6D \quad (4)$$

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

3.3. Uuritav süsteem ja selle mudel

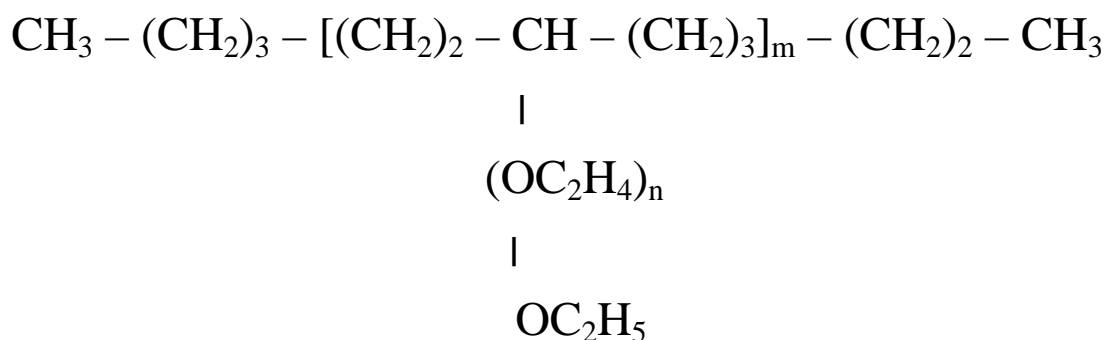
Käesolevas töös uurime täpsemalt hetero- ehk kopolümeerist koosneva elektrolüüdi ioonjuhtivaid omadusi. Kopolümeer on mitmest erinevast monomeerist koosnev polümeer, mis oma ülesehituselt jagunevad nelja põhiklassi: regulaarselt vahelduvad erinevad monomeerid; juhusliku paigutusega erinevatest monomeeridest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

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



Joonis 4: Polümeeri struktuur kahes korduvas ühikust, koos peaahela otsadega.

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



Joonis 5: Polümeeri struktuurivalem.

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

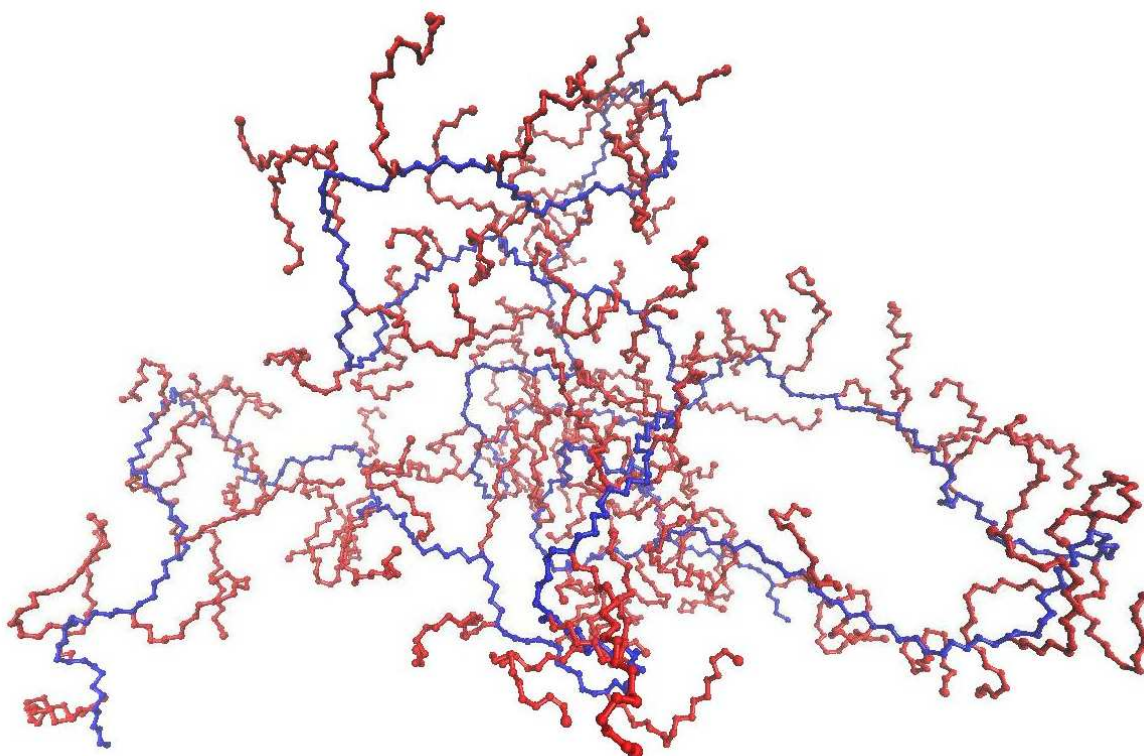
Kõrvalahela pikkus	n	m	LiPF_6	Li:EO
15 EO	14	51	63	1:12
12 EO	11	62	62	1:12
10 EO	9	73	60	1:12
8 EO	7	88	58	1:12
6 EO	5	110	55	1:12
4 EO	3	148	50	1:12

Tabel 1: Modelleeritud süsteemide parameetrid.

3.4 Simulatsioonidetailid

3.4.1. Programmid ja simulatsiooni tingimused

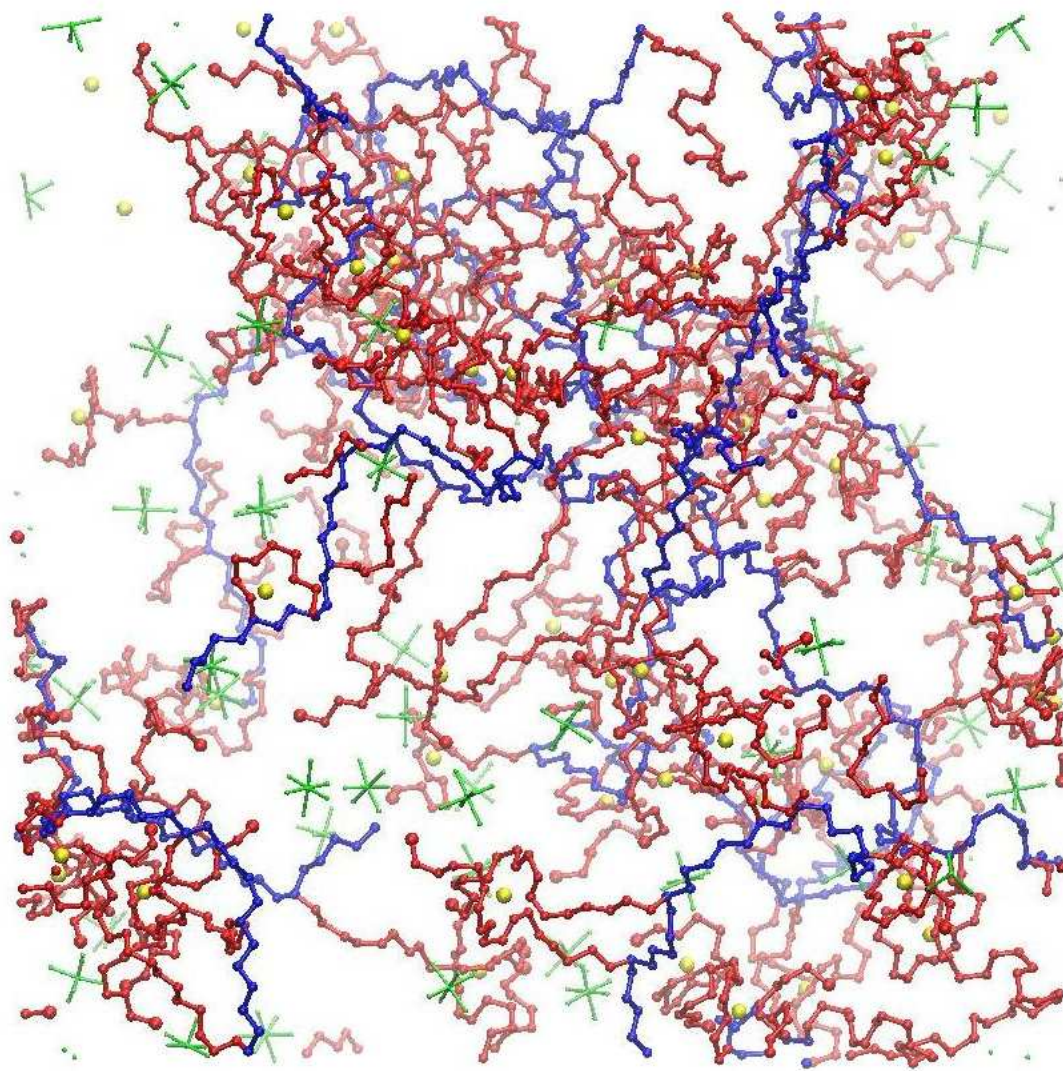
Süsteemi koostamiseks genereeriti peaahtel koos kõrvalahelatega Monte Carlo meetodil programmiga *mcgen* (joonis 6) [baka 22]. Seejärel paigutati genereeritud algmudel 60Å x 60Å x 60Å suurusesse simulatsiooniboksi (joonis 7), mille omadusi kirjeldati peatükis 3.1. Lõpuks lisati simulatsiooniboksi juhuslikult valitud ruumipunktidesse Li⁺-ioonid ja PF₆⁻-ioonid.



Joonis 6: 6 EO süsteem peale ahelate genereerimist. Sinisega on kujutatud peaahtel ja punasega kõrvalahelad.

MD simulatsioonid teostati programmiga *DL_POLY 2* [baka 23]. Iga süsteemi simulatsioon sisaldas 4 etappi, millest esimesel kahel etapil hoiti Li⁺-ioonid ja PF₆⁻-ioonid algses asukohas. Selliselt soolade kinni hoidmine simulatsiooni algfaasis laseb polümeeri ahelatel liikuda ionide vahele ja leida seal energeetiliselt sobivam asend. Simulatsiooni esimeses etapis kasutati NVT-ansamblit, mille korral osakeste arv *N*, ruumala *V* ja temperatuur *T* hoiti konstantsena. Antud ansambliga simulatsioon kestis 2 nanosekundit 1 femptosekundilise ajasammuga temperatuuril 293 K ja rõhul 1 atm. Termostaadi ajakonstant oli 0.1 ps. Järgmiseks simulatsioonisammuks asendati NVT-ansambel NPT-ansambliga, mille korral

lasti süsteemi ruumala lahti, kuid hoiti konstantsena osakeste arvu N , rõhku P ja temperatuuri T . Termostaadi ajakonstant oli 0.1 ps ja barostaadil vastavalt 0.3 ps. Temperatuuril 293 K ja rõhul 1 atm toimus simulatsioon 20 ns jooksul ajasammuga 1 femtosekund. Simulatsiooni kolmas ja neljas etapp on identsed esimese ja teise etapiga, kuid erinevad selle vahega et nüüd lasti ioonidel süsteemis vabalt liikuda.



Joonis 7: 6 EO süsteem perioodilises simulatsioonirakus. Sinisega on kujutatud peaahtel, punasega kõrvalahelad, rohelisega soola anioonid PF_6^- ja kollasega Li^+ -ioonid

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

3.5. Jõuväli

Molekulaarse süsteemi konfiguratsiooniline koguenergia avaldub kujul:

$$V = V_{side} + V_{nurk} + V_{dih} + V_{vdw} + V_{coul} \quad (5)$$

V_{side} - keemilise sideme energia; V_{nurk} - nurgasideme energia; V_{dih} - dihedraalnurga energia; V_{vdw} - Van der Walsi vastasmõju energia; V_{coul} - elektrostaatilise vastasmõju energia [baka23].

3.5.1. Aatomite osalaengud

Tabelis 2 on summeeritud süsteemides kasutatavate aatomite osalaengud ja massid [baka 24].

Aatomi tüüp	Mass /amü	Laeng /e	Märkused	Viide
C _{PE}	12.01070	-0.1620	PE süsinik	[25]
C _{cPE}	12.01070	-0.0810	PE-d ja PEO-d siduv süsinik	[25]
C _{mPE}	12.01070	-0.1620	PE metüülrühma süsinik	[25]
H _{PE}	1.00794	0.0810	PE vesinik	[25]
H _{mPE}	1.00794	0.0540	PE metüülrühma vesinik	[25]
H _{cPE}	1.00794	0.0810	Siduva süsiniku vesinik	[25]
C _{PEO}	12.01070	0.1030	PEO süsinik	[26]
C _{mPEO}	12.01070	0.1032	PEO metüülrühma süsinik	[26]
O _{PEO}	15.99940	-0.3480	PEO hapnik	[26]
H _{PEO}	1.00794	0.0355	PEO vesinik	[26]
H _{mPEO}	1.00794	0.0236	PEO metüülrühma vesinik	[26]
Li	6.94100	1.0000	Liitiumioon	[19]
P	30.97380	1.4000	Fosfor	[27]
F	18.99840	-0.4000	Floor	[27]

Tabel 2: Kasutatud aatomite massid ja laengud.

3.5.2. Sidemepotentsiaalid

Aatomivahelist keemilist sidet kirjeldatakse harmoonilise potentsiaaliga [baka 23].

$$V_{side}(r) = \frac{K}{2}(r - r_0)^2 \quad (6)$$

r - aatomite vaheline kaugus (Å); r_0 - tasakaaluoleku kaugus (Å); K – jõukonstant ($kcal\ mol^{-1}$). Töös kasutatud jõukonstandid ja tasakaaluoleku vastavad sidemete pikkused on summeeritud tabelis 3. Kompaktsuse huvides kasutatakse tabelites järgmist tähistust.

Aatomi nimetus C_{xPE} = C_{PE}, C_{cPE}, C_{mPE} H_{xPE} = H_{PE}, H_{cPE}, H_{mPE}
 C_{yPEO} = C_{PEO}, C_{mPEO} H_{yPEO} = H_{PEO}, H_{mPEO}

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

Tabel 3: Keemiliste sidemete potentsiaaliparameetrid.

3.5.3. Valentsnurgad

Valentsnurga energiat kirjeldab harmooniline potentsiaal [baka 23].

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

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

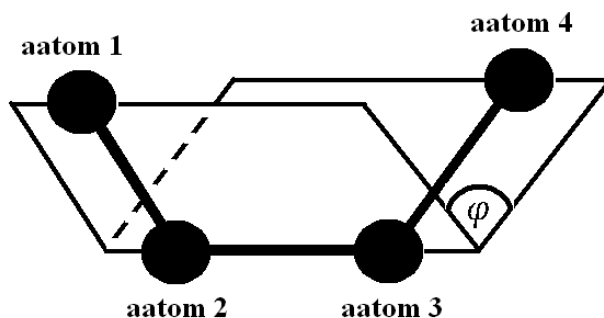
Töös kasutatud jõukonstandid ja tasakaaluolekule vastavad nurgad on summeeritud (tabelis4).

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

Tabel 4: Valentsnurkade potentsiaaliparameetrid.

3.5.4. Dihedraalnurgad

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



Joonis 8: 4 aatomite vaheline dihedraalnurk φ .

Käesolevas töös kirjeldab torsioonenergiast tulenevaid interaktsioone järgmised avaldised:

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

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

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

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

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

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

Tabel 5: Dihedraalnurkade potentsiaaliparameetrid.

3.5.5. Van der Waalsi jõud ja elektrostaatika

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

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

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

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

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

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

Elektrostaatilise vastasmõju potentsiaalne energia avaldub:

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

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

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

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

Tabel 7: Potentsiaaliparameetrid avaldise (12) jaoks.

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

Tabel 6: Potentsiaaliparameetrid avaldise (11) jaoks.

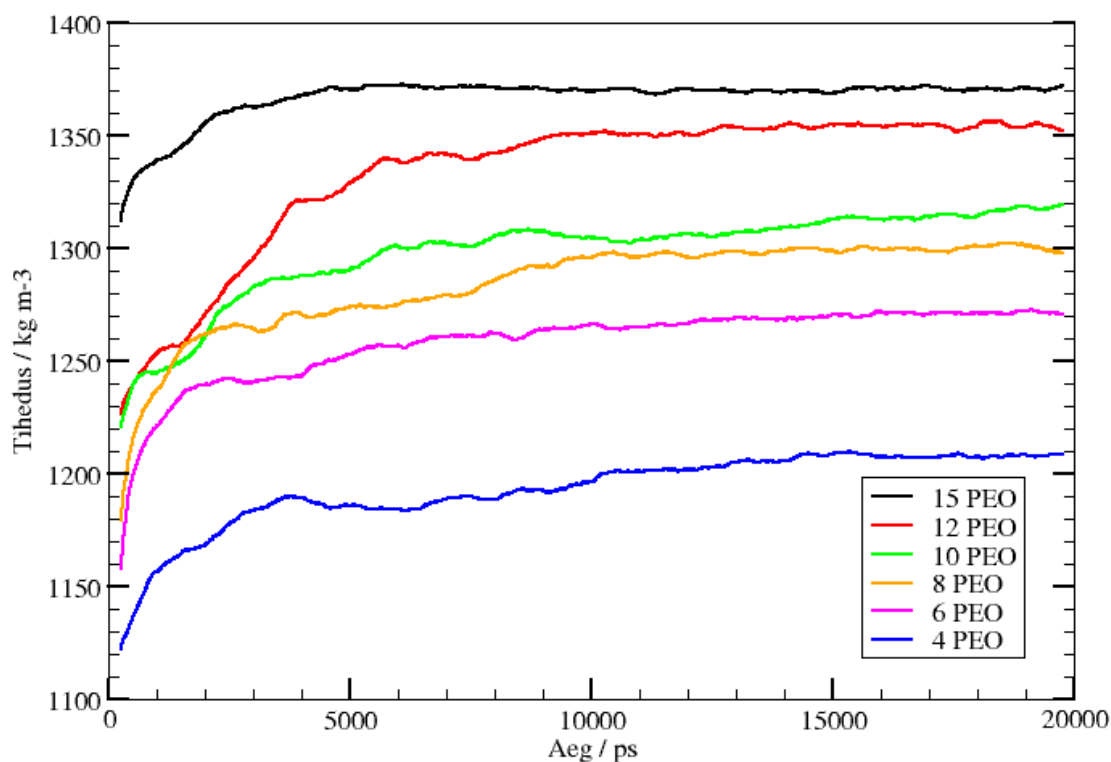
Aatom	Aatom	$K_6 /$ $kcal\ mol^{-1}$	$K_7 /$ Å	$K_8 /$ $kcal\ mol^{-1}\text{Å}^6$	$K_9 /$ $kcal\ mol^{-1}\text{Å}^4$	Viide
C_{yPEO}	Li	8140.0	0.37994	0	473.2	[31]
H_{yPEO}	Li	13139.0	0.22852	0	94.1	[31]
O_{PEO}	Li	191106.0	0.1751	0	76.9	[31]
Li	Li	44195.0	0.13742	0	9.4	[31]
Li	P	2964.0	0.48781	0	270.0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

Tabel 8: Potentsiaaliparameetrid avaldise (13) jaoks.

4. TULEMUSED JA ANALÜÜS

4.1. Süsteemi genereerimine ja tasakaalustumine.

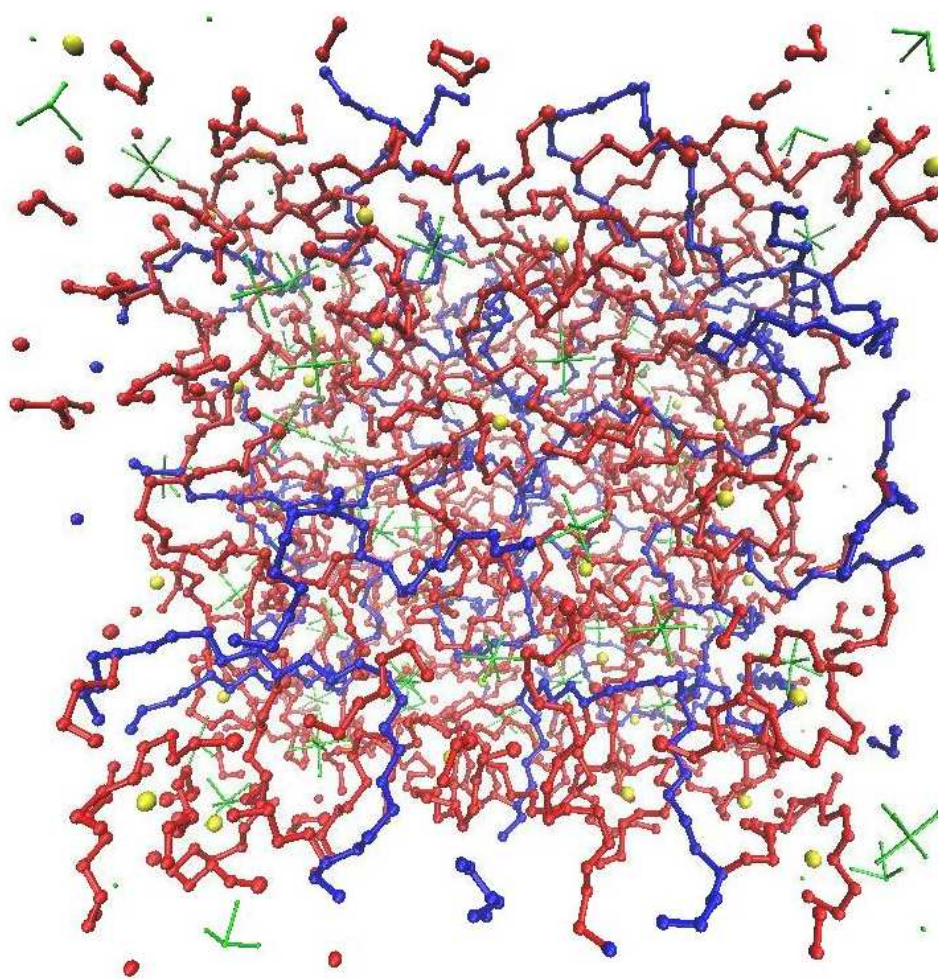
Nagu juba eelnevalt mainitud lisati genereeritud PE/PEO-d ahelaid sisaldanud 60 x 60 x 60 Å boksi juhuslikult valitud kohtadesse vajalik arv Li^+ -ioone ja PF_6^- -ioone. Et PE/PEO tihedus selles boksis ei vastanud ilmselgelt aine reaalsele tihedusele, siis toimus teises ja neljandas etapis NPT käigus boksi lineaarmõõtmete vähenemine ehk aine tiheduse kasvamine. Viimase etapi alguses kahanesid simulatsiooniboksi mõõtmed 40Å x 40Å x 40Å-ni ning süsteemi tiheduse ajaline käik on välja toodu (joonisel 9). Simulatsiooni etapid on kirjeldatud peatükis 3.4.1. Tihedus saavutas realistliku väärtuse keskmiselt 5 ns peale NPT algust ja jäi kuni simulatsiooni lõpuni suhteliselt stabiilseks kõige kuue süsteemi korral. Jooniselt on näha sõltuvus, et kõrvalahelate pikenedes kasvab ka süsteemi tihedus. Kuna pikemate kõrvalahelate korral suureneb ka süsteemis PEO osakaal PE suhtes. Üldiselt on kõigi süsteemide ehk uuritava elektrolüüdi tihedus vahemikus 1200-1370 kg/m^3 . Analoogsel $\text{PEO}_{[30]}$ - LiPF_6 -l põhineval simulatsioonil saadi elektrolüüdi tiheduseks 1350 kg/m^3 [21].



Joonis 9: Süsteemide tiheduste ajaline sõltuvus

4.2. Süsteemi struktuur

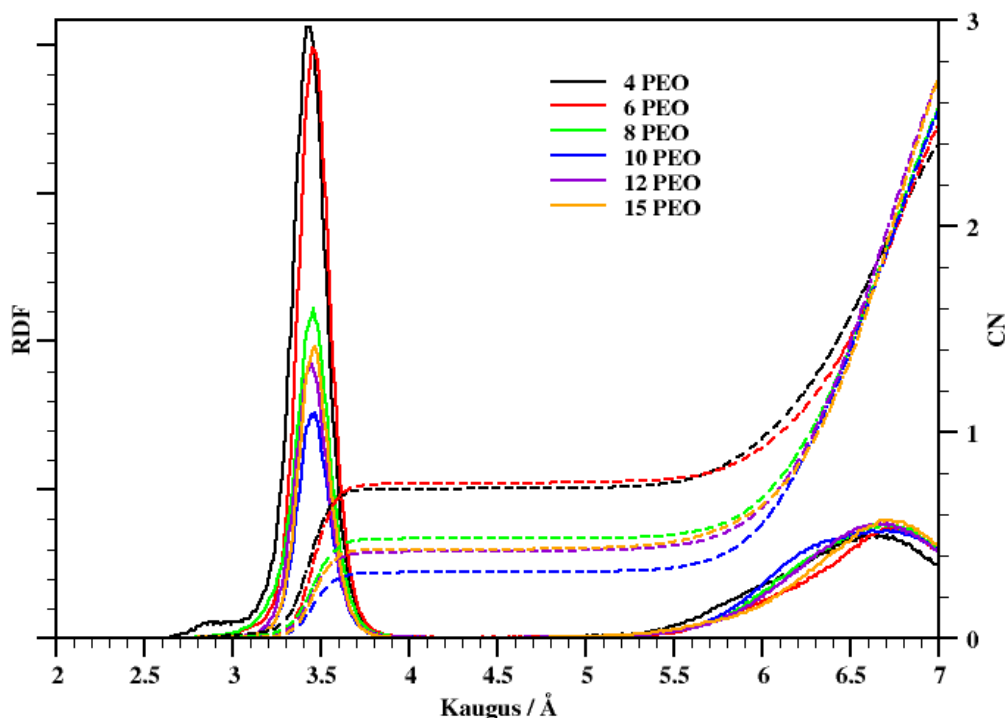
Simulatsioonibokside põhjalikul vaatlusel saame ülevaatliku informatsiooni süsteemi organiseerituse kohta. (joonisel 10) on näha 6 EO pikkuste kõrvalahelatega süsteemi simulatsiooni lõpphetk. Pildilt on selgelt näha, et soolad on lahustunud ioonideks polümeeri ahelate polaarsetes osades, mida oligi oodata tänu Li-ioonide ja ahela hapnike vaheliste interaktsioonide tõttu. On märgata ka, et polüetüleenist peaahtel on kohati paindunud üksteise lähedale, moodustades mingismõttes eraldava ruumiosa. Mõned osad mittepolaarsest peaahtelast aga kalduvad olema vedrukujuliselt, mis takistab kõrvalahela hapnikel moodustada mittevajalikke interaktsioone. Näiteks ahela põimudes ümber Li-iooni takistades viimase liikumist.



Joonis 10: 6 EO süsteem perioodilises simulatsioonirakus. Sinisega on kujutatud peaahtel, punasega kõrvalahelad, rohelisega soola anioonid PF_6^- ja kollasega Li^+ -ioonid.

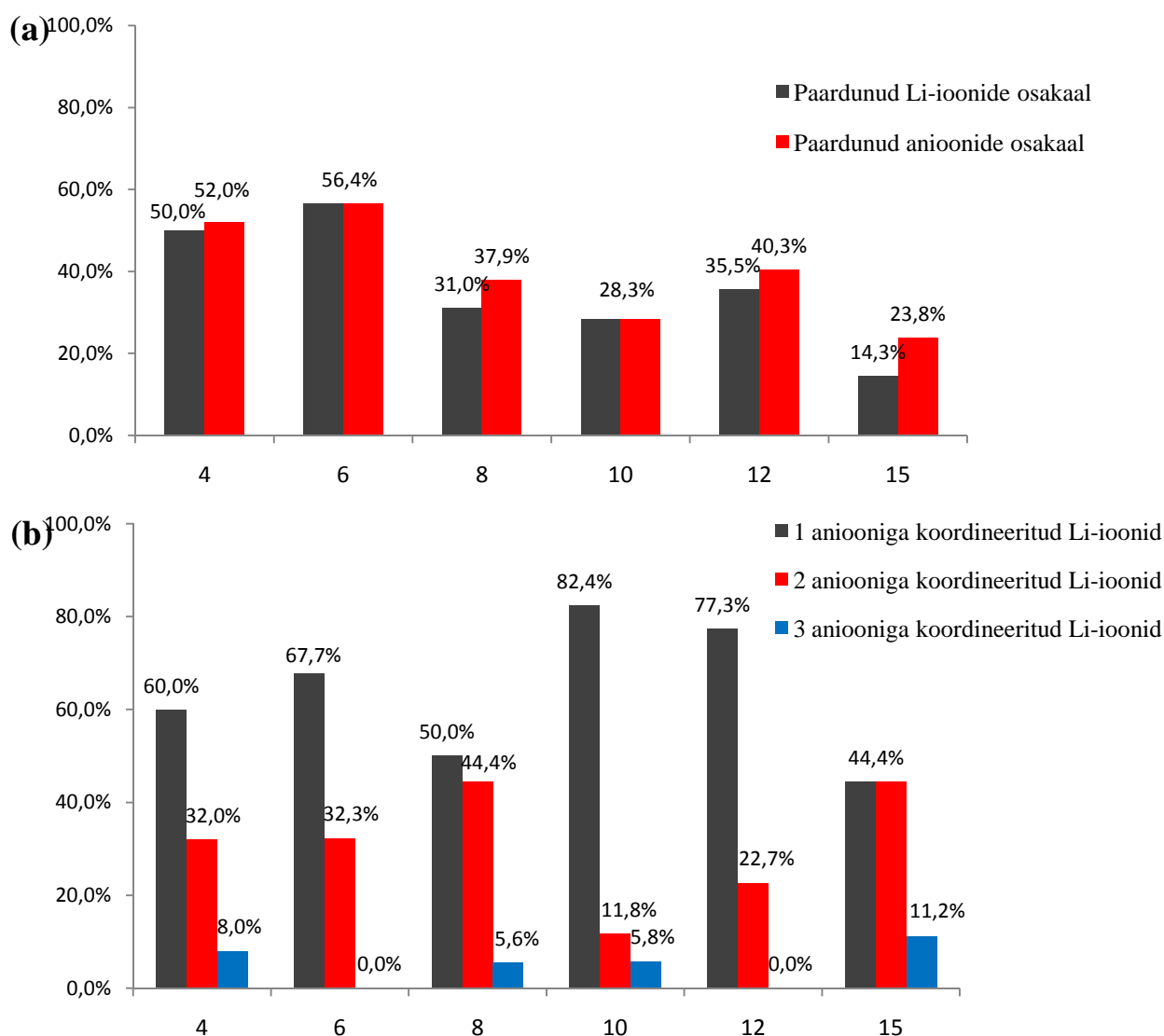
4.3. Li⁺-iooni koordinatsioon anioonidega

Li⁺-ioonide liikuvuses elektrolüüdis omab olulist rolli nende vastasmõju anioonidega. Varasematest katse ja simulatsioonandmetest on teada liitium-soolade trend paardumisele [22]. Käesolevas töös uuritud süsteemide puhul pole soola suurimate agregaatide teke väga suureks probleemiks, sest Li⁺-ioonide keskmine koordinatsiooniarv jääb 0,3 ja 0,8 vahele sõltuvalt kõrvalahelate pikkusest (joonis 11). See tähendab seda, et keskmiselt on iga liitium poole simulatsiooniajast seotud elektrostaatika ja Van der Waalsi tõttu püsivalt ühe aniooniga. Vastavalt Li⁺-iooni ja aniooni RDF-i piigi asukohale loeme ionidevaheliseks keskmiseks kauguseks 3.5 Å. Antud tulemus langeb ka samasse suurusjärku Li⁺-iooni ja aniooni kaugusega ristahelatega PEO₃₀-LiPF₆ süsteemis [19].



Joonis 11: Li⁺-ioon ja aniooni radiaaljaotusfunktsioonid ning koordinatsiooniarvud.

Detailsemaks analüüsiks koostati histogrammid süsteemide kaupa, mis näitavad Li⁺-ioonide ja anioonide paardumiste osakaalu (joonis12a). Jooniselt on selge näha, et pikemate kõrvalahelatega süsteemides on rohkem täielikult lahustunud soolasid ning lühemate kõrvalahelatega (4 EO ja 6 EO) süsteemides on paardunud ionide osakaal 50% ja suurem. See võib olla tingitud selles, et lühemad kõrvalahelad on lähemal peahelale ning neil on väiksem võimalus moodustada ühtset PEO ahelatest koosnevat võrgustikku. Lühikeste kõrvalahelate korral on täielikuks Li⁺-iooni kordineerimiseks vaja ka hapnike naaber kõrvalahelatest.

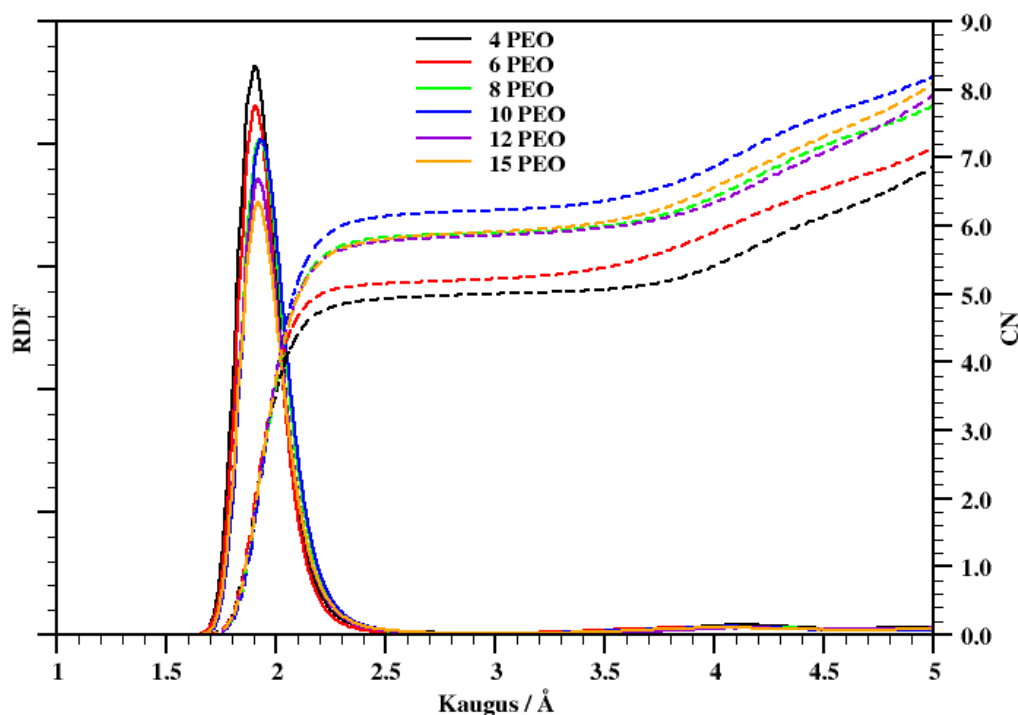


Joonis 12: Paardunud või klasterdunud Li^+ -ioonid ja anioonid (a), Li^+ -ioone koordineerivate anioonide hulk (b), kõrvalahelate pikkuste kaupa.

Üsna keeruline on leida trende kation – anioon paardumiste arvudes süsteemide kaupa (joonisel 12 b) siiski kerge tendents on numbriliselt väiksemate koordinatsioonide korral, kui välja arvata 10 EO ja 12 EO pikkustega kõrvalahelatega süsteemid. Kolme ja enam aniooniga seotud Li^+ -ioonide komplekse esines kõigis süsteemides harva, valdav on koordinatsioon ühe aniooniga. Mida on ka täheldatud eksperimentaalsetes katsetustes [23]. Kõige pikemate kõrvalahelatega süsteem eristub teistest madala ionide paardumise kuid suurema klasterdumise poolest. Simulatsioonibokside lähemal vaatlusel leiti, et ionide klastrid sisaldavad tüüpiliselt 2 Li^+ -iooni ja 2-3 PF_6^- aniooni (joonis13). Üldiselt anioonide veidike suuremat osalust klastrites nätab ka joonisel 12 (a) ionpaari osakaalude erinevus mõnede süsteemide puhul.

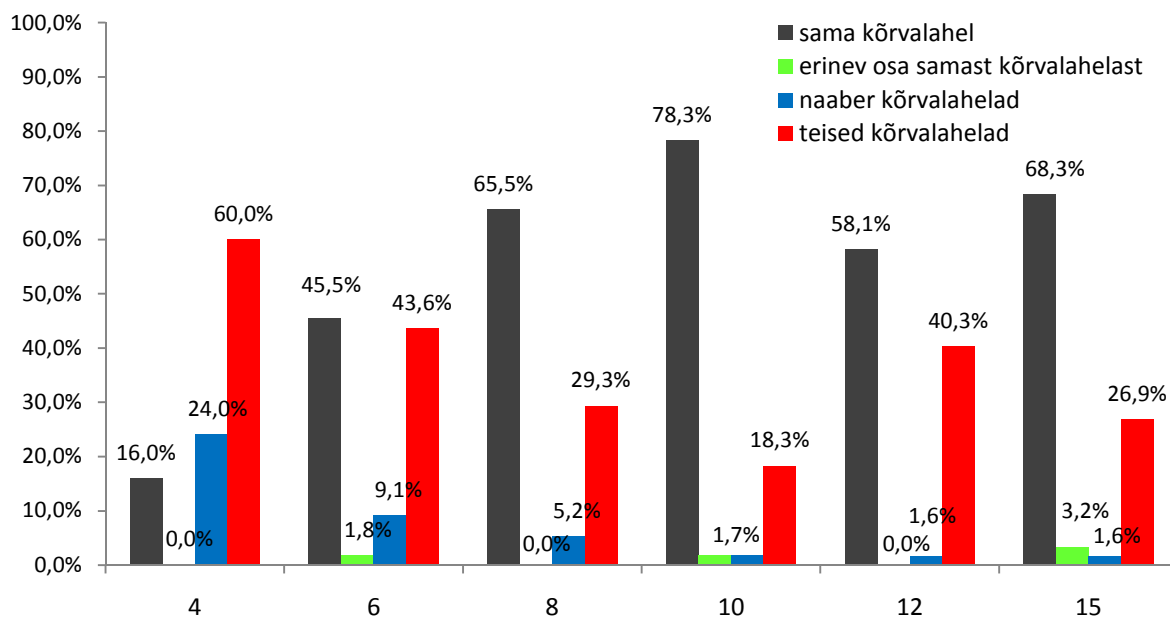
4.5. Li^+ -iooni koordinatsioon kõrvalahela hapnikutega

Li^+ -ioonide liikumine PEO-d sisaldavas süsteemis toimub, kas pikki PEO ahelat või väljaspool seda paaris või klastris koos aniooni(de)ga. Sestap on huvitav heita pilk peale Li^+ -ioonide ja kõrvalahelate interaktsioonile (joonis 14). Li^+ -iooni ja kõrvalahela hapniku radiaaljaotusfunktsioon annab nendevaheliseks keskmiseks kauguseks 1.9 Å, mis on suhteliselt kooskõlas neutrodifraktsioonimõõtmistest saadud kaugusega 1.95 Å [baka 19]. Koordinatsiooni arv on simuleeritud süsteemide korral vahemikus 5.0...6.2. Selline murdarvuline koordinatsiooni arv tähendab, et enamus katioone on koordineeritud üldjuhul kas 5 või 6 ahelahapnikuga.



Joonis 14: Li^+ -iooni ja O_{PEO} radiaaljaotusfunktsioonid ning koordinatsiooni arvud.

Li^+ -ioonide ja ahelahapnike koordinatsiooni iseloomustab detailsemat (joonis 15), kus on protsentuaalselt välja toodud millised ahelahapnikud on interaktsioonis Li^+ -ioonidega. Selgelt näeme, et katioonide hulk, mis on seotud sama ahela hapnikutega, kasvab kõigis süsteemides järk-järgult kuni 10 EO pikkuste kõrvalahelateni, peale mida see langeb. Samal ajal Li^+ -ioonide hulk mis on seotud lisaks naaberkõrvalahelatega väheneb 4 EO süsteemist üle 6 EO ja 8 EO kuni 10 EO pikkuste kõrvalahelatega süsteemini ning seejärel hakkab taas suurenema. Mis jällegi märgib, et lühikeste kõrvalahelate korral peab katiooni täielikuks kordineerimiseks lisaks ühele



Joonis 15: Li⁺-ioonide koordinatsioon kõrvalahelatega.

ahelale olema kaasatud ka anioon, naaberkõrvalahelad või teised kaugemal asuvad kõrvalahelad. Pikemate kõrvalahelate 10 EO, 12 EO ja 15 EO puhul on PEO sõrestiku tekkimise tõenäosus suurem, seega suureneb ka võimalus Li⁺-ioonide kordinatsiooniks erinevate kõrvalahelatega. Kõrvalahelate kasvades tekkinud kaks trendi – suurenev tõenäosus täielikuks Li⁺-iooni kordineerumiseks ahela hapnike poolt ja suurenev PEO sõrestiku tekkimise võimalus, koos seletavadki sarnasuse (joonise 15) 8 EO ja 15 EO süsteemide vahel.

Kogu katioonide koordinatsioonisfäär on summeritud (joonisel 16).

4.6. Aatomite liikuvus

6. KOKKUVÕTE

7. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] R. C. Agrawal and G. P. Pandey, "Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41** 223001 (2008).
- [2] Y. Liu, Y. Ono, T. Matsumura, A. Hirano, T. Ichikawa, N. Imanishi, and Y. Takeda, "All solid-state Li-ion batteries based on intercalation electrodes and poly (ethylene oxide)-LiX electrolytes," *Res Rep Fac Eng Mie Univ*, **30** 1-12 (2005).
- [3] O. Borodin and G. D. Smith, "Molecular Dynamics Simulations of Comb-Branched Poly(epoxide ether)-Based Polymer Electrolytes," *Macromolecules*, **40** 1252-1258 (2007).
- [4] X. Zhang, Z. Li, H. Yang, and C. C. Sun, "Molecular Dynamics Simulations on Crystallization of Polyethylene Copolymer with Precisely Controlled Branching," *Macromolecules*, **37** 7393-7400 (2004).
- [5] M. Grujicic, K. M. Chittajallu, G. Cao, and W. N. Roy, "An atomic level analysis of conductivity and strength in poly(ethylene oxide) sulfonic acid-based solid polymer electrolytes," *Materials Science and Engineering*, **B 117** 187–197 (2005).
- [6] C. Chen, P. Depa, V. G. Sakai, J. K. Maranas, J. W. Lynn, I. Peral, and J. R. D. Copley, "A comparison of united atom, explicit atom, and coarse-grained simulation models for poly (ethylene oxide)," *The Journal of Chemical Physics*, **124** 234901 (2006).
- [7] E. A. Zubova, N. K. Balabaev, and L. I. Manevitch, "Molecular mechanisms of the chain diffusion between crystalline and amorphous fraction in polyethylene," *Polymer*, **48** 1802-1813 (2007).
- [8] A. Manuel Stephan, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries," *European Polymer Journal*, **42** 0021-0042 (2006).
- [9] J. R. Wickham, S. S. York, and N. M. Rocher, "Lithium Environment in Dilute Poly(ethylene oxide)/Lithium Triflate Polymer Electrolyte," *J. Phys. Chem.*, **B 110** 4538-

4541 (2006).

- [10] C. Xu, C. Ma, and M. Taya, "Electrolyte for Laminated Polymer Lithium Rechargeable Battery," *Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 692714 (2008).
- [11] V. V. Hoang, "Molecular Dynamics Simulation of Amorphous SiO₂ Nanoparticles," *J. Phys. Chem.*, **B 111** 12649-12656 (2007).
- [12] G. Yang, W. Hou, Z. Sun, and Q. Yan, "A novel inorganic–organic polymer electrolyte with a high conductivity: insertion of poly(ethylene) oxide into LiV₃O₈ in one step," *Journal of Materials Chemistry*, **15** 1369–1374 (2005).
- [13] L. J. A. Siqueira and M. C. C. Ribeiro, "Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide) / LiClO₄. I. Structural properties," *The Journal of Chemical Physics*, **122** 194911 (2005).
- [14] Y. Duan and J. W. Halley, "Mechanisms of lithium transport in amorphous polyethylene oxide," *The Journal of Chemical Physics*, **122** 054702 (2005).
- [15] L. T. Costa and M. C. C. Ribeiro, "Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. II. Dynamical properties," *The Journal of Chemical Physics*, **127** 164901 (2007).
- [16] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>.
- [17] <http://www.physic.ut.ee/materjalimaailm/Kirjed/Poluetuleen.htm>.
- [18] J. W. Halley and Y. Duan, "Role of atomic level simulation in development of batteries," *Journal of Power Sources*, **110** 383-388 (2002).
- [19] J. Karo, *The Role of Chide-Chains in Polymer Electrolytes for Batteries and Fuel Cells*, (Uppsala, Universitet, 2009).
- [20] D. Brandell, *Understanding Ionic Conductivity in Crystalline Polymer Electrolytes*, (Uppsala, Universitet, 2005).
- [21] A. A. Askadskii, *Computational Materials Science of Polymers*, (Cambridge international science publishing 2003).
- [22] E. Soolo, J. Karo, H. Kasemägi, M. Kruusamaa, and A. Aabloo, "Application of the Monte Carlo method for creation of initial models of EAP molecules for Molecular Dynamics simulation," *Proceedings of SPIE*, **6168** 61682A-2 (2006).
- [23] W. Smith, M. Leslie, and T. R. Forester, *The DL POLY 2 User Manual*. Daresbury Laboratory, England, 2004.

- [24] <http://www.webelements.com>.
- [25] J. Pozuelo, F. Mendicuti, and E. Enrique, "Conformation and mobility of polyethylene and trans-polyacetylene chains confined in α -cyclodextrins channels," *Polymer*, **43** 523-531 (2002).
- [26] S. Neyertz, D. Brown, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of crystalline poly(ethylene oxide)," *J. Chem. Phys.*, **101** 10064 (1994).
- [27] O. Borodin, G. D. Smith, and R. L. Jaffe, "Ab Initio Quantum Chemistry and Molecular Dynamics Simulations Studies of LiPF₆/Poly(ethylene oxide) Interactions," *Journal of Computational Chemistry*, **22** 641-654 (2001).
- [28] S. Neyertz, *Computer Simulation of PEO-Based Polymer Electrolytes*, (Uppsala University 1995).
- [29] http://en.wikipedia.org/wiki/Conformational_isomerism.
- [30] A. Hektor, M. K. Klintonberg, A. Aabloo, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of the effect of a side chain on the dynamics of the amorphous LiPF₆-PEO system," *J. Mater. Chem*, **13** 214-218 (2003).
- [31] G. D. Smith, R. L. Jaffe, and H. Partridge, "Quantum Chemistry Study of the Interactions of Li⁺, Cl⁻, and I⁻ Ions with Model Ethers," *J. Phys. Chem.*, **101** 1705-1715 (1997).
- [32] [http://msds.chem.ox.ac.uk/PO/poly\(ethylene_oxide\).html](http://msds.chem.ox.ac.uk/PO/poly(ethylene_oxide).html).
- [33] H. Yang, G. V. Zhuang, and P. N. Ross, "Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆," *Journal of Power Sources*, **161** 573-579 (2006).
- [34] Z. Tao and P. T. Cummings, "Molecular dynamics simulation of inorganic ions in PEO aqueous solution," *Molecular Simulation*, **33** 1255-1260 (2007).
- [35] P. G. Bruce, "Energy materials," *Solid State Sciences*, **7** 1456-1463 (2005).
- [36] G. Srinivas, W. C. Swope, and J. W. Pitera, "Interfacial Fluctuations of Block Copolymers: A Coarse-Grain Molecular Dynamics Simulation Study," *J. Phys. Chem.*, **B111** 13734-13742 (2007).
- [37] L. A. Guilherme, R. S. Borges, E. Mara, S. Moraes, G. G. Silva, M. A. Pimenta, A. Marletta, and R. A. Silva, "Ionic conductivity in polyethylene-b-poly(ethylene oxide)/lithium perchlorate solid polymer electrolytes," *Electrochimica Acta*, **53** 1503-1511 (2007).

8. SUMMARY