TARTU ÜLIKOOL

Loodus ja tehnoloogiateaduskond

Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut

Priit Priimägi

Polüetüleen/polüetüleenoksiidi (PEPEO) ja Li-soolade simuleerimine ning ioonjuhtivuse määramine

Bakalaureusetöö

Juhendajad: PhD Heiki Kasemägi

PhD Alvo Aabloo

Tartu 2009

SISUKORD

	SISU	UKORD	2
1.	SISS	EJUHATUS	3
	1.1 Aı	rvutil simuleerimine	3
	1.2 Ta	ahked polümeersed elektrolüüdid	5
	1.3 Po	olüetüleenoksiid (PEO)	б
2.	ÜLE	VAADE PROBLEEMIST	8
3.	MET	OODIKA1	1
	3.1 U	Juritava polümeeri kirjeldus1	1
	3.2 S	imulatsioonide parameetrid1	3
4.	TUL	EMUSED2	1
5.	TUL	EMUSTE ANALÜÜS22	2
6.	KOK	22. KUVÕTE	3
7.	KAS	UTATUD KIRJANDUS	4
8.	SUM	IMARY	7

1. SISSEJUHATUS

1.1 Arvutil simuleerimine

Loodusteadus on olulisel kohal füüsikaliste ning keemiliste protsesside, nähtuste ja materjalide uurimisel, samuti uute materjalide loomisel paljudes valdkondades alates ravimitööstusest lõpetades autotööstuseni. Materjalide väljatöötamine, edasiarendamine puhtalt eksperimentaalselt, tähendaks suuri ajalisi ja rahalisi kulutusi, seega sellises töös arvuti simulatsioonid on suureks abiks ja nende roll on aina kasvav. Tänu tormakale arvutusressursside juurdekasvule ja uute efektiivsete tarkvaraprogrammide paralleelsel kombineerimisel edasiarenenud materjalide teadaolevate omadustega, on meil avatud uus võimalus, tundma õppida uuritavate materjalide struktuure samuti füüsikalis- keemilisi protsesse, seestpoolt ja isegi aatomi tasandil [1] [2] **G,O**]. Arvuti simulatsioonide abil saame numbriliselt kontrollida, kas katseandmetel tuginev ülesehitatud simuleerimissüsteem on piisavalt täpne, selgitada materjalide katses ilmnenud omadusi ja näha ette uusi võimalikke efekte, mida saaks tulevastes katsetes reaalselt kontrollida.

Äsja mainitud (efektide) uurimiseks kasutatakse peamiselt molekulaar- dünaamilisi simulatsioone (MDS), mis on üheks võimsaimaks tööriistaks, lubades uurida mikroskoopilisdünaamilisi käitumisi ja mehhanisme mitmesugustes keerulistes süsteemides[3] [L]. Molekulaar-dünaamika (MD), mis kirjeldab osakeste liikumist molekulaarsüsteemis ning mis võimaldab uurida struktuuri või selle ajalist muutust, kasutab klassikalisi liikumisvõrrandeid (Newtoni seadusi) ja töötab nii suuremõõtmelistes simulatsioonirakkudes kui ka pikkades ajaskaalades [2][4] [O,N]. (MD) kasulikuks küljeks ongi, suutlikkus simuleerida kergesti mahukaid süsteeme, mis sisaldavad rohkem kui 10³ aatomit, mõnel juhtumil isegi 10⁶ aatomit, vastavalt ajaskaalale sada kuni paar nanosekundit [4][N].

Arvuti simulatsioonide jaoks mudeli ülesehitamisel on tihtipeale vaja lihtsustada uuritavaid keerulisi süsteem, mistõttu simulatsioonide tulemuste täpsus sõltubki algandmete ja koostatud mudeli täpsusest. Tuleb silmas pidada ka mudeli lisamõjurite tähtsust, väline elektri- ja magnetväli, temperatuur, rõhk, millest sõltub suuresti süsteemi käitumine simulatsioonis. Simulatsioonide läbiviimine tähendab pidevat väljund andmete kontrolli, et uuritavas süsteemis ei jääks märkamata molekulide suured struktuurilised muutused, sidemete kiired pöörded. Kasuks tuleb ka piiratud parameetritega mitmekordselt jooksutada süsteemi algstaadiumit, veendumaks, et algandmed oleksid õiged ning simulatsiooni kulg loogiline. Kuna materjalide kasutajad ja tootjad huvituvad enamasti makroskoopilisest omadustest tuleb, väga täpne mikroskoopiline simuleerimine teha suuremas ruumiosas (korduv tsüklilises kuubikujulises rakus, mille külje pikkus võiks olla mitukümmend ongströmit) ja piisavas ajas, mille järgi võiks otsustada makroskoopilisi nähtusis. Seega andmed on mahukad ning selle simuleerimiseks vajatakse palju ressurssi. Tänapäevaste arvutus võimsuste juures, kus piisavas protsessorite arvuks, paralleelse töö juures, võib lugeda 32, võtaks mitme tuhande aatomilise molekuli simuleerimine sada nanosekundit, ligikaudu 10 päeva reaalset arvutus aega. Keskeltläbi paaripäevaliste arvutuste tulemusena saame edukaid tulemus andmeid, mille maht võib küündida gigabaidini, juhul kui oleme suutnud terve protsessi juures vältida näpuvigu.

1.2 Tahked polümeersed elektrolüüdid

Üheks energia valdkonna probleemseks kohaks on energia salvestamine. Järjest rohkem energiat soovitakse mahutada järjest väiksemasse ruumalasse, seetõttu peale ruumala suurendamise, ei paista vedelik elektrolüütidel põhinevatel akudel, enam erilist arenguruumi. Suurteks puudusteks eelnimetatud energia allikatel võib lugeda ka piiratud töötemperatuuri vahemikku, elektroodide korrosiooni ja madalat vettpidavat hermeetilisust [5] [A]. Et elimineerida või vähendada antud probleeme, on võimalus asendada sellised elektrolüüdid, mõnede sobivate tahkete ioon-juhtivate materjalidega. Enamik uurimuslikke jõupingutusi on hetkel tehtud just selliste materjalide välja töötamiseks, mida oleks võimalik kasutada taaslaetavates akudes. 1990 - te lõpust saadik on toodetud suurosa liitium akusid, millede elektrolüüdid koosnevad mitmesugustest polümeeridest ja Li+ - sooladest [5] [A]. Ainult vähesed poolkristalsed polümeerid, milles esineb ahel difusioon nii kristallilises kui amorfses piirkonnas, nagu näiteks polüetüleen, polüetüleenoksiid jne, sobivad antud süsteemi [6] [S]. Idee kasutada liikuvate osakestena liitiumi sooli, tuli sellest, et antud metall on võrreldes teistega, kõige kergem ning kui kasutada vastavat anoodi, mis on kontaktis sellise elektrolüüdiga, võime saavutada väga kõrge energiatihedusega allika. Selliseid liitiumi lahendusel põhinevaid polümeerseid elektrolüüte võibki nimetada tahketeks elektrolüütideks, mida iseloomustab arvestatav kiire ioon juhtivus $\sigma \ge 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ toa temperatuuril, mis on ligilähedale vedelik elektrolüütide ioon juhtivusele [7] [B]. Sellised uut tüüpi elektrolüüdid on kõrgema keemilise stabiilsusega ning laiema töötemperatuuri piirkonnaga, eelisteks võib välja tuua ka kõrge mehaanilise tugevuse, mistõttu suuremõõtmeliste polümeersete elektrolüütide tootmine võiks olla reaalne. Tänapäeval püütaksegi välja töötada paremate 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, mida kasutatakse laias valikus mobiiltelefonides ja sülearvutites ning uurimuse all olevad elektrolüüdid võiksid ka olla tulevikus kasutusel elektriliste sõidukite energiaallikates.

1.3 Polüetüleenoksiid (PEO)

Paljudes ettekannetes, polümeer elektrolüütide kohta, kirjanduses, on kõige enam uuritud neid, mis sisaldavad polüetüleenoksiidi, lihtsate anorgaaniliste sooladega, nagu näiteks leelismetalli halogeeniidid [8] [5] [\mathbf{R} , \mathbf{A}]. Põhjenduseks võib välja tuua PEO omased olulised kriteeriumid, polaarne polümeer, hea liitiumi liikuvuse jaoks ning suur molekulaarne raskus, tagamaks mehaanilist stabiilsust [9] [\mathbf{T}]. Suureks ja raskeks polümeeriks teevad polüetüleen-oksiidi, (CH₂–O–CH₂) korduvad ahelad (joonis1), millest on tingitud ka tema iseloomuli-kud omadused.



Joonis1: Polüetüleenoksiidi kaks järjestikust korduvat ahelat (EO)2

Polümeer algab ja lõppeb vastava korduva ahelaga, kus otsmisele süsinikule on lisatud üks hapniku aatom (-CH₃). Korduvaid ühikuid on kasutatud vastavalt struktuursetele vajadusele kümnest kuni sajani, mille juures tuleb silmas pidada ka soola ja hapniku aatomite kindlat vahekorda. Suhteliselt kontsentreerituks vahekorraks võib pidada $P(EO)_8$ ning lahjaks vahekorraks $P(EO)_{31}$ ühele anioonile näiteks PF_6 [10] [**P**].

PEO kasutati ka esimestes tahkete elektrolüütide katsetes, mis näitasid toatemperatuuril aga madalat ioonjuhtivust, suurusjärgus $\sigma \approx 10^{-8} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$ [7] [B]. Toatemperatuuriga võrreldes on PEO elektrolüüdi kristalliseerumis temperatuur madalam, ning sulamis temperatuur kõrgem. Mitmed laborid on põhjalikult uurinud PEO-l põhinevaid tahkeid elektrolüüte, just tema madala kristalliseerumis temperatuuri ($T_k \approx -60$ °C) pärast ning tema võimest dissotsieerida metalli sooli [5] [11] [A,C]. 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, millede ioon juhtivus ilmneb peamiselt amorfsetes piirkondades. Kuumutades polümeeri 100 ^oC lähedale, hakkab oluliselt suurenema juhtivus ($\sigma \approx 10^{-4} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$), mis on tingitud kristallilise piirkonna sulamisest [C]12. Arvatakse, et selline sooli lahustav ja liitium katioone kordineeriv omadus amorfsel PEO-l tuleb tema kindla järjestusega struktuurist, hapniku aatomite mahtuvusest ja polaarsetest gruppidest: -O-, -H-, -C-H-, polümeeri ahelas [8] [5] **R**,**A**]. Liikuvad PEO ahelad keerduvad ümber Li^+ -iooni, hoides eraldi neid anioonidest, samas lubades elektriväljal Li⁺-ioone edasi kanda. Selline käitume tuleb Li⁺-ioonidest, mis moodustavad sidemeid ahela hapniku aatomitega, mida täheldati juba esimestel arvutustel [9] [T].

2. ÜLEVAADE PROBLEEMIST

Tahkete elektrolüütidega taaslaetavad akud, nimelt Liitium ioon akud on palju tõotavad jõuallikad, mida kasutatakse laias valikus elektroonikas [12] [D]. Vaatamata tahkete elektrolüütide headele külgedele, kõrge elektrokeemiline stabiilsus, madalal tuleohtlikkus, nõrgale toksilisusele, heale kokkusobivusele elektroodidega laadimise tühjenemise tsüklites, on asitõendeid nende madalast juhtivusest toa temperatuuril ning madalast liitiumi liikuvusest [13] [J]. Seetõttu materjalide edasi arendamiseks, täiustamiseks tehtud väga paljud uurimustööd, on üldjuhul keskendunud kahele põhilisele punktile 1) ioon juhtivuse parandamine polümeer- Li soola kompleksis, toatemperatuuril 2) uudse või modifitseeritud elektroodi välja töötamine, mis annaks parema kokkusobivuse tahke polümeerse elektrolüüdiga [12] [D]. Paremate nimetatud omaduste saamiseks vajame fundamentaalseid teadmisi joon juhtivate, kristalliliste struktuuridega, tahkiste kohta, erinevatel temperatuuridel ja rõhkudel. Polümeeride kristallstruktuuri ja omaduste vaheliste seoste kätte saamisel võime väga edukalt täiendada eksisteerivaid polümeerseid materjale ja välja töötada uusi [3] [L]. Eelnimetatud kergmetalli ja polümeeri aatomite interaktsioonide kohta võime saada teavet, kui võrdleme omavahel olemasolevaid ning uusi väljatöötatud erinevate struktuuridega polümeeri ja metalli soolade komplekside ioonijuhtivusi. On tehtud mitmeid jõupingutusi, et tõstes kristallilise faasi osakaalu toa temperatuuril elektrolüüdis, sealjuures suurendades ioonset juhtivust, kasutades elektrolüütides kõrvalahelatega polümeere või lisanditena plastifikaatoreid ja nanoosakesi [11] [C]. Seega on välja töötatud väga palju erinevaid polümeeri soolade komplekse, kus antud süsteemid võib suuremalt jaolt jagada kolme klassi 1) kuivad polümeersed elektrolüüdid 2) geelpolümeer elektrolüüdid 3) komposiit elektrolüüdid, kus kõigil esinevad omad head ja vead.

1) Tavalised polümeer soola kompleksid või kuivad tahked polümeersed elektrolüüdid. Antud klassi tuntuimad esindajad on raske molekulaarse kaaluga polüetüleenoksiid (PEO) ja polüpropüleenoksiid (PPO) kompleksitud erinevate Li+ iooni sooladega. [5] [A]. Uurimustöödes on enamasti käsitletud soola anioonidena ClO₄, BF₄ ning PF₆, mida ka antud töö juures kasutatakse. Praktiseeritav elektrolüüdi ioonjuhtivuse väärtus σ $\geq 10^{-4}$ S cm⁻¹, polümeer-soola kompleksides: PEO : LiX puhul on kerge saavutatav temperatuurivahemikus 70 -90 °C. Suhteliselt kõrge ioon juhtivus on saavutatud ka madalama soola sisaldusega, kuna liitiumi soola kontsentratsiooni tõstes on täheldatud, et nende liikuvuse vähenemist [5] [A]. Seega toatemperatuuril antud teemas käsitletavate elektrolüütide ioon juhtivus norme ei rahulda, ning jätkub uute polümeeride struktuuride edasiarendamine, kus üks võimalike suundi oleks plokk-kopolümeerid, (millest tuleb juttu edaspidi).

2) Geelpolümeer elektrolüüdid või plastiliseeritud polümeer elektrolüüdid, mis oma olekult on vedeliku ja tahkise vahepealsed, omades seega mõlemaid nii tahkistele kui vedelikele iseloomulikke omadusi [7] [B]. Selline duaalne karakteristik muudab geel elektrolüüdid unikaalseks ning märkimisväärne ioonjuhtivuse kasv temperatuuri tõustes, võiks tähendada antud juhul amorfse faasi osakaalu tõusule [14] [M].

Polüetüleenoksiidil põhinevatel geelelektrolüütidel on juba toatemperatuuridel iseloomulik väga kõrge ioon juhtivust $\sigma \sim 10^{-3}$ S cm⁻¹, mis küündib lähedale vedelik elektrolüütide ioonjuhtivusele. Siiski miinuseks peab välja tooma antud tüüpi polümeeride madala mehaanilise tugevuse, mis takistaks suuremõõtmeliste elektrolüütide tootmise. Probleemi ära hoidmiseks või vähendamiseks, oleks võimalus lisada komponente, mis võiksid polümeeride vahel moodustada ristsidemeid. Kuna geelelektrolüüdid muudavad ka liitium elektroodide pinnad ebapüsivaks, on rakenduseks nende kasutamine taaslaetavates akudes piiratud [5] [A].

3) Komposiit polümeer elektrolüüdid. Tegemist on tahkete polümeersete elektrolüütidega milles on hajutatult nano/mikro täiendavad osakesed SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, enamasti inertsest keraamilisest materjalist [11] [C]. Möödunud aastakümnel, SiO₂ nanoosakesed on olnud intensiivse uurimise all nii eksperimentides kui ka arvutite simulatsioonides, sest nende tehnoloogiline tähtsus, seisneb spetsiifilises struktuuris, (mis teeb tootmise lihtsaks õhukeste kiledena ning annab hea kokkusobivuses elektroodidega.), which is different from the bulk. SiO₂ osakesi on saavutatud mõlemas nii kristallilises kui amorfses faasis, kuigi vähem tähelepanu on pööratud amorfsetele SiO₂ nanoosakestele ning teadmine nende struktuurist ja omadustest on piiratud [15] [I]. Katselised uurimused SiO₂ 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 polümeeri sõrestikku (matrices), ning seetõttu ka elektrolüüdi juhtivus väheneb. Põhjenduseks võib tuua anorgaanilistele osakestele omase madala ioonilise juhtivuse, kuna mõ

ned neist on isegi isolaatorid, ning juhtivus nanokomposiit elektrolüütidel jääb alla vajaliku, et võtta viimaseid kommertsiaalseks kasutuseks [16] [H].

3. METOODIKA

3.1 Uuritava polümeeri kirjeldus

Plokk-kopolümeerid koosnevad kahest või enamast keemiliselt eraldiseisvast polümeerist (AAABBBAAA), mis on omavahel ühendatud kovalentse sidemega ning kopolümeerid koosnevad enamast, kui ühest monomeerist (ABCABC) [17] [**F**]. Antud töös kasutasime polümeeri, kus polüetüleenoksiid on kõrvalahelateks ning pea ahela moodustab polüetüleen (PE), mille monomeeriks on (-CH₂CH₂-) ja mis lõppeb kolme vesinikuga ühendatud süsinikuga . PE sobib peaahelaks kuna ta on üks lihtsaima ehitusega poolkristalle, mida laialt kasutatakse [6] [**S**]. Polüetüleeni külge on kõrval ahelad kinnitatud kindlate vahemaade tagant, asendades peaahela süsiniku küljes oleva vesiniku, kõrvalahela hapnikuga (Joonis2).



Joonis 2: Uuritava polümeeri peaahela otsad ning kaks kõrvalahelaga korduvat ühikut.

Kõrvalahela pikkuseks on 6 polüetüleenoksiidi monomeeri ning kõrvalahelad on seotud iga kuuenda polüetüleeni süsiniku külge. Sellisel viisil saame etteantud termodünaamilises olekus, kindla morfoloogia, mida on võimalik muuta polümeeride ruumilise osakaaluga [17] [F]. Kõrvalahelate ja polümeeri otste kineetika jälgimiseks, tähistasime polümeeri süsinikud eraldi, kõrvalahelal CPO, peaahelal CPE, neid ühendav süsinik CcPE ning polümeeri otsmised süsinikud vastavalt CmPO ja CmPE.

Et uurida täpsemalt sellise struktuurilise ülesehitusega polümeeride mõju liitiumi liikuvusele, kasutasime kolme erineva pikkusega polümeere. Pika ahelaga süsteem, kus molekulaardünaamilises simulatsioonirakus, küljepikkusega 40 Å, on 30 liitiumi katiooni, 30 PF₆ aniooni ning üks polümeer, millel on 60 kõrvalahelat. Keskmise pikkusega ahela süsteemis on sama suures simulatsioonirakus 2 polümeeri, mõlemal 30 kõrvalahelat, koos 30 liitiumi katiooniga ning 30 PF₆ aniooniga. Lühikeste polümeeridega süsteemis on kuus 10 kõrvalahelaga polümeeri, 30 liitiumi katiooniga ning 30 PF₆ aniooniga. Seega tuleb kõigis kolmes uuritavas süsteemis, kahe kõrval ahela kohta üks liitiumi katioon ning üks PF₆ anioon, ehk hapniku aatomite ja soola anioonide suhteks tuleb 12.

3.2 Simulatsioonide parameetrid

Molekulaar-dünaamiliseks simulatsiooniks kasutati programmi DL_POLY 2, mis on arendatud välja W. Smith'i, M. Leslie'i and T. R. Forester'i poolt, Daresbury laboratooriumis [V]. DL_POLY 2 vajab simuleerimiseks algmudelit kindlal ajahetkel, mis ei muutuks koguenergialt ja nurkadelt oluliselt simulatsiooni algstaadiumis. Algmudelite madalama energiaga ahelate konfiguratsiooni genereerimiseks kasutati GNU üldise avaliku litsentsi alla kuuluvat *mcgen* programmi, mille autoriteks on Heiki Kasemägi, Endel Soolo, Alvo Aabloo, ja Josh Thomas [AA]. Uuritava polümeeri aatomite osalaengud ja massid, mida kasutati simuleerimiseks ja genereerimiseks kõigis kolmes süsteemis, on välja toodud (tabelis 1).

Aatomi tüüp	Mass /amu	Laeng /e	Kommentaar
CPE	12.0107	-0.162	
CcPE	12.0107	-0.081	
CmPE	12.0107	-0.162	
HPE	1.00794	0.081	Peaahela vesinik
HmPE	1.00794	0.054	Peaahela otsmine vesinik
HcPE	1.00794	0.081	Siduva süsiniku vesinik
СРО	12.0107	0.10300	
CmPO	12.0107	0.1032	
OPO	15.9994	-0.34800	Kõrvalahela hapnik
HPO	1.00794	0.03550	Kõrvalahela vesinik
HmPO	1.00794	0.0236	Kõrvalahela otsmine vesinik
Li	6.941	1.0	
Р	30.9738	1.4	
F	18.9984	-0.4	

Tabel 1: Polümeeri aatomid ja laengud

Eelnimetatud aatomite vahelised sidemed arvutatakse valemi harm 2 alusel.

Sideme tüüp	Potentsiaali tüüp	Jõukonstant K	Pikkus /Å	Kommentaar
CPE-CPE	harm 2	620.0	1.526	
CPE-CcPE	harm 2	620.0	1.526	
CPE-CmPE	harm 2	620.0	1.526	
CPE-HPE	harm 2	680.0	1.09	
CcPE-HcPE	harm 2	680.0	1.09	
CcPE-OPO	harm 2	500.0	1.43	
CmPE-HmPE	harm 2	680.0	1.09	
CPO-CPO	harm 2	505.0	1.54	
CPO-OPO	harm 2	500.0	1.43	
CPO-CmPO	harm 2	505.0	1.54	
CPO-HPO	harm 2	510.0	1.09	
CmPO-HmPO	harm 2	510.0	1.09	
P-F	Harm 2	400.0	1.635	

Tabel 2: Aatomite vahelised sidemed, nende pikkused ja potentsiaalide parameetrid

Nurga tüüp	Potentsiaali tüüp	Jõukonstant K	Nurgad / ^o	Kommentaar
CPE-CPE-CPE	harm 2	80.0	109.5	
HPE-CPE-HPE	harm 2	70.0	109.5	
HPE-CPE-CPE	harm 2	100.0	109.5	
HPE-CPE-CcPE	harm 2	100.0	109.5	
HcPE-CcPE-CPE	harm 2	100.0	109.5	
CPE-CPE-CcPE	harm 2	80.0	109.5	
CPE-CcPE-CPE	harm 2	80.0	109.5	
CmPE-CPE-CPE	harm 2	80.0	109.5	
HmPE-CmPE-HmPE	harm 2	70.0	109.5	
HmPE-CmPE-CPE	harm 2	100.0	109.5	
HPE-CPE-CmPE	harm 2	100.0	109.5	
CcPE-OPO-CPO	harm 2	219.0	112.0	
OPO-CcPE-HcPE	harm 2	98.0	109.45	
OPO-CcPE-CPE	harm 2	152.9	110.0	
OPO-CPO-CPO	harm 2	152.9	110.0	
СРО-ОРО-СРО	harm 2	219.1	112.0	
OPO-CPO-HPO	harm 2	98.0	109.45	
OPO-CPO-CmPO	harm 2	152.9	110.0	
НРО-СРО-НРО	harm 2	83.1	109.45	
НРО-СРО-СРО	harm 2	93.0	109.45	
HmPO-CmPO-HmPO	harm 2	83.1	109.45	
HmPO-CmPO-CPO	harm 2	93.0	109.45	
HPO-CPO-CmPO	harm 2	93.0	109.45	
FPF	harm 2	200.0	90.0	

Tabel 3: Aatomite vahelised nurgad ja nende potentsiaalide parameetrid

Dihedraalnurga tüüp	Potent- siaali tüüp	Jõu- kons- tant K								
CPE-CPE-CPE- CPE	cos 3	0.156	0.0	3						
CPE-CPE-CPE- CcPE	cos 3	0.156	0.0	3						
CPE-CPE-CcPE- CPE	cos 3	0.156	0.0	3						
CPE-CPE-CPE- HPE	cos 3	0.156	0.0	3						
CPE-CcPE-CPE- HPE	cos 3	0.156	0.0	3						
CcPE-CPE-CPE- HPE	cos 3	0.156	0.0	3						
CPE-CPE-CcPE- HcPE	cos 3	0.156	0.0	3						
HPE-CPE-CPE- HPE	cos 3	0.156	0.0	3						
HPE-CPE- CcPE-HcPE	cos 3	0.156	0.0	3						
CmPE-CPE- CPE-CPE	cos 3	0.156	0.0	3						
CmPE-CPE- CPE-HPE	cos 3	0.156	0.0	3						
HmPE-CmPE- CPE-CPE	cos 3	0.156	0.0	3						
HmPE-CmPE- CPE-HPE	cos 3	0.156	0.0	3						
HPE-CPE-CPE- OPO	zero 0									
HPE-CPE- CcPE-OPO	zero 0									
CPE-CPE- CcPE-OPO	andi 9	0.0	0.0	2.565636	0.911991	0.205438	-0.112785	-1.009894	1.100081	0.358764
CPE-CcPE- OPO-CPO	sylv 9	0.0	0.0	1.238295	1.340394	1.497879	-3.684750	-0.161957	-1.090618	0.852339
HcPE-CcPE- OPO-CPO	zero 0									
CcPE-OPO- CPO-CPO	sylv 9	0.0	0.0	1.238295	1.340394	1.497879	-3.684750	-0.161957	-1.090618	0.852339
CcPE-OPO- CPO-HPO	zero 0									
CPO-CPO-OPO- CPO	sylv 9	0.0	0.0	1.238295	1.340394	1.497879	-3.684750	-0.161957	-1.090618	0.852339
СРО-ОРО-СРО- НРО	zero 0									
CPO-OPO-CPO- HPO	zero 0									
OPO-CPO-CPO- HPO	zero 0									
OPO-CPO-CPO- OPO	sylv 9	0.0	0.0	0.528204	3.629221	4.261889	-7.753174	-3.312786	-0.284378	2.943021
CPO-OPO-CPO- CmPO	sylv 9	0.0	0.0	1.238295	1.340394	1.497879	-3.684750	-0.161957	-1.090618	0.852339

OPO-CPO- CmPO-HmPO	zero 0					
HPO-CPO- CmPO-HmPO	zero 0					

VDW 12-6 CPE	СРЕ	2	1043080.2	675.6	
VDW 12-6 CPE	CcPE	2	1043080.2	675.6	
VDW 12-6 CPE	CmPE	2	1043080.2	675.6	
VDW 12-6 CPE	HPE	2	97171.5	126.9	
VDW 12-6 CPE	HcPE	2	97171.5	126.9	
VDW 12-6 CPE	HmPE	2	97171.5	126.9	
VDW 12-6 CPE	СРО	2	1079430.3	680.3	
VDW 12-6 CPE	CmPO	2	1079430.3	680.3	
VDW 12-6 CPE	ΟΡΟ	2	449796.1	380.3	
VDW 12-6 CPE	НРО	2	123783.6	185.4	
VDW 12-6 CPE	HmPO	2	123783.6	185.4	
VDW buck CPE	Li		24.4	31574.0	0.15362
VDW buck CPE	Р	3	858371.4	0.21670	1150.2
VDW buck CPE	F	3	164064.4	0.23295	212.2
VDW 12-6 CcPE	CcPE	2	1043080.2	675.6	
VDW 12-6 CcPE	CmPE	2	1043080.2	675.6	
VDW 12-6 CcPE	HPE	2	97171.5	126.9	
VDW 12-6 CcPE	HcPE	2	97171.5	126.9	
VDW 12-6 CcPE	HmPE	2	97171.5	126.9	
VDW 12-6 CcPE	СРО	2	1079430.3	680.3	
VDW 12-6 CcPE	CmPO	2	1079430.3	680.3	
VDW 12-6 CcPE	ΟΡΟ	2	449796.1	380.3	
VDW 12-6 CcPE	НРО	2	123783.6	185.4	
VDW 12-6 CcPE	HmPO	2	123783.6	185.4	
VDW buck CcPE	Li 3 31574.0		0.15362		

	24.4				
VDW buck CcPE	P 3 858371.4 0.21670 1150.2				
VDW buck CcPE	F 3 164064.4 212.2		0.23295		
VDW 12-6 CmPF	CmPF	2	1043080 2	675.6	
VDW 12-6 CmPF	HPF	2	97171 5	126.9	
VDW 12-6 CmPE	HcPF	2	97171.5	126.9	
VDW 12-6 CmPF	HmPF	2	97171 5	126.9	
VDW 12-6 CmPF	CPO	2	1079430 3	680.3	
VDW 12-6 CmPF	CmPO	2	1079430 3	680.3	
VDW 12-6 CmPF		2	449796 1	380.3	
VDW 12-6 CmPF	нро	2	123783.6	185.4	
VDW 12-6 CmPE	HmPO	2	123783.6	185.4	<u> </u>
VDW buck CmPE	Li 3 31574.0 0.15362 24.4				
VDW buck CmPE	P 3 858371.4 0.21670 1150.2				
VDW buck CmPE	F 3 164064.4 0.23295 212.2				
VDW 12-6 HPE	HPE	2	7516.1	21.7	
VDW 12-6 HPE	HcPE	2	7516.1	21.7	
VDW 12-6 HPE	HmPE	2	7516.1	21.7	
VDW 12-6 HPE	СРО	2	91628.8	121.9	
VDW 12-6 HPE	CmPO	2	91628.8	121.9	
VDW 12-6 HPE	ОРО	2	38181.5	68.2	
VDW 12-6 HPE	НРО	2	10507.5	33.2	

VDW 12-6 HPE	HmPO	2	1	10507.5	33.2	
VDW buck HPE	Li 3 31463.3 0.15103 4.3					
VDW buck HPE	P 3 512948.5 0.19564 204.0					
VDW buck HPE	F 3 78494.7 0.20266 37.6					
VDW 12-6 HcPE	HcPE	2		7516.1	21.7	
VDW 12-6 HcPE	HmPE	2		7516.1	21.7	
VDW 12-6 HcPE	СРО	2	ç	91628.8	121.9	
VDW 12-6 HcPE	CmPO	2	ç	91628.8	121.9	
VDW 12-6 HcPE	ОРО	2	3	38181.5	68.2	
VDW 12-6 HcPE	НРО	2	1	10507.5	33.2	
VDW 12-6 HcPE	HmPO	2	1	10507.5	33.2	
VDW buck HcPE	Li 3 31463.3 0.15103 4.3					
VDW buck HcPE	P 3 512948.5 0.19564 204.0					
VDW buck HcPE	F 3 78494.7 0.20266 37.6					
VDW 12-6 HmPE	HmPE		2	7516.1	21.7	
VDW 12-6 HmPE	СРО		2	91628.8	121.9	
VDW 12-6 HmPE	CmPO		2	91628.8	121.9	
VDW 12-6 HmPE	ОРО		2	38181.5	68.2	
VDW 12-6 HmPE	НРО		2	10507.5	33.2	
VDW 12-6 HmPE	HmPO		2	10507.5	33.2	
VDW buck HmPE	Li 3			0.15103		

	31463.3				
	4.3				
VDW buck HmPE	P 3 512948.5 204.0		0.19564		
VDW buck HmBE	F 3 78494.7		0.20266		
	57.0 CDO	2	21615 1	0 20251	647.9
	CmPO	2	21615.1	0.20251	647.0
VDW buck CPO		2	42931.6	0.2755	252.8
VDW buck CPO	нро	3	15046 7	0.2755	181 5
VDW buck CPO	HmPO	3	15046 7	0 27151	181 5
VDW dibu CPO	Li 4 8140.0 0.37994 0 473.2				
VDW buck CPO	P 3 45094.0 0.26681 1227.0				
VDW buck CPO	F 3 45094.0 0.26681 101.0				
VDW buck CmPO	CmPO	3	31615.1	0.30251	647.8
VDW buck CmPO	ОРО	3	42931.6	0.2755	352.8
VDW buck CmPO	НРО	3	15046.7	0.27151	181.5
VDW buck CmPO	HmPO	3	15046.7	0.27151	181.5
VDW dibu CmPO	Li 4 81	40.0 0.3	37994 0 473.2		
VDW buck CmPO	P 3 450	094.0 0.	26681 1227.0		
VDW buck CmPO	F 3 450	094.0 0.	26681 101.0		
VDW buck OPO	ОРО	3	58298.9	0.24849	192.1
VDW buck OPO	НРО	3	20432.6	0.2445	98.8
VDW buck OPO	HmPO	3	20432.6	0.2445	98.8
VDW dibu OPO	Li 4 191	106.0 0	.1751 0 76.9		
VDW buck OPO	P 3 101	.480.0 0	.23641 967.0		

VDW buck OPO	F 3 101	.480.0 0.23	641 206.0		
VDW buck HPO	НРО	3	7161.2	0.2405	50.8
VDW buck HPO	HmPO	3	7161.2	0.2405	50.8
VDW dibu HPO	Li 4 13	139.0 0.228	52 0 94.1		
VDW buck HPO	P 3 18	965.0 0.242	254 253		
VDW buck HPO	F 3 12	300.0 0.241	.37 45		
VDW buck HmPO	HmPO	3	7161.2	0.2405	50.8
VDW dibu HmPO Li	4 13139.	0 0.22852 () 94.1		
VDW buck HmPO P	3 18965	.0 0.24254	253.0		
VDW buck HmPO F	3 12300	.0 0.24137	45.0		
VDW dibu Li	Li 4 44	195.0 0.137	42 0 9.4.0		
VDW dibu Li	P 4 29	064.0 0.487	810 270.0		
VDW di12 Li	F 3 64	98.0 0.0	100.0		
VDW dibu P	P 4 5	e6 0.2 2	350.0 600.0		
VDW dibu P	F 4 201 195.0	4881.0 0.23	324 500.0		
VDW dibu F	F 4 135	5782.0 0.21	997 80.0 31.0		

4. TULEMUSED

5. TULEMUSTE ANALÜÜS

6. KOKKUVÕTE

7. KASUTATUD KIRJANDUS

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

- [9] Y. Duan and J. W. Halley, "Mechanisms of lithium transport in amorphous polyethylene oxide," *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 054702 (2005).
- [10] L. T. Costa and M. C. C. Ribeiro, "Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. II. Dynamical properties," *The Journal of Chemical Physics*, **127**, 164901 (2007).
- [11] J. R. Wickham, S. S. York, and N. M. Rocher, "Lithium Environment in Dilute Poly(ethylene oxide)/Lithium Triflate Polymer Electrolyte," *J. Phys. Chem.*, B 110, 4538-4541 (2006).
- [12] Y. Liu, Y. Ono, T. Matsumura, A. Hirano, T. Ichikawa, N. Imanishi, and Y. Takeda, "All solid-state Li-ion batteries based on intercalation electrodes and poly (ethylene oxide)-LiX electrolytes," *Res Rep Fac Eng Mie Univ*, **30**, 1-12 (2005).
- [13] O. Borodin and G. D. Smith, "Molecular Dynamics Simulations of Comb-Branched Poly(epoxide ether)-Based Polymer Electrolytes," *Macromolecules*, 40, 1252-1258 (2007).
- [14] C. Xu, C. Ma, and M. Taya, "Electrolyte for Laminated Polymer Lithium Rechargeable Battery," *Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 692714 (2008).
- [15] V. V. Hoang, "Molecular Dynamics Simulation of Amorphous SiO2 Nanoparticles," J. *Phys. Chem.*, B 111, 12649-12656 (2007).
- [16] G. Yang, W. Hou, Z. Sun, and Q. Yan, "A novel inorganic–organic polymer electrolyte with a high conductivity: insertion of poly(ethylene) oxide into LiV3O8 in one step," *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 1369–1374 (2005).
- [17] G. Srinivas, W. C. Swope, and J. W. Pitera, "Interfacial Fluctuations of Block Copolymers: A Coarse-Grain Molecular Dynamics Simulation Study," *J. Phys. Chem.*, B111, 13734-13742 (2007).

- [18] Z. Tao and P. T. Cummings, "Molecular dynamics simulation of inorganic ions in PEO aqueous solution," *Molecular Simulation*, **33**, 1255-1260 (2007).
- [19] P. G. Bruce, "Energy materials," Solid State Sciences, 7, 1456-1463 (2005).
- [20] 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).

Priit Priimägi

8. SUMMARY

In our work