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

SISUKORD 2

1. SISSEJUHATUS 3

1.1 Arvutil simuleerimine 3

1.2 Tahked polümeersed elektrolüüdid 5

2. ÜLEVAADE PROBLEEMIDEST 7

3. METOODIKA 10

3.1 Kopolümeerid 10

4. TULEMUSED 11

5. TULEMUSTE ANALÜÜS 12

6. KOKKUVÕTE 13

7. KASUTATUD KIRJANDUS 14

8. SUMMARY 15

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 [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 mikroskoopilis-dünaamilisi käitumisi ja mehhanisme mitmesugustes keerulistes süsteemides [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 [O,N]. (MD) kasulikuks küljeks ongi, suutlikkus simuleerida kergesti mahukaid süsteeme, mis sisaldavad rohkem kui 10^3 aatomit, mõnel juhtumil isegi 10^6 aatomit, vastavalt ajaskaalale sadu nanosekundeid kuni paar [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 piisavaks 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 [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 [A]. Ainult vähesed poolkristalsed polümeerid, milles esineb ahel difusioon nii kristallilises kui amorfses piirkonnas, nagu näiteks polüetüleen, polüetüleenoksiid jne, sobivad antud süsteemi [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 $\sigma \geq 10^{-4}$ S cm^{-1} toa temperatuuril, mis on ligilähedale vedelik elektrolüütide ioon juhtivusele [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 [R,A]. Põhjenduseks võib välja tuua PEO omased olulised kriteeriumid, polaarne polümeer, hea liitiumi liikuvuse jaoks ning suur molekulaarne raskus, mehaanilise stabiilsuse jaoks [T]. ……

2. ÜLEVAADE PROBLEEMIDEST

Tahkete elektrolüütidega taaslaetavad akud, nimelt Liitium ioon akud on palju tõotavad jõuallikad, mida kasutatakse laias valikus elektroonikas [D]. Vaatamata tahkete elektrolüütide headele külgedele, kõrge elektrokeemiline stabiilsus, madalal tuleohtlikkus, nõrgale toksilisusele, heale kokkusobivusele elektroodidega laadimis tühjenemis tsüklites, on asitõendeid nende madalast juhtivusest toa temperatuuril ning madalast liitiumi liikuvusest [J]. Seetõttu materjalide edasi arendamiseks, täiustamiseks on tehtud väga palju uurimustöid, mis on üldjuhul keskendunud kahele põhilisele punktile 1) ioon juhtivuse parandamine polümeer- Li soola kompleksis, suhteliselt madalal temperatuuril ja 2) uudse või modifitseeritud elektroodi välja töötamine, mis annaks parema kokkusobivuse tahke polümeerse elektrolüüdiga [D]. Paremate nimetatud omaduste saamiseks vajame paremaid fundamentaalseid teadmisi ioon 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 väljatöötada uusi [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 [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. [A]. Uurimustöödes on enamasti käsitletud soola anioonidena ClO_4, BF_4 ning PF_6, mida ka antud töö juures kasutatakse. Praktiseeritav elektrolüüdi ioonjuhtivuse väärtus $\sigma \geq 10^{-4}$ S cm^{-1} , polümeer-soola kompleksides: PEO : LiX puhul on kerge saavutatav temperatuurivahemikus 70 -90 ^{o}C. Suhteliselt kõrge ioon juhtivus on saavutatud ka madalama soola sisaldusega, kuna liitiumi soola kontsentratsiooni tõstes on täheldatud, et nende liikuvuse vähenemist [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 [B]. Selline duaalne karakteristik muudab geel elektrolüüdid unikaalseks ning märkimisväärne ioonjuhtivuse kasv temperatuuri tõustes, võiks tähendada antud juhul amorfse faasi osakaalu tõusule [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 [A].

3) Komposiit polümeer elektrolüüdid. Tegemist on tahkete polümeersete elektrolüütidega milles on hajutatult nano/mikro täiendavad osakesed SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, enamasti inertsest keraamilisest materjalist [C]. Möödunud aastakümnel, SiO_2 nanoosakesed on olnud intensiivse uurimise all nii eksperimentides kui ka arvutite simulatsioonides, sest nende tehnoloogiline tähtsus, seisneb spetsiifilises struktuuris, (tootmise lihtsuses õhukeste kiledena, heas kokkusobivuses elektroodidega), which is different from the bulk. SiO_2 osakesi on saavutatud mõlemas nii kristallilises kui amorfses faasis, kuigi vähem tähelepanu on pööratud amorfsetele SiO_2 nanoosakestele ning teadmine nende struktuurist ja omadustest on piiratud [I]. 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 (matrices), 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[H].

3. METOODIKA

3.1 Kopolümeerid

4. TULEMUSED

5. TULEMUSTE ANALÜÜS

6. KOKKUVÕTE

7. KASUTATUD KIRJANDUS

Priit Priimägi

8. SUMMARY

In our work