

Arvutisimulatsioonid

Ainete uurimisel on kõige tavalismaks viisiks nendega katsete tegemine. Välja on töötatud arvukalt meetode, kuidas katsete käigus uuritavast materjalist infot kätte saada, alates lihtsast mikroskoobist ja lõpetades tuumamagnetresonantsil põhineva meetodiga, mille jaoks on vaja juba arvestatavaid ressursse. Sageli ei taha materjal aga mitte kuidagi oma saladusi katses avalikustada või jääb nii mõnegi protsessi mehhanism saladuseks. Siin aitab hädast välja arvutisimulatsioon.

Arvutisimulatsioonid on saavutanud olulise koha füüsikaliste ning keemiliste protsesside, nähtuste ja materjalide uurimisel, samuti uute materjalide loomisel paljudes valdkondades alates ravimitööstusest kuni auto- ja lennukitööstuseni, saamata mööda vaadata ka sellisest igapäevasest tegevusest nagu ilmaennustamine.

Füüsikalise-keemiliste protsesside ja materjalide omaduste ning struktuuri täielik kirjeldamine on oma keerukuse tõttu praktiliselt teostamatu, kuid katsete ja mitmekesiste arvutisimulatsioonidega saab uurida nende erinevaid tahke, jaotada neid lihtsamateks koostisosadeks, mida on kergem matemaatiliselt kirjeldada.

Arvutisimulatsioonide roll on siinjuures oluline ja järjest kasvav. Nende abil saab numbriliselt kontrollida, kas nähtuse katseandmetele tuginev mudel on piisavalt täpne, selgitada katsetes ilmnenud omadusi ja näha ette uusi võimalikke efekte, mida saaks reaalses katses kontrollida.

Molekulaardünaamiline (MD) simulatsioon

Molekulaardünaamiline (MD) simulatsioon on üks viise teha "arvutiekspimente". Reaalselt ei seisa aatomid, ioonid ega molekulid kunagi paigal. MD võimaldab meil simuleerida osakeste liikumist aines ja anda lähemat infot neid ümbritseva keskkonna struktuuri ning selle ajaliste muutuste kohta.

Suurest arvust kehadest koosneva süsteemi käitumist ei saa uurida ainult matemaatilise analüüsi meetoditega, kuna kolme üksteisega seotud keha liikumisvõrranditele pole analüütilist lahendit leitud ei klassikalises ega kvantmehaanikas. Suuremate süsteemide käitumist üksikasjalikult modelleerida osatakse ainult numbriliste meetoditega.

MD puhul modelleeritakse aatomite ruumilist liikumist Newtoni seaduste järgi. Igal simulatsioonisammul arvutatakse süsteemi kõikidele aatomitele teiste aatomite poolt mõjuvad jõud. Summaarsed jõud määravad ära aatomite kiirendused, mille numbrilisel integreerimisel saadakse aatomite asukohad järgmisel ajahetkel, mis tavaliselt võetakse eelmisest umbes femtosekundi kaugusel.

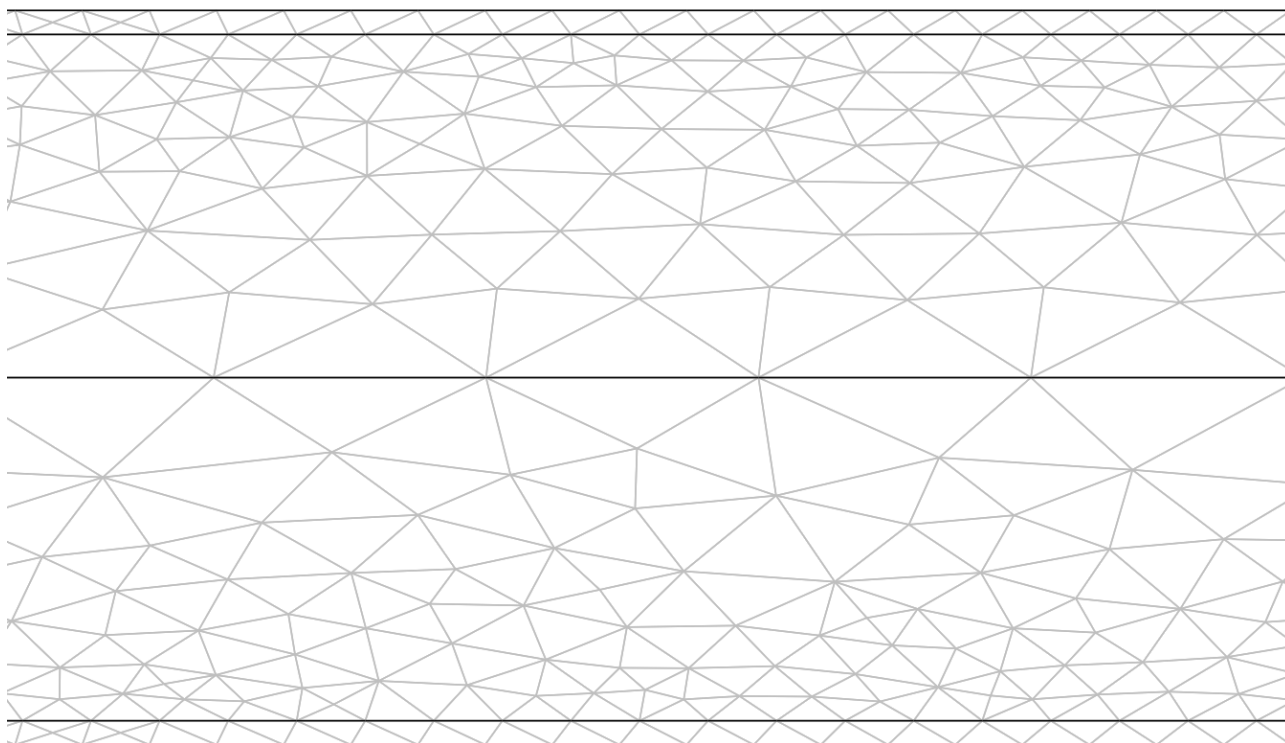
Meetod on rakendatav süsteemidele, mis koosnevad tuhandest kuni paarikümnest tuhandest aatomist, erijuhtudel kuni miljonist aatomist. Süsteemide lineaarmõõtmed on kuni kümnete nanomeetrite suurusjärgus. Simulatsiooni ajaskaala ulatub kümnete kuni sadade nanosekunditeni.

Lõplike elementide meetod

Lõplike elementide meetod (FEM) on mõeldud osatuletistega diferentsiaalvõrrandite ligikaudseks lahendamiseks. Lahendid aproksimeeritakse kas nende diferentsiaalvõrrandite täieliku kaotamisega, mis on teatud liiki probleemide puhul võimalik või teisendatakse need osatuletistega diferentsiaalvõrrandid vastavateks tavalisteks diferentsiaalvõrranditeks, mis siis lahendatakse standardmeetoditega nagu lõplike vahede meetod jne.

Lõplike elementide meetodi kasutamisel staatiliste või dünaamiliste füüsikaliste objekti või süsteemi analüüsimisel esitatakse see objekt või süsteem geomeetriselt lähedase mudeliga, mis koosneb mitmetest üksteisega soetud ja lihtsustatud diskreetsetest piirkondadest - lõplikest elementidest. Probleemi füüsikalistele tingimustele vastavad tasakaaluvõrrandid rakendatakse igale sellisele elemendile, moodustades nii üheaegselt lahendatavate võrrandite süsteemi. See võrrandisüsteem lahendatakse lineaaralgebra meetoditel. Lahendi täpsust ei saa lõpmatuseni parandada elementide arvu suurendamisega, sest teatud elementide arvust alates jääb lahendi täpsus praktiliselt muutumatuks, kuid arvutusaeg suureneb.

Süsteemide lineaarmõõtmed on alates mikromeetrist kuni vähemalt meetriteni või enam. Ajaskaalad ulatuvad mikroseconditest minutite ja tundideni, vahel isegi päevadeni.



Joonis: Uuritava piirkonna jagamine lõplikeks elementideks.

Liitiumioon-polümeeraku

Liitiumioon-polümeeraku (LIPA) on taaslaetav elektrokeemiline seade, mis koosneb anoodist, katoodist ja neid eraldavast tahkest polümeerelektrolüüdist, mis sisaldab laengukandjatena dissotsieerunud liitiumsoola ioone. Akus saavad toimuda kaks protsessi: tühjenemine ja laadumine. Tühjenemisel toimub anoodil elektrokeemiline reaktsioon (oksüdatsioon), mille käigus vabanevad elektronid liiguvad läbi välise vooluringi katoodile, tekitades nii välises vooluringis elektrivoolu. Samal reaktsioonil vabanenud Li^+ -ioonid väljuvad anoodist ja liiguvad aku sees elektrolüüti läbides katoodile. Seal reageerivad nad katoodimaterjali ja välisest vooluringist saabunud elektronidega (reduitseerumine). Laadumisel toimuvad katoodil ja anoodil vastupidised reaktsioonid ning elektronid ja ioonid liiguvad vastupidistes suundades.

Polümeer on pikk, ühesuguste sama aatomijärjestusega lõikude ehk monomeeride üksteisega ühendamisel saadud ahel. Monomeerid võivad olla nii identsed kui ka ühe või mitme keemilise asendusgrupiga. Need monomeeride vahelised erinevused mõjutavad polümeeri lahustuvust, paindlikkust, tugevust ja teisi omadusi.

Polümeerid võivad moodustada kristalle, aga ka olla amorfses olekus, mis on midagi tahke ja vadela oleku vahepealset. Esineb ka vedelaid polümeerilahuseid. Kuna laengukandjateks on polümeerelektrolüüdis tavaliselt liitiumioonid, siis soovitakse süsteemis oleva vee sisaldus viia võimalikult väikeseks, sest liitiumi reageerimisel veega toimub reaktsioon, mille käigus eraldub suhteliselt palju soojust. See omakorda võib põhjustada isegi aku süttimist. Liitiumi kasutatakse aga laengukandjana seetõttu, et olles kõige kergem metall võib ta elektrolüüdis kõige kiiremini ja hõlpsamalt liikuda. Seega suurendab tahke polümeeri kasutamine elektrolüüdina tunduvalt aku ohutust, võimaldades samal ajal ka suuremat vabadust aku kuju disainimisel, näiteks hästi õhukeseks. Tänapäeval on liitiumioon-polümeerakud saadaval pea kõigis standardsuurustes ja -kujudel. Siia lisanduvad erikujulised ja -mahtuvusega akud kõikvõimalike elektroonikaseadmete varustamiseks elektrienergiaga.

Liitiumioon-polümeeraku materjalide modelleerimine

PEO-l põhinevatel polümeerelektrolüütidel on rahuldav ioonjuhtivus ($\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) vaid temperatuuridel üle 70°C , millel polümeer on amorfne. Traditsioonile arusaam on olnud, et toatemperatuuril vähendab ioonjuhtivust lokaalse korrapära liiga suur esinemine ("kristallilisus"). Sestap tehakse jõupingutusi, et suurendada lokaalset korrapäratust ja seega vähendada lokaalset kristallilist faasi.

Viimase 20 aasta uuringute tulemused on näidanud, et anorgaaniliste nano-osakeste lisamine polümeerelektrolüüdi ja liitiumsoola kompleksi parandab elektrolüüdi ioonjuhtivust mitme suurusjärgu võrra. Samaaegselt paranevad ka selle mehaanilised omadused ning elektrolüüdi elektroodi puutekihi stabiilsus.

MD simulatsioonides [1-3] uuriti lokaalse struktuuri ja dünaamika muutusi Al_2O_3 nano-osakeste

lisamisel LiX(PEO)_n süsteemi ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^- ja BF_4^-) soolade erinevatel kontsentratsioonidel ja erinevatel temperatuuridel vahemikus 290...360 K. Nano-osakeste lisamisel PEO- LiBF_4 süsteemi temperatuuril 293 K saavutatakse MD-simulatsioonis osakesest eemalejäävates piirkondades ligikaudu kaks korda suurem Li-iooni liikuvus võrreldes süsteemiga, kus osake puudub. Simulatsioonides leiab kinnitust varasematest katseandmetest teadaolev soola-ioonide paardumise ja klasterdumise sõltuvus soola tüübist (kasutatavast anioonist), soola kontsentratsioonist ja temperatuurist. Soola väiksema kontsentratsiooni korral on nanoosakese lisamisel liitiumiooni liikuvus osakesest kaugemal olevates piirkondades suurem osakeseta süsteemiga võrreldes. Soola suurem kontsentratsioon vähendab "vabade" liitiumioonide arvu ja suurendab soolaklastritesse hõlmatud ionide arvu. Nano-osakese lisamisel süsteemi suureneb selle efekti mõju ja väheneb seega täiendavalt liitiumiooni liikuvus.

Väheliikuv PEO-kiht moodustub nano-osakese ümber kõigi kasutatavate soolatüüpide, kontsentratsioonide ja temperatuuride korral. See kiht hoiab enda sees olevad soolaionid väheliikuvad ja lahutab need kihist väljaspoolle jäävatest vastasmärgilistest ionidest. Monoatomilise aniooniga soola korral seob nanoosake koostöös ümbritseva PEO-kihiga endaga liitiumioone, vähendades potentsiaalselt liikuvate liitiumioonide arvu kihist väljaspool; LiBF_4 korral seotakse nano-osakesega aga BF_4^- -anioon, mistõttu suureneb potentsiaalselt liikuvate "vabade" liitiumioonide arv väljaspool kihti. Seega on PEO-kihi mõju kahetine sõltuvalt kasutatavast liitiumsoolast.

Polümeerelektrolüütide tahkeid faase on kaua aega käsitletud isolaatoritena. Viimaste aastate areng on seda tõekspidamist hakanud kõigutama, sest on saavutatud arvestatavioonjuhtivus $\text{LiXF}_6\cdot\text{PEO}_6$ ($\text{X} = \text{P}$, As või Sb) kompleksides. Kuigi neis materjalides on juhtivus suhteliselt madal, on see siiski kümme korda suurem kui analoogsetes amorfsetes süsteemides. $\text{LiXF}_6\cdot\text{PEO}_6$ -ühendid demonstreerivad samuti oma huvitavat struktuuri: materjalid koosnevad koaksiaalsetest PEO poolspiraalidest, mis paarikaupa moodustavad silindrilisi kanaleid, kus liitiumioone koordineerivad PEO ahelas olevad hapnikud; anioonid paiknevad väljaspool PEO silindreid ega ole otses kontaktis liitiumioonidega.

Lühikeste PEO-ahelate smektilise ja nemaatilise konfiguratsiooni MD simulatsioonid [4-6] näitavad, etioonjuhtivuse mehhanism on ahelalõppude poolt moodustatavatel smektilistel tasanditel ionide paardumise tõttu enam alla surutud kui kanalite sees. Ahelalõppude korrapäratus kerkib esile kriitilise tegurina Li-ioonide migratsiooni edendajana ahelavahelistes tühimikes koos PEO-kanalite pidevusega.

[1] H. Kasemägi, M. Klintonberg, A. Aabloo, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of the effect of adding an Al_2O_3 nanoparticle to PEO- LiCl/LiBr/LiI systems", *J. Materials Chemistry*, **11**, 2001, 3191-3196.

[2] H. Kasemägi, M. Klintonberg, A. Aabloo, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of the LiBF_4 -PEO system containing Al_2O_3 nanoparticles", *Solid State Ionics*, **147**, 2002, 367-375.

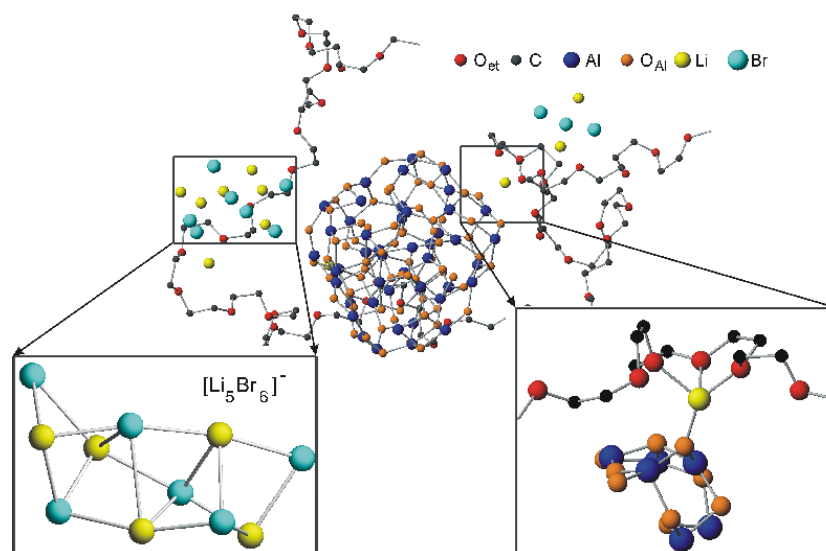
[3] H. Kasemägi, M. Klintonberg, A. Aabloo, and J. O. Thomas, "MD simulation of

temperature and concentration effects in the LiCl/PEO/Al₂O₃ nanoparticle system", *Electrochimica Acta*, **48**, 2003, 2273-2278.

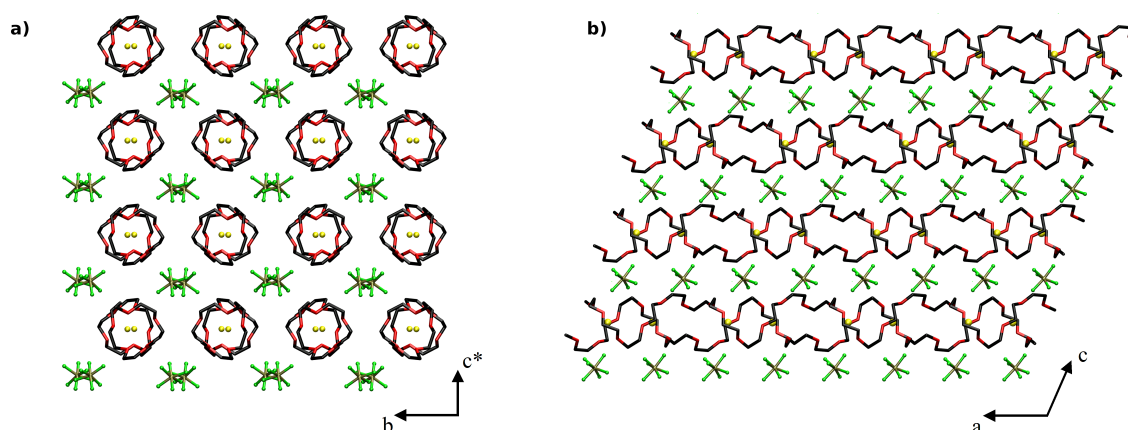
[4] D. Brandell, A. Liivat, A. Aabloo, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics simulation of the crystalline short-chain polymer system LiPF₆·PEO₆ (M_w~ 1000)", *J. Mater. Chem.*, **15**, 2005, 4338-4345.

[5] A. Liivat, D. Brandell, A. Aabloo, and J. O. Thomas, "A Molecular dynamics study of short-chain ordering in crystalline LiPF₆·PEO₆", *Polymer*, **48**, 2007, 6448-6456.

[6] A. Liivat, D. Brandell, and J. O. Thomas, "A Molecular dynamics study of ion-conduction mechanisms in crystalline low-M_w LiPF₆·PEO₆", *J. Mater. Chem.*, **37**, 2007, 3938-3946.



Joonis: PEO-ahel ümber 14 Å diameetriga osakese LiBr(PEO)₁₀ kompleksis temperatuuril 360 K. Näidatud on lokaalne struktuur ümber osakesega seotud Li-iooni ja iooniklastri näide.



Joonis: Kristalse LiPF₆·PEO₆ struktuur (a) pikki polümeerikanali telge, näidates Li-ioone kanali sees ja PF₆⁻-ioone väljaspool; (b) pikki kanalitega risti olevat unikaalset monokliinset telge, näidates anioonide ja katioonide positsioone ning ahelate konfiguratsiooni.

Prootonjuhtivad fluoropolümeerid

Fluoropolümeer on polümeer, mis sisaldab fluoriaatomeid. Nende polümeeride omadusteks on ebatavaline inertsus lahustitele, hapetele ja alustele. Fluoropolümeerid avastas pooljuhuslikult dr. Roy J. Plunkett 1938. aastal. Töötades freooniga, polümeriseeris ta kogemata tetrafluoroetüleen, saades tulemusena polytetrafluoroetüleen (PTFE), mis on rohkem tuntud teflonina. Selgus, et see oli kõige libedam senituntud materjalidest ja praktiliselt kõigi kemikaalide suhtes inertne.

Nafion on DuPointi kaubamärk sulfoneeritud tetrafluoroetüleen polümeerile, mis on tefloni modifikatsioon. See oli esimene ionomeerideks kutsutava iooniliste omadustega sünteetiliste polümeeride pere liige. Nafioni iooniliste omaduste saamiseks viidi tefloni polümeeristruktuuri sulfoonhapet. Nafionist tehakse tavaliselt kütteelementide ionovahetusmembraane. Tuntuim neist on Proton Exchange (või Polymer Electrolyte) Membrane Fuel Cell. Seda võimaldab Nafion-membraani võime juhtida prootoneid, olles veele või elektronidele isolaatoriks.

Nafion kuulub tahkete superhappelist katalüsaatorite suurde klassi, milles ta eksponeerib tugevamaid happelisi omadusi kui 100% väävelhappel H_2SO_4 . Selle polümeeristruktuuris esinevad hüdrofoobsed ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) ja hüdrofiilsed ($-\text{SO}_3\text{H}$) piirkonnad ning selle superhappelised omadused tekivad tänu sellele, et perfluorosüsinikahel tõmbab elektroni sulfoonhappe juurest ära. Nafion on võimeline katalüseerima erinevaid reaktsioone nagu alküleerimine, disproportsioneerimine ja esterdamine.

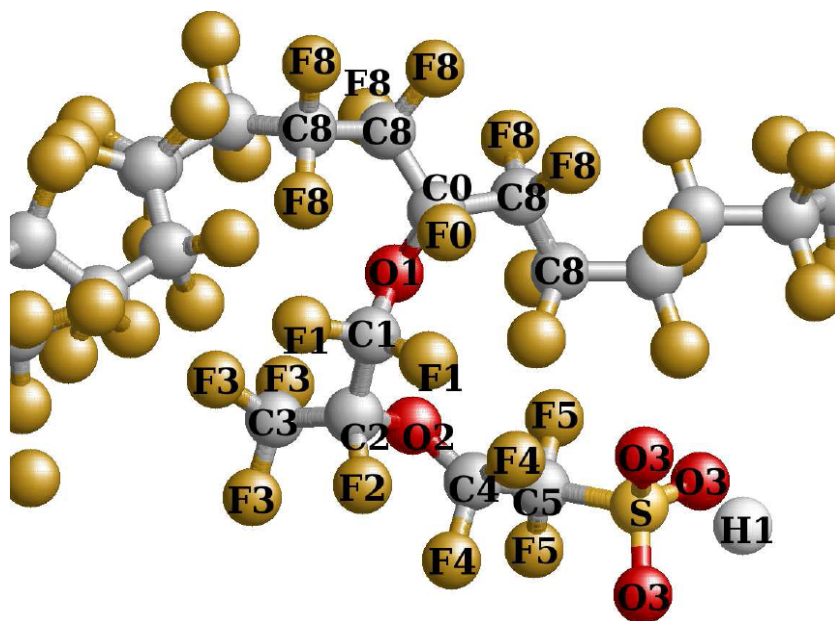
Fluoropolümeeride molekulaardünaamilised simulatsioonid

Molekulaardünaamilised simulatsioonide läbi tahetakse heita molekulaarsel tasemel lähem pilk nafioni dünaamikale ja lokaalsele struktuurile. Eesmärgiks on tundma õppida prootonjuhtivuse detaile ja selgitada välja mehhanismid, mis võiksid seda protsessi parandada.

Läbiviidud simulatsioonides [1] analüüsitaks vee klasterdumist, veeklastrite mõõtmeid ja topoloogiat vee erinevate kontsentratsioonide korral, samuti hüdrooniumi-ioonide ja veemolekulide dünaamika seoseid polümeeri pea ja kõrvalahelatega. Polümeerina kasutatakse Nafioni, Dow'd ja Aciplex'i, mille peamine erinevus seisneb kõrvalahelate pikkuses.

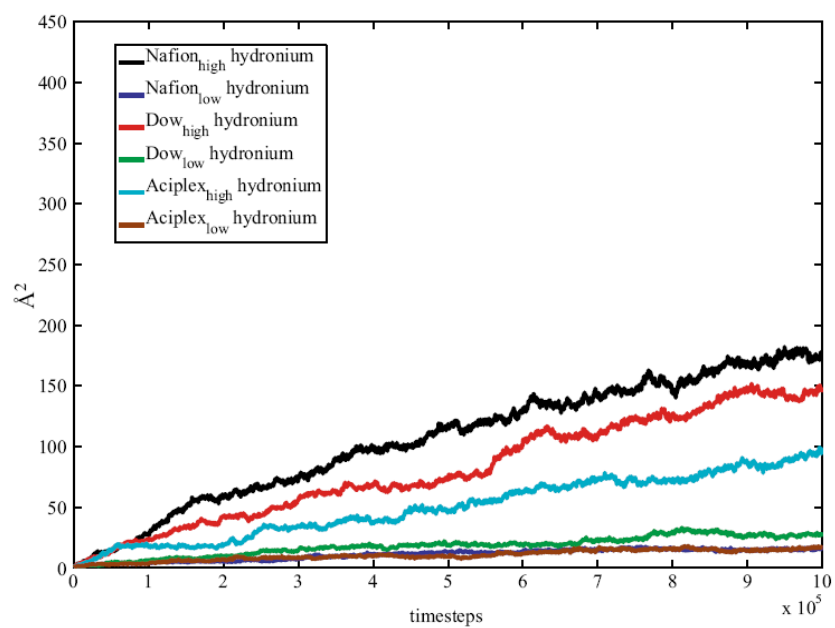
Simulatsioonides leitakse üldise trendina, et liikuvust suurendab kõrgem veekontsentratsioon, samuti osalevad kõrvalahelad aktiivselt $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ transportmehhanismis. Nafioni kõrvalahelate pikkus on kolme uuritud polümeeri seas keskmine ja selle kõrvalahelad osutuvad kõige liikuvamaks kõrgeimal uuritud veekontsentratsioonil. See annab alust hüpoteesile, et neis süsteemides võib leida optimaalse kõrvalahelate pikkuse. Samuti on viiteid sellele, et veekanalite võrgustik on kõige optimaalseim kõrgema veesisaldusega nafioni korral, mis võib seletada asjaolu, miks nafioni soodustab enim üldist hüdrooniumi/vee liikuvust.

[1] D. Brandell, J. Karo, A. Liivat, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics studies of the Nafion, Dow and Aciplex fuel-cell polymer membrane systems", *J. Mol. Mod.*, **13**, 2007, 1039-



Joonis: Lõik nafioni ahelast. Aatomid C8 ja F8 kuuluvad peaaahelasse, ülejäänud kõrvlahelasse.

Cx - süsinik; Ox - hapnik; Fx - fluor; S - väävel; Hx - prooton.



Joonis: H₂O ruutkesmise hälbe (MSD) graafikud nafionis, Dow-s ja Aciplex'is erinevate vee kontsentratsioonide korral.

Elektroaktiivsed polümeerid

Elektroaktiivsed polümeerid (EAP) on materjalid mis muudavad oma suurust ja kuju elektiväljas. Nende käitumine elektrilise stimulatiooni mõjul on mõnevõrra sarnane bioloogilistele lihastele ja võrreldav nende omadustega jõu, liikumisulatus ja kiiruse poolest. Seetõttu pakub nende materjalide kasutamine võimalikku alternatiivi elektromehhanilistele täituritele ja võimaldab ehitada bioloogiast inspireeritud seadmeid.

Ioonjuhtivusega polümeeri ja metallide komposiitidel (IPMC) kui EAP alamliigil on mitmeid olulisi eeliseid võrreldes mootoreid, hammasrattaide, ülekandeid jm. sisaldavate elektromehhaaniliste seadmetega. IPMC seadmed on mehaaniliselt lihtsamad, kergemad ja seetõttu on sobivad väikesemõõdulisi seadmete ehitamiseks. Lisaks on nad pehmed ja painduvad, teoreetiliselt lõpmatu suure arvu vabadusastmetega ja nende liikumine ei tekita müra. Samuti on neid raske avastada väikese metallisisalduse ja väga nõrga elektromagnetvälja tõttu. Mehhaanilisel painutamisel tekib metallpindade vahele elektriväli. See teeb võimalikuks IPMCde asutamise ka deformatsioonianduritena.

IPMC võib koosneda näiteks Nafionist ja ioonjuhtivast vedelikust. Veel põhinevad IPMC-d vajavad töötamiseks veekeskonda, kusjuures vool on põhjustatud vees lahustunud soolaioonidest nagu Na^+ ja K^+ . Ioonvedelikel põhinevad IPMC-d ei vaja töötamiseks veekeskonda. Ioonjuhtiva polümeerilehe pind on kaetud õhukese metallikihi, milleks on tavaliselt plaatina või kuld. Välise elektrivälja rakendamisel liiguvad kõik vabad katioonid polümeeri sees elektroodi poole, põhjustades polümeerilehe ühel küljel paisumise ja vastasküljel kokkutõmbumise, mille tulemusena leht kõverdub. Elektrivälja suuna muutmisel toimub protsess teises suunas.

IPMC-de arvutisimulatsioonid

IPMC-lehe liikumine on oma mehhanismilt suhteliselt keeruline protsess, mille simuleerimisel tuleb arvestada nii mehaaniliste, elektrostaatiliste ja massiülekande efektidega, samuti elektrokeemiliste efektidega mudeli edasiarendusel. Iseõnkuva IPMC-lehe ajast sõltuva paindumise uurimiseks loodud lõplike elementide mudel põhineb pideva mehhanika võrranditel, millele lisati IPMC-lehel oleva plaatinakihi elektrokeemilised reaktsioonid, mis viivad iseõnkliikumiseni. Iseeneselikud võnkumised on looduses tavaline nähtus, näiteks elektrokemeemilistes protsessides nagu orgaaniliste materjalide metallide oksüdeerumine. Teatud tingimustel võib selline süsteem hakata genereerima võnkumisi.

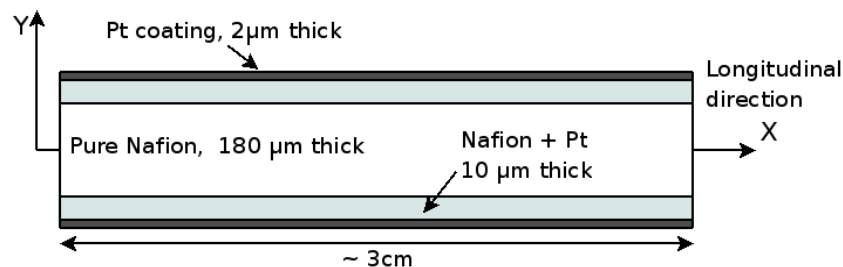
Nii eksperimendis kui ka simulatsioonide jaoks loodud mudelis [1] kasutati IPMC-lehes Nafion-117-t, mis oli kaetud õhukese plaatinakihi. Konsoolitaolise IPMC-lehe üks ots oli fikseeritud.

Mudel põhineb hästituntud või mõõdetavatel füüsikalistel suurustel. Katioonide migratsiooni ja difusiooni nafioni sees põhustab laengutasakaalutusest tulenev elektrivälja muutus. Katioonid liikumine omakorda on seotud pideva mehhaanika ja dünaamika võrranditega, moodustades nii tervikiku süsteemi IPMC-lehe paindumise kirjeldamiseks.

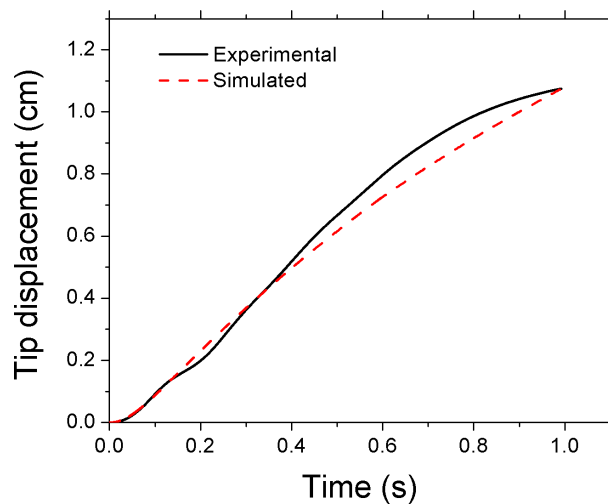
Lehe tipu liikumise ekperimentaalsete andmete ja simulatsiooni võrdlemine annab mõistliku kokkulangevuse, eriti tipu väiksematel painetel. Kokkulangevuse suurendamiseks suurematel painetel tuleks lisada võrrandid kirjeldamaks pingejaotuse sõltuvust pinnal sõltuvalt IPMC paindest. Samuti võimaldab täpsust suurendada IPMC-d ümbritseva keskkonna arvestamine.

Isevõnkumised tekivad, kui platinaga kaetud IPMC on kastetud sipelghappe lahusesse ja talle on rakendatud püsiv pinge või vool. Simulatsioonimudel võtab arvesse sipelghappe kontsentratsiooni muutusi elektroodi lähedal ja plaatina saastumist. See tekitab ostsilleeruva kaksikkihi potentsiaali, mida kasutatakse IPMC-muskli tipu ajast sõltuva nihke baasmudel. üldjoontes järgib simulatsioon katseandmeid. Siiski näitavad nihke katseandmed teravaid liigutusi teatud piirkondades, samal ajal kui simulatsioon annab samades piirkondades suhteliselt sujuvaid liigutusi.

[1] D. Pugal, H. Kasemägi, K.J. Kim, A. Punning, M. Kruusmaa, A. Aabloo, "Finite Element model of a Self-Oscillating IPMC", *Journal of Applied Physics*, **ilmumas**.



Joonis: Simulatsioonis kasutatud mudeli struktuur ja mõõtmed.



Joonis: Eksperimentaalne ja simuleeritud tipunihe. Simulatsioon on viidud läbi 2 V-l potentsiaalil. Kuigi suurema hälbe piirkonnas on märgata erinevust katse ja simulatsiooni vahel, annab mudel suhteliselt täpse tulemuse väiksemate hälvete piirkonnas.