## 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 (redutseerumine). Laadumisel toimuvad katoodil ja anoodil vastupidised reaktsioonid ning elektronid ja ioonid liiguvad vastupidistes suundades.

Elektroodid on tavaliselt paralleelsed plaadid ja seega on liitiumioonide transport oma olemuselt ühemõõtmeline. Ioonide aeglasest transpordist tingitud voolukadude minimeerimiseks on elektroodide paksus ja nende vahekaugus nii väike kui võimalik. See seab omad piirid aku jõudluse tõstmiseks, sest elektroodide paksuse vähendamine vähendab aku mahtuvust ja eluiga.

Liitiumioon-polümeerakus on elektrolüüdi ülesandeks kaasa aidata liitiumi transpordile anoodilt katoodile ja vastupidi. Kõige tavalisemaks elektrolüüdiks on näiteks söögisoola vesilahus, kuid akude arendamisel toimub pingleine töö selle nimel, et elektrolüüt oleks võimalikult tahke. Tahke polümeerelektrolüüt saadakse liitiumsoola (tüüpiliselt $LiPF_6$ või $LiBF_4$) ja ioonjuhtiva polümeeri (näiteks polüetüleenoksiidi (PEO)) segunemisel.

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 langukandjateks on polümeerelektroüüdis tavaliselt liitiumioonid, siis soovitakse süsteemis oleva vee sisaldus viia võimalikult väikeseks, sest liitiumi reageerimisel veega toimub reaktsioon, mille käigus eraldub suhtelislt 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 elektolüüdina 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.

## 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.

Füüsikalis-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 kontollida, 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 “arvutieksperimente”. 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 diferentsiaalvõrrandidte ligikaudseks lahendamiseks. Lahendid aproksimeeritakse kas nende diferentsiaalvõrrandite täieliku kaotamisega, mis on teatud liiki probleemide puhul võimalik või teisendatakse need osatuletistega diferentsiaalõrrandid 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 geomeetriliselt 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 vahemalt meetriteni või enam. Ajaskaalad ulatuvad mirosekunditest minutite ja tundideni, vahel isegi päevadeni.

Liitiumioon-polümeeraku materjalide modeleerimine

PEO-l põhinevatel polümeerelektrolüütidel on rahuldav ioonjuhtivus ( $10^{-4}$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. MD arvutisimulatsioonides otsitaksegi vastust küsimustele:

- kas ja kuidas suurendavad suurte anioonidega liitiumsoolad liitiumioonide liikuvust;
- kas ja kuidas vähendavad kristallilisust vedelad plastifikaatorid või keraamilised (nano)osakesed;
- kas ja kuidas mõjutavad kristallilisust ja liitiumiooni liikuvust PEO kõrvalahelad.

Polümeerelektrolüütide tahkeid faase on kaua aega käsitletud isolaatoritena. Viimaste aastate areng on seda tõekspidamist hakanud kõigutama, sest on saavutatud arvestatav ioonjuhtivus $LiXF_6 \cdot PEO_6$ (X = P, As või Sb) kompleksides. Kuigi neis materjalides on juhtivus suhteliselt madal, on see siiski kümme korda suurem kui analoogsetes amorfsetes süsteemides. $LiXF_6 \cdot PEO_6$-ühendid demostreerivad 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.

Siinkohal otsitakse MD arvutisimulatsioonidest vastust järgmistele küsimustele:

- kuidas toimub sellistes kristallilistes süsteemides ioonjuhtivus;
- kuidas on ioonjuhtivus seotud materjali struktuuriga, ja
- kuidas oleks võimalik ioonjuhtivust edaspidi parendada.

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 tetrafluoroetüleeni, saades tulemusena polytetrafluoroetüleeni (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 tetrafluoroetüleeni 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 ioonvahetusmembraane. 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 superhappeliste katalüsaatorite suurde klassi, milles ta eksponeerib tugevamaid happelisi omadusi kui 100% väävelhappel $H_2SO_4$. Selle polümeeristruktuuris esinevad hüdrofoobsed (-$CF_2$-$CF_2$-) ja hüdrofiilsed (-$SO_3H$) 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. Tahetakse tundma õppida prootonjuhtivuse detaile ja selgitada välja mehhanismid, mis võiksid seda protsessi parandada.

Vaatluse all on järgmised uurimisteemad ja -probleemid:

- nafioni kui küttelemendi elektrolüüdi reaalse ja usaldusväärse molekulaardünaamilise mudeli loomine;
- prootoni ”hüppamise”mehhanismi simuleerimine nafioniahela ja seda ümbritseva vee vahel;
- prootoni liikumise dünaamika veeklastrites;
- veeklastrite moodustumine, nende kuju ja dünaamika, vastasmõju polümeeriga;
- prootonite asendamine erinevate leelismetalli-ioonidega ($Na^+$, $K^+$, $Li^+$),
- nafioni kõrvalahelate tiheduse ja pikkuse efekt prootoni või leelismetalli-ioonide dünaamikale.

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, liikumisulatuse 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, hammasrattaid, 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 deformatsiooniandurite na.

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 põhinvead IPMC-d ei vaja töötamiseks veekeskkonda. Ioonjuhtiva polümeerilehe pind on kaetud õhukese metallikihiga, milleks on tavaliselt plaatina või kuld. Välise elektrivälja rakendamisel liiguvad kõik vabad katioonid polümeeri sees elektroodi poole, põhjustades polümeerilehe ühel küljel paisumise ja vastasküljel kokkutõmbe, mille tulemusena leht kõverdub. Elektrivälja suuna muutmisel toimub protsess teises suunas.

IPMC-de arvutisimulatsioonid

Lõplike elementide meetodil mõhinevaid arvutisimulatsioone kasutatakse järgmiste probleemide uurimiseks:

- elektoaktiivsetetest polümeeridest iooniliste aktuaatorite väheneva energiatarbe lätete leidmine;
- energiatarbe sõltuvus sisendsignaali kujust ja suurusest;
- ioonide ning joolu- ja pingejaotuste ruumiline ja ajaline dünaamika aktuaatori sees;
- mehaanilise deformatsiooni sõltuvus sisendsignaalist;
- iseseisvad võnkumised.