

## Endel Soolo doktoriõppe plaani eskiis

### ioon ja protonjuhtivate polümeerides toimuvate difusiooni protsesside ja juhtivuse uurimine arvutisimulatsioonide abil

#### Sissejuhatus teemasse

Polümeersed materjalid leiavad üha rohkem kasutust erinevates kaasaegsetes tehnoloogiates. See ~~on~~ ~~tõdekehtib~~ ka elektrokeemiliselt aktiivsete polümeeride kohta, mida kasutatakse portatiivsetes elektroonilistes seadmetes, elektrokroomsetes ekraanides; jne. ~~Selleks, et arendada t~~~~aluste~~ materjalide ~~edasi~~ ~~arendamiseks~~; on oluline teada, ~~kuidas sellised materjalid töötavad~~ fundamentaalsel tasemel nende tööprintsipi. Heaks näiteks on protonjuhtivad polümeerid, mis leiavad rakendust madalatemperatuursete kütuseelementide (*Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC) membraanimaterjalides, samutiioonjuhtivad polümeerid, ~~mis leiavad mida~~ rakendatakse elektroaktiivsetes polümeerides (*Electro Active Polymer*, EAP) ehk nn kunstlihase materjalidena, aga kaioonjuhtivad polümeersed elektrolüüdid, mida kasutatakse polümeer-ioon akudes. Need tehnoloogiad on paljulubavad, kuid samas eksisteerib palju vastamata küsimusi.

Üks edukatest kaasaegsetest kütuseelementidest kasutab polümeerset elektrolüüti, mida kutsutakse protonvahetusmembraaniks (*Proton Exchange Membrane*, PEM). See le põhiline komponent on uudne polümeerne membraanmaterjal (perfluorineeritud protonjuhtiv polümeer Nafion), mis on tõestanud ~~end kui~~ toimivat materjalina. ~~S~~eda kasutatakse PEMFC kütuseelementides koos vesinikkütusega.

DMFC tehnoloogia on nüüdseks jõudnud arengujärku, kus tema kommertskasutus portatiivse elektroonika energiaallikana tundub olevat võimalik. Samal ajal on peamine tehnoloogiline probleem ikka veel hea lahenduseta – efekt nimega metanooli *crossover* ehk metanooli kadu läbi membraani on kõrge<sup>1</sup>.

Elektroaktiivsed polümeerid (EAP) on materjalid, mis muudavad oma kuju välise stimuleerimise, näiteks elektrilise signaali peale. EAP omadused on suhteliselt sarnased bioloogilisele lihasele, arvestades jõu ja kiiruslike omadustega. Seetõttu on nead ahvatlevad materjalid valmistamiseks bioloogiast inspireeritud seadmeid-roboteid. EAPdel on mitmeid huvipakkuvaid omadusi võrreldes

traditsiooniliste elektromehaaniliste täituritega robootikas: ~~Nad on EAPd on~~ mehaaniliselt lihtsamad ja kergemad, ~~Neid on~~ lihtsamalt valmistatud miniatuursetes mõõtmetes, ~~nad on~~ pehmed, painduvad ja mis ~~on~~ olulisim, ~~nad on~~ vaiksed. EAPde abil tehtud aktuaatorid omavad oluliselt erinevaid omadusi võrreldes traditsiooniliste aktuaatoritega. EAPsid kasutavad aktuaatorid omavad ~~tunduvalt~~ rohkem vabadusastmeid ning siledaid välispindu. Veelgi rohkem, EAPsid saab kasutada samal ajal ka sensoritena. Aktuaatorid saavad omada hajusat sensorite võrku pinnal, mis on näiteks väga oluline turvaliste kunstjäsentehete korral. EAP aktuaatorite omadusteks on veel suuredeformatsiooni-võime, kõrge efektiivsus ja energiatihedus, kiire reaktsiooniaeg, hea kontrollitavus, impedantsi selektiivsus. Nad ületavad spektraalse reaktsioonivõime, aga ka madala tiheduse ning elastsuse poolst siiani populaarseid *Shape Memory Alloy* aktuaatoreid, ~~aga ka madala tiheduse ning elastuse poolst~~. Selleks, et parendada EAP polümeeride omadusi, on vaja leida paremaid ioonjuhte töstmaks EAPde aktuaatori ja sensori omaduste kvaliteeti.<sup>2</sup>

Ioonpolümeerne metallkomposiit (IPMC) on EAP, mis üldiselt sisaldab Nafioni-~~sarnaseid~~ polümeere ja selle kaudu on olemas tihe side DMFC membraani materjalidega. IPMCdes asendatakse prootonid metalli-ioonidega ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

Uute membraanimaterjalide loomine on polümeerikeemikute üks prioriteetsemaid uurimisvaldkondidesmärki. Tundub, et selliste keeruliste ja osalt vastuoluliste omadustega materjal ei saa olla homogeenne. Seetõttu otsitakse erinevaid komposiitmaterjale. Näiteks lisatakse polümeeri ~~submikro~~-pallaadiumi submikron-osakesi, mis on juhtivad prootonitele, aga läbitungimatud veele ja metanoolile.

Selliste keeruliste süsteemide uurimisel onsaavad arvutisimulatsioonidel olla oluline roll toetavaks teoreetiliseks meetodina. Molekulaardünaamilised simulatsioonid (MD) võimaldavad arvutada lokaalset dünaamikat, enese- ja defektidiffusiooni-koefitsiente ja kollektiivset dünaamikat nagu juhtivus. Sellist lähenemist on ~~üritatud~~ kasutat~~akseda~~ erinevate uurimisgruppide poolt. Järgnevad tööd on olulised antud kontekstis.

On kasutatud ka klassikalise ja kvantmehaanilise dünaamika kombinatsiooni, kus kvantmehaaniliselt modelleeritakse vaid prootonhüpet<sup>3</sup>. Walbran ja Kornyshev<sup>4</sup> modifitseerisid olemasolevat valentsideme mudelit, saavutamaks lokaalset protoni-~~ülekanne~~ kirjeldust. See võimaldab simulatsioone ka kontsentreeritud keskkondades. Baseerudes sellel mudelil, publitseeriti hiljuti<sup>5</sup>

põhjalik Nafioni ja vee süsteemi mudel. Üks suur probleem on ka see, et publitseeritud jõuväli ei anna realistlikke tulemusi, kui konstrueerida oluliselt keerulisemaid süsteeme<sup>6</sup>. Teine lähenemine, mida kasutatakse klassikalise molekulaardünaamika ja kvantmehaanika heade omaduste kombineerimiseks, on nn. reaxFF tüüpi jõuväljad, mis võimaldavad klassikalises molekulaardünaamikas aatomite fikseeritud omaduste dünaamilist muutumist<sup>7</sup>. Meie praegune kogemus polümeerse materjalide jaoks näitab, et jõuvälja parameetrid omavad üliolulist mõju mobiilsusega seotud parameetritele<sup>8</sup>. Samuti polümeeri-maatriksi ja polümeeri modifikatsioonid võivad oluliselt muuta meie arusaamu juhtivusmehhanismidest<sup>9</sup>

## Põhieesmärgid ja uurimishüpoteesid

Meie eesmärgid on:

- Uurida arvutisimulatsioonide abilioonjuhtivate ja prootonjuhtivate polümeeride juhtivuse mehhanisme ja omadusi DMFC ja IMPC materjalides.
- Arendada ja rakendada täpsemaid simulatsiooni mudeleid.
- Uurida erinevate materjali modifikatsioonide mõju tõstmaksioonjuhtivust, prootonjuhtivust, jne.

Meie põhilised tegevused antud projekti raames oleks:

- MD simulatsioonid DMFC ja IPMC materjalidega.
  - Täiustada jõuvälja, nii et see võimaldaks simuleerida ionide diffusiooni.
  - Arendada ja realiseerida prootonjuhtivuse mudel, mis sobib suuremahulisteks MD simulatsioonideks.
  - Polümeeride lokaalse struktuuri modelleerimine, ka koos välise elektriväljaga.
  - Ioonide dünaamika uurimine; nii tasakaalulises olekus; kui ka koos välise elektriväljaga.
  - Temperatuuri ja rõhusõltuvuse uurimine; erinevate juhtivusmehhanismide korral.
  - Polümeeri modifitseerimine ja näiteks nanoosakeste lisamisega; ning nendest tingitud dünaamiliste parameetrite muutuste uurimine.

- <sup>1</sup> Larminie and Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", Wiley, Chichester, 2003.
- <sup>2</sup> Y. Bar-Cohen (ed.), "Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles. Reality, Potential and Challenges", SPIE, Washington, 2001.
- <sup>3</sup> Zahn, D.; Brickmann, J. Chem. Phys. Lett. 2000, 331, 224.
- <sup>4</sup> Walbran, S.; Kornyshev, A. A. J. Chem. Phys. 2001, 114, 10039.
- <sup>5</sup> S. S. Jang; V. Molinero; T. Cagin; W. A. Goddard III J. Phys.Chem. B. 2004, 108,3149 – 3157.
- <sup>6</sup> Soolo, Endel; Karo, Jaanus; Kasemagi, Heiki; Kruusmaa, Maarja; Aabloo, Alvo (2006). Smart Structures and Materials 2006: Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering), 61682A.
- <sup>7</sup> A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant and W.A. Goddard (2001) ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9396-9409.
- <sup>8</sup> Anti Liivat, Alvo Aabloo, Josh Thomas, Journal of Computational Chemistry, 26, 7, 716-724 (2005).
- <sup>9</sup> Brandell D, Liivat A, Aabloo A, Thomas JO, Chemistry of Materials, 17 (2005) 3673.