

## Суперкомпьютерное моделирование транспортных и энергетических процессов в нанокompозитных материалах на основе углерода и кремния\*

В.М. Волохов<sup>1</sup>, Д.А. Варламов<sup>1,2</sup>, Т.С. Зюбина<sup>1</sup>, А.С. Зюбин<sup>1</sup>, А.В. Волохов<sup>1</sup>,  
Г.А. Покатович<sup>1</sup>

Институт проблем химической физики РАН<sup>1</sup>, Институт экспериментальной минералогии РАН<sup>2</sup>

На вычислительных ресурсах ИПХФ РАН и суперкомпьютерах «Ломоносов» СКЦ МГУ и МВС-100 МСЦ РАН проведено компьютерное квантово-химическое моделирование новых наноструктурированных композитов на основе углерода и кремния (в качестве электродов Li-ионных аккумуляторов) и транспортных, структурных и энергетических процессов, происходящих в Li-ионных источниках тока в ходе циклов зарядки-разрядки, а также характеристик этих процессов. Сделаны анализ вычислительной сложности построения моделей разной размерности, эффективности распараллеливания, а также применения различных способов компьютерного моделирования.

*Ключевые слова:* суперкомпьютерное квантово-химическое моделирование, нанокompозиты, углерод, кремний, литий, VASP, CPMD, литий-ионные аккумуляторы

### 1. Введение

Суть работы в рамках проекта «Компьютерное моделирование абсорбционных и транспортных свойств твердых электролитов и наноструктурированных электродов на основе углерода и кремния в Li-ионных аккумуляторах и батареях» состоит в суперкомпьютерном квантово-химическом и молекулярно-динамическом моделировании новых нанокompозитных материалов на основе кремния и углерода, а также транспортных, структурных и энергетических процессов, происходящих в них. Смоделированные нанокompозиты должны послужить основой для создания новых типов электрохимических экологически безопасных литий-ионных источников тока (ЛИИ). Эти устройства будут обладать способностью работать в условиях низких и средних температур, обеспечивать существенно более высокие значения удельной энергии, иметь улучшенные эксплуатационно-стоимостные характеристики. Создание подобных источников является актуальной научной и инженерной задачей и необходимо для развития целого ряда областей техники, в первую очередь, для обеспечения электропитания различного рода мобильных устройств управления и связи и создания эффективного электротранспорта.

На сегодняшний день наиболее перспективными и распространенными типами аккумуляторов и батарей являются литий-ионные источники тока, основанные на переносе через среду жидкого или твердого электролита ионов лития с катода на анод (и обратно – при перезарядке). Основными критериями эффективности подобных источников тока являются их энергоемкость, количество циклов зарядки-разрядки, устойчивость к внешним условиям (прежде всего, температурам), экологичность утилизации и стоимость (в том числе себестоимость материалов для основных компонентов).

Синтез новых нанокompозитных материалов, изучение их свойств и прогнозируемое применение возможно только при условии детального компьютерного моделирования на молеку-

---

\* Исследовательские работы проводятся при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению о предоставлении субсидии от 28 ноября 2014 г. № 14.607.21.0102 по теме: «Компьютерное моделирование абсорбционных и транспортных свойств твердых электролитов и наноструктурированных электродов на основе углерода и кремния в Li-ионных аккумуляторах и батареях», в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». Уникальный идентификатор проекта RFMEFI60714X0102

лярном уровне различных кристаллических и композитных структур, элементарных процессов и различных механизмов химических реакций и транспортных процессов в них. Экспериментальные исследования различных факторов, оказывающих принципиальное влияние на решение перечисленных выше проблем, весьма сложны, дороги, не всегда возможны и в большинстве случаев не дают однозначных ответов на следующие вопросы: механизмы проходящих физико-химических процессов; причины их различий в зависимости от состава системы и условий; варианты течения реакций и т.п. Экспериментальное (аналоговое) моделирование влияния различных факторов на свойства композитных систем – компонентов Li-ионных источников тока и процессов, проходящих в них, ставит трудоемкие и затратные задачи, которые либо наблюдают брутто-эффект, либо фрагментарно решаются в лабораторных экспериментах (с косвенным получением информации о механизмах и структурах), либо вообще не имеют достоверного аналитического описания. Поэтому в условиях недостатка корректных лабораторных данных существенную помощь в определении характеристик процессов и оценки влияния отдельных факторов на свойства изучаемой системы способны оказать современные численные методы квантово-химического и молекулярно-динамического моделирования с высокой степенью детализации. Эти методы позволяют получить новые теоретические данные о строении и свойствах наноструктурированных катодно-анодных систем и ионпроводящих твердых электролитов и впоследствии разрабатывать новые высокоэффективные материалы для различных электрохимических устройств.

Для выполнения поставленной цели авторы проводят детальное квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование различных наносистем на основе углерода и кремния, как в кластерном приближении, так и с периодическими граничными условиями с базисом проектированных плоских волн (PAW) с использованием прикладных пакетов VASP, CPMD, Gaussian на ряде высокопроизводительных ресурсов. В качестве объектов компьютерного моделирования рассматриваются композиты на основе углерода и кремния, способные адсорбировать литий в большом количестве без разрушений и являющиеся перспективными материалами для литий-ионных аккумуляторов (наночастицы, нанотрубки, нанопроволоки и кристаллические поверхности). Моделирование проводится в том числе с использованием создаваемого авторами вычислительного комплекса, основанного на применении новейших прикладных пакетов в области квантовой химии и молекулярной динамики, «гибридных» вычислительных технологий, веб-сервисов, хранилищ данных, средств визуализации результатов и т.п. Использование высокопроизводительных ресурсов (суперкомпьютеров, проблемно-ориентированных кластеров и гибридных установок) позволяет в значительной степени повысить детализацию и качество создаваемых моделей нанообъектов и процессов, их сопровождающих, а также провести решение задач, ранее недоступных из-за вычислительной сложности.

В процессе выполнения работ по данной тематике выполнено более 2000 вычислительных экспериментов длительностью от нескольких часов до нескольких месяцев на разнородных вычислительных ресурсах (суперкомпьютерные кластеры и высокопроизводительные гибридные установки ИПХФ РАН, СК «Ломоносов» СКЦ МГУ, МВС-100 МСЦ РАН). На основании проведенных вычислений авторами ранее [1,2] были построены компьютерные модели различных типов рыхлых нанокompозитных материалов на основе углерода и кремния, включая:

- 1) агрегаты чистого кремния различной морфологии (кластеры типа «снежный ком», «core/shell» и др. размером до 3 нм) с числом атомов кремния от 2 до 350;
- 2) кремниевые кластеры с ядром из карбида кремния (в форме стержней) диаметром от 1.2 до 2.8 нм и нановолокна типа  $Si_nC_m$  для  $n/m=1\div 3$ ;
- 3) углеродные нанотрубки УНТ размерностью (6,6) и диаметром 0.8 нм, окруженные слоем кремниевых кластеров различной размерности;
- 4) нанопроволоки из кремния и со стержнем на основе карбида кремния и кремниевой оболочкой.
- 5) бесконечные углеродные нановолокна, покрытые нанокластерами кремния.

В настоящей работе рассматриваются результаты квантово-химического моделирования различных процессов, происходящих в ходе циклов зарядки-разрядки ЛИА (т.е. процессов литирования и делитирования нанокompозитов, составленных из вышеописанных наноструктур), а также большинства характеристик этих процессов, включая:

- 1) моделирование транспорта и последовательного внедрения атомов лития в наноструктуры различных типов и разной размерности на основе кремния и углерода;
- 2) выяснение структурных и энергетических изменений в процессе поглощения атомов лития и определение путей и барьеров миграции атомов лития при насыщении наночастицы;
- 3) моделирование процессов агрегации «исходных» и литированных наночастиц и формирование мезоструктур на их основе;
- 4) моделирование последовательного выведения атомов лития из литированных наночастиц, определение структурных и энергетических изменений в этом процессе и устойчивости наночастиц к разрушению или деградации при делитировании.

При заряде Li-ионного аккумулятора происходят следующие реакции:



При разряде происходят обратные реакции. Поэтому процессы литирования (насыщения литием) и делитирования (возврат лития в электролит и на катод), моделированию которых посвящена данная работа, являются во многом основополагающими.

Наиболее актуальным сейчас является увеличение емкости отрицательного электрода по отношению к ионам лития. В большинстве случаев материалом для отрицательных электродов в Li-ионных батареях является графит или графитоподобные углеродные структуры, которые формируют интеркалированную Li-C систему. Так как емкость такой системы невелика (обычно не более одного иона лития на 6 атомов углерода  $\text{LiC}_6$ , что дает емкость по заряду  $\sim 0.37$  А·ч/г), продолжается поиск качественно новых анодных материалов с высокой емкостью по литию. В качестве наиболее многообещающего анодного кандидата зарекомендовал себя кремний. Кристаллический Si имеет теоретическую емкость по обратимому поглощению лития и энергетическим характеристикам, теоретически превосходящую таковую для углерода более чем в 10 раз (0.3-0.8 А·ч/г для углерода в составе  $\text{LiC}_6$  против 4-9 А·ч/г для кремния в составе  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  и  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ). Однако это преимущество не удается полностью реализовать вследствие глубоких структурных изменений используемых модификаций кремния (в процессе литирования происходит резкое изменение объема кремния, приводящее к разрушению анода). Поэтому в качестве первоочередной задачи моделирования данного этапа стало моделирование поведения лития на поверхности и в объеме содержащего пустоты аморфного наноструктурированного кремниевого анода (структуры типа «снежный ком» и «ядро-оболочка») для выяснения возможности включения его в состав анодной части литиевого источника тока.

Ранее подобное компьютерное моделирование ограничивалось катастрофической недостаточностью вычислительных ресурсов, поскольку даже в упрощенном виде время расчета поведения небольших атомных кластеров типа  $\text{Si}_{7-126}$  определялось месяцами, а моделирование сложных систем  $\text{Si}_n\text{C}_m\text{Li}_j$  в целом (с размерностью до тысяч атомов) оценивается ориентировочно до  $n \cdot 10^6$  процессоро-часов в год. Поэтому только в последнее время подобное моделирование стало целесообразным с использованием суперкомпьютерных установок (тера- и петафлопсной мощности), проблемно-ориентированных «гибридных» установок и грид-полигонов на основе высокопроизводительных ресурсов.

Таким образом, основной целью проводимых в настоящее время авторами работ является детальное моделирование нанокompозитных материалов, процессов и реакций, происходящих в Li-ионных источниках тока, а также компонентов и твердых электролитов на их основе. Используются новейшие квантово-химические и молекулярно-динамические подходы и основанное на них программное обеспечение суперкомпьютеров. Результатом моделирования станет в дальнейшем понимание комплекса процессов, происходящих в источниках тока, установление влияния различных факторов на свойства изучаемых материалов, а также накопление теоретических знаний о процессах в этих объектах, что позволит сформировать рекомендации по созданию высокоэффективных, долговечных и экономически целесообразных энергопитающих устройств.

## 2. Методы моделирования

В настоящее время проводится моделирование потенциальных кандидатов среди нанокompозитных материалов на основе кремния и углерода, а также основных механизмов процессов, происходящих в Li-ионных источниках тока при переносе ионов лития в твердых электролитах и взаимодействии лития с различными вариантами поверхностей анода. Моделирование проводится методами квантово-химического компьютерного моделирования на ВЦ ИПХФ РАН, а затем на суперкомпьютерной установке СКЦ МГУ «Ломоносов» [3] с применением прикладных программных пакетов (ППП) VASP (Vienna Ab initio Simulation Package, <https://www.vasp.at>), CPMD (<http://www.cpmc.org>) и Gaussian (<http://www.gaussian.com> – см. ниже) при расчете комплексных наноструктур, а также динамики их поведения в зависимости от времени и температуры.

ППП VASP давно используется авторами для моделирования материалов и компонентов сложных электрохимических объектов [4,5]. Он предназначен для моделирования различных процессов в объеме и на поверхности твердых тел (прежде всего катализа и ионной проводимости) в рамках неэмпирических подходов, основанных на применении функционалов плотности с использованием периодических граничных условий с базисами на плоских волнах. ППП VASP позволяет проводить оптимизацию структуры и выполнять моделирование в рамках молекулярной динамики. В программе VASP используется эффективная схема диагонализации матриц и эффективная схема смешивания электронной плотности Pulay/Broyden, а также значительно улучшены процедуры сходимости процессов ССП (самосогласованного поля) и оптимизации, что существенно повышает эффективность расчетов. Пакет обеспечивает хорошую точность описания структурных и энергетических характеристик систем, включающих до нескольких сотен атомов.

Для моделирования строения и свойств металлических частиц наиболее удачными являются функционалы, настроенные на передачу поведения обменно-корреляционного потенциала электронного газа. Одним из таких функционалов является PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof), который для диэлектриков и полупроводников работает примерно с той же точностью, что и B3LYP (трехпараметрический функционал Becke – Lee – Yang – Parr), а для металлов дает существенно меньшие погрешности (для металлов отклонения от эксперимента с использованием PBE не превышают 5-15%, а для B3LYP могут достигать 45%), к тому же PBE лучше настроен на передачу поведения обменно-корреляционного потенциала электронного газа, что важно для источников тока. При моделировании был использован базис «hard» проектированных присоединенных волн (projector-augmented wave, PAW), в котором используются псевдопотенциалы с включением проекционных операторов на остовные состояния, что имитирует ортогональность валентных состояний к остовным. Этот подход эквивалентен по точности расчетам с использованием линейризованных присоединенных плоских волн с полноэлектронным потенциалом (FLAPW – full-potential linearized augmented-planewave method). Предел по энергии ( $E_c$ ), определяющий полноту базисного набора, выбирался равным 400 эВ. Поскольку металлические кластеры обычно имеют набор близких по энергии состояний разной мультиплетности, моделирование выполнялось с усреднением по таким состояниям.

При моделировании кластеров  $Si_n$  для  $n=2\div 350$  проводилась полная оптимизация геометрических и энергетических параметров рассматриваемых молекул в рамках заданного базиса и метода расчета.

Для сравнения и оценки точности было выполнено также моделирование некоторых нанообъектов на уровне DFT/B3LYP с помощью программного комплекса Gaussian. Сравнение различных уровней расчета показало, что расчетные значения, используемые в программных комплексах VASP и Gaussian, для средних энергий связи и расстояний в идентичных объектах дают согласующиеся результаты с точностью до 0.02–0.04 эВ и 0.005–0.01 Å соответственно. Следует заметить, что отличия результатов расчетов на уровнях B3LYP/6-31G(d,p), PBE/6-31G(d,p) и PBE/PAW не превышают 0-2% в расстояниях и 1-13% – в энергиях. Выбранный уровень расчета обеспечивает следующую точность расчета: рассчитанные значения параметров решетки кристаллического Si равны  $a=b=c=5.48$  Å (эксперимент: 5.43 Å), расстояние Si-Si=2.37 Å (эксперимент: 2.34 Å), энергия кристаллообразования равна 4.44 эВ (эксперимент: 4.52 эВ).

Для моделирования транспортных процессов в рамках неэмпирической молекулярной динамики с периодическими граничными условиями были использованы два подхода – CPMD (приближение Кара-Паринелло), в котором рассчитанная для стартовой конфигурации волновая функция аппроксимируется набором классически движущихся частиц малой массы, и более точное, но и более медленное приближение MD-VASP (MD/PBE/PAW), где используются те же алгоритмы, что и при обычной оптимизации структур, но с более грубыми критериями точности расчета. Как правило, применение MD-VASP позволяет проводить моделирование существенно быстрее, чем в рамках CPMD. Для достижения аналогичной детальности глубины проникновения в рамках MD-VASP требовалось примерно в 6-8 раз меньше шагов вычислений.

### 3. Вычислительная сложность и эффективность вычислений

Коротко охарактеризуем вычислительную сложность и эффективность использования вычислительных ресурсов в процессе квантово-химического моделирования изученных структур. На кластере ИПХФ (176 двухпроцессорных узлов HP ProLiant – всего 1472 ядра на основе 4- и 6-ядерных процессоров Intel Xeon 5450 и 5670 частотой 3 ГГц, с оперативной памятью 8 и 12 Гбайт на узел; коммуникационная сеть Infiniband DDR, транспортная и управляющая сети – Gigabit Ethernet; жесткие диски – не менее 36 Гбайт на узел), а также суперкомпьютерных установках «Ломоносов» СКЦ МГУ при проведении расчетов были использованы различные пулы процессоров (от 8 до 64 CPU) с обязательным наличием локальных дисков и объемом RAM не менее 2 Гбайт на ядро. Достаточное эффективное ускорение пакета VASP для данного типа задач наблюдалось до 40 CPU (аналогично ранее проводимым авторами расчетам по моделированию катализаторов топливных элементов [6-7]). Дальнейший рост эффективности распараллеливания задачи лимитируется (и даже снижается) скоростью обмена данными между узлами ввиду значительного роста объема пересылаемых данных. Таким образом, увеличение количества CPU сверх 40 пока лишено смысла (по крайней мере, для данного варианта постановки задач). Среднее эффективное время расчета кластеров  $L_jSi_n$  ( $n=2\div 350$ ) и нановолокон  $L_jC_nSi_m$  возрастало с увеличением размерности кремний-углеродного фрагмента до 4 суток (78 часов на основе 4-ядерных процессоров Intel Xeon 5450 с частотой 3 ГГц) и более (с учетом усложнения структуры), время расчета литированных крупных мезоструктур кремния и агрегатов, армированных нанотрубками или нанопроволоками, увеличивается до десятков суток. Наиболее критичным параметром расчетов является объем памяти на ядро, при этом наблюдается эффект убыстрения расчетов при снижении количества выделяемых ядер при увеличении RAM на ядро. Следует отметить, что, к сожалению, на момент написания данной статьи в ППП VASP поддержка «гибридных» моделей вычислений осуществляется только на уровне бета-тестирования и не входит в распространяемый вариант пакета, поэтому использование GPU-акселераторов пока неэффективно. Эта возможность реализована в версии VASP 5.4.1 (версия от 5 февраля 2016), причем именно для DFT расчетов, и будет исследована авторами в ближайшее время.

## 4. Результаты моделирования

### 4.1 Моделирование транспорта и процессов последовательного внедрения атомов лития в наноструктуры различных типов на основе Si и C

Была выполнена оптимизация геометрических параметров различных вариантов литирования (Li/Si от 1:1 до 3:1) наностержней и нанопроволок из карбида кремния, покрытых слоем кремния. Фрагмент поверхности таких нанопроволок моделировался с помощью повторяющегося фрагмента, транслированного в двух направлениях, состоящего из четырех слоев карбида кремния, четырех слоев кремния и от четырех до 12-ти слоев лития ( $Si_{64}C_{56}N_8/Si_{48}/Li_{48\div 144}$ ). Далее с применением молекулярной динамики были смоделированы процессы транспорта лития по поверхности и в объеме (рис. 1). На основе ряда смоделированных структур установлено, что внедрение лития в кремний энергетически более выгодно, чем формирование слоя металла на его поверхности, но по мере увеличения концентрации лития энергетическая разница сни-

жается, т.е. внедрение становится все менее энергетически выгодным, а сетка из атомов кремния разбивается на все более мелкие фрагменты.

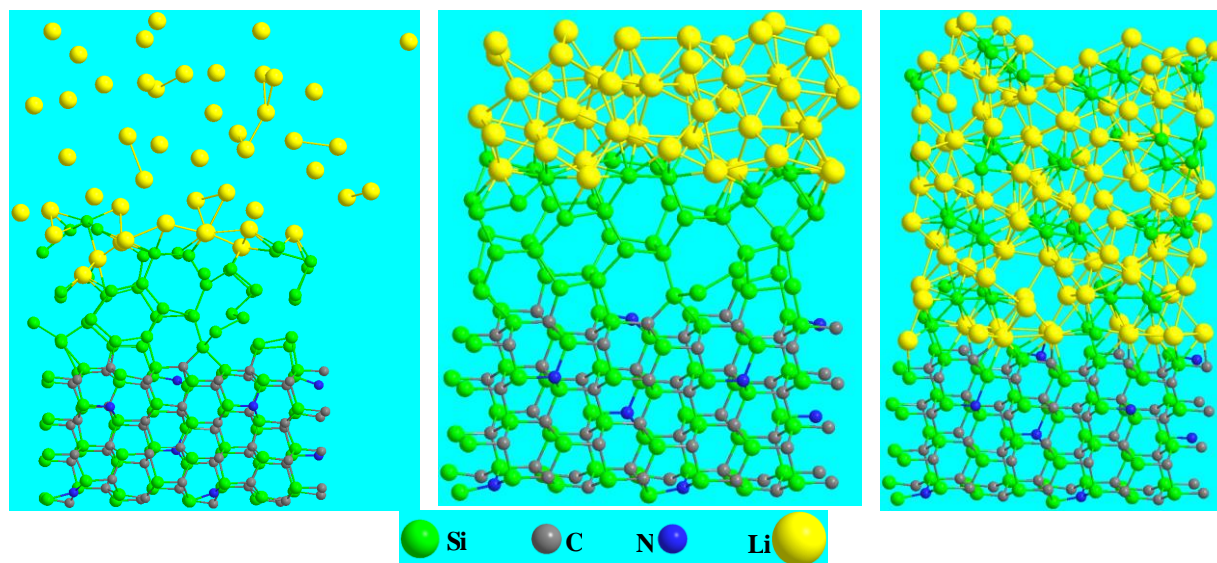


Рис. 1 Компьютерное моделирование формирования литированных структур в  $\text{Si}_{64}\text{C}_{56}\text{N}_8/\text{Si}_{48}/\text{Li}_{48}$

#### 4.2 Выяснение структурных и энергетических изменений в процессе поглощения атомов лития нанокластерами.

Проведенные расчеты показывают, что как при  $0^\circ\text{K}$  (в методе PBE/PAW), так и с учетом температуры (при  $300^\circ\text{K}$  в методе MD/PBE/PAW), взаимодействие 20 атомов лития с нанокластером  $\text{Si}_{21}$  (который построен из трех более мелких фрагментов  $\text{Si}_7^* \text{Si}_7^* \text{Si}_7$ ) происходит безбарьерно.

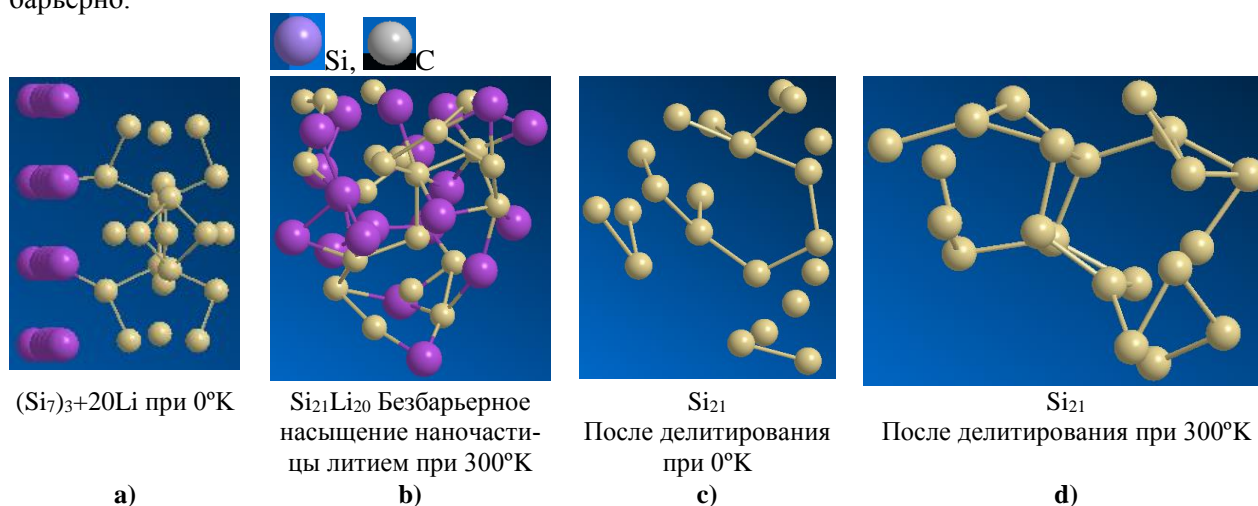


Рис. 2 Структурные изменения агрегата кремния в процессах литирования/делитирования

В результате взаимодействия получаются структуры, показанные на рис. 2 а, б. После делитирования кремниевый кластер представляет собой рыхлый каркас (Рис. 2 с), который при температуре  $\sim 300^\circ\text{K}$  преобразуется в новый изомер  $\text{Si}_{21}$ , составленный из кластеров  $\text{Si}_7^* \text{Si}_{10}^* \text{Si}_4$  (Рис. 2 d). Однако это не значит, что при последующих циклах литирования-делитирования, структура кремниевого кластера не будет разбиваться на еще более мелкие фрагменты.

Если удерживать нанокластеры каркасом типа нановолокон, то получается картина, показанная на рис. 3. Углеродные нити удерживают нанокластеры, но между ними имеются свободные полости (рис. 3 а). При первом литировании эти полости занимают атомы лития. При взаимодействии атомов лития с нанокластерами кремния, часть электронной плотности переносит-

ся с атомов лития на кластеры и далее на углеродные нити, возникают ионы лития, которые располагаются вдоль отрицательно заряженных углеродных нитей (рис. 3 б). При этом структура меняется и после делитирования остается новый изомер, показанный на рис. 3 с).

Такая структура каркаса сохраняется недолго. После 2-3 литирований (т.е. начиная с 4-5 цикла) атомы лития меняют структуру кремний-углеродного каркаса так, что образуются удобные для лития каналы. Далее на протяжении смоделированного нами интервала с 4 до 10 циклов литирования-делитирования структура кремний-углеродного каркаса не меняется (рис. 3 d, e, f), а литий занимает пустоты вблизи нанокластеров кремния.

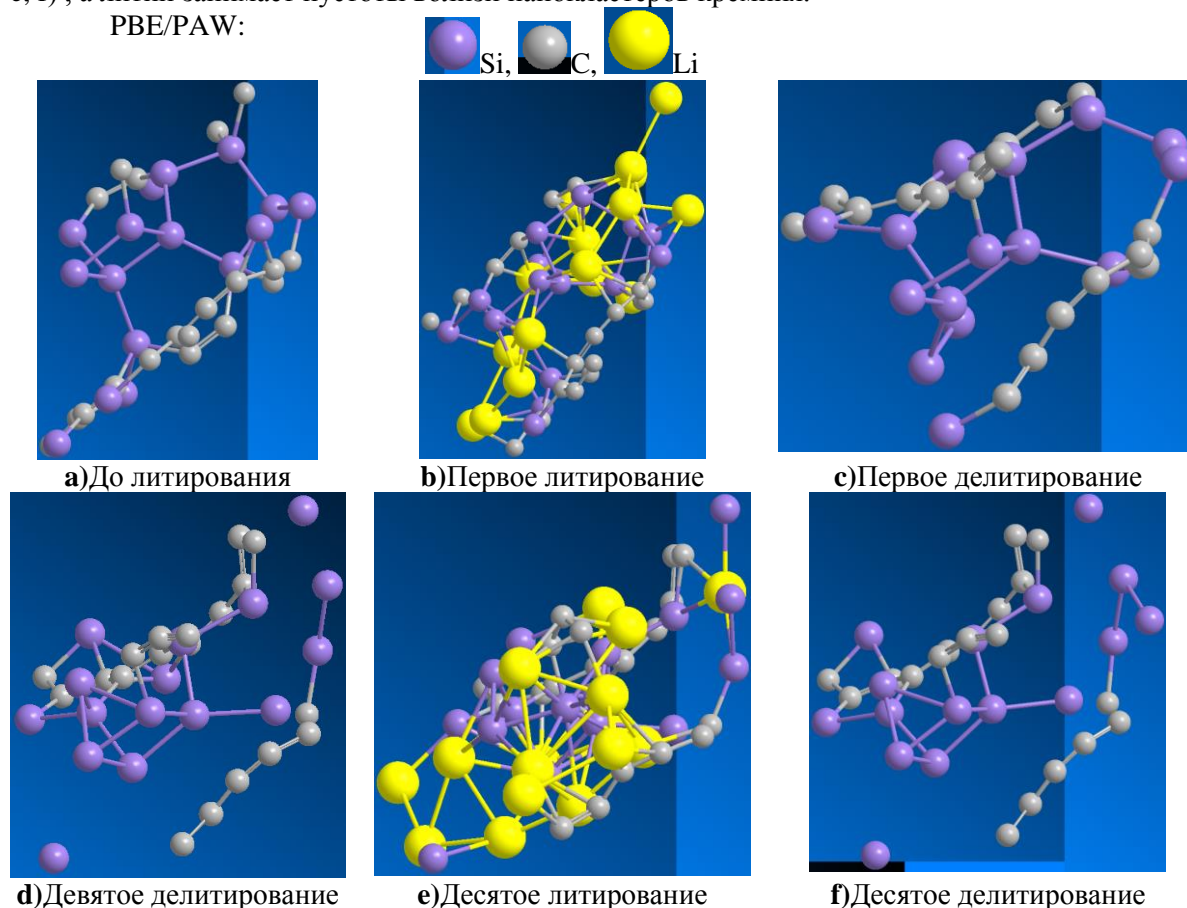


Рис. 3 Моделирование процессов литирования/делитирования агрегатов кремния

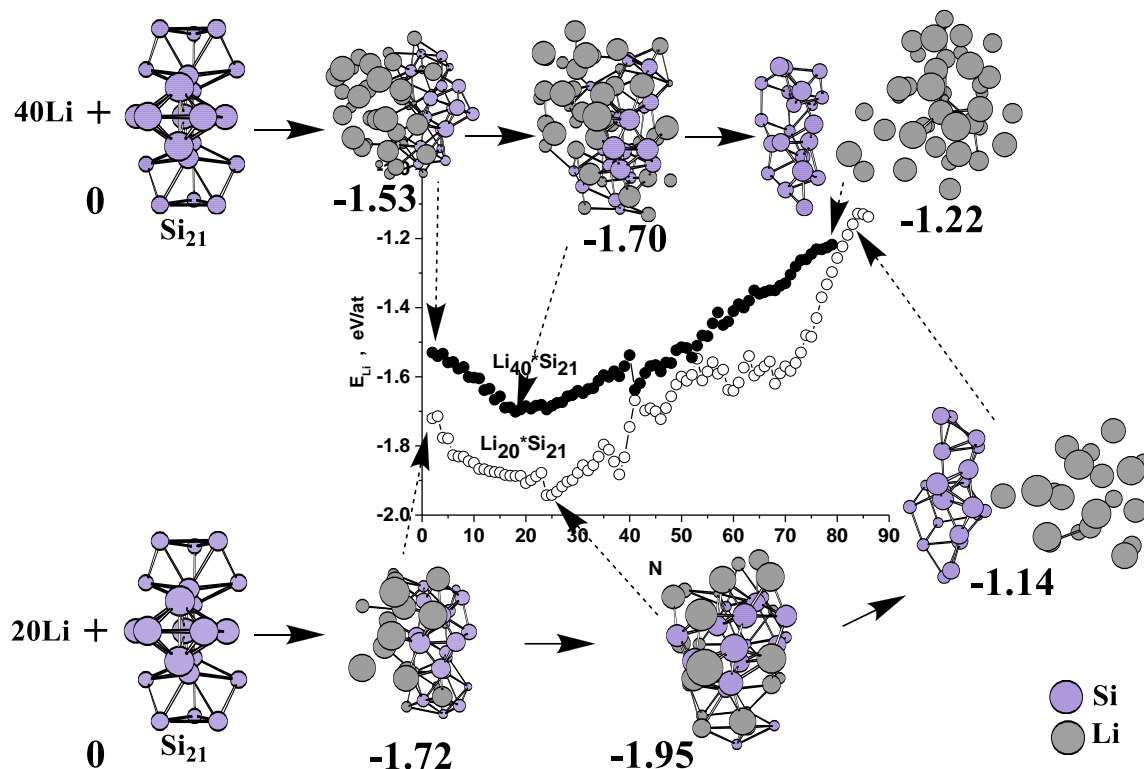
На основании результатов моделирования можно сказать, что внедрение лития в нанокластеры кремния происходит безбарьерно. Вызванные литированием-делитированием структурные и энергетические изменения в процессе поглощения атомов лития приводят к образованию новых более мелких кластеров кремния. Наиболее благоприятные пути и барьеры миграции образуются в процессе насыщения наночастицы после нескольких циклов литирования-делитирования.

#### 4.2 Компьютерное моделирование последовательного выведения атомов лития из литированных наночастиц. Определение структурных и энергетических изменений

Ключевым элементом дизайна наноструктур является наличие наночастиц на поверхности и свободного объема вокруг наноструктур, чтобы они могли расширяться без нарушения основной структуры. Кинетика диффузии Li является вопросом первостепенной важности в механическом разрушении Si-C электродов, а диффузия Li является ключевым параметром в определении того, как быстро батарея может быть циклируема (заряжена). Для мощных приложений ЛИА, таких как электрические приборы, требуется быстрая передача ионов лития в материалах электродов и через электролит, а также через интерфейсы между ними. Квантово-

химические методы, основанные на теории функционала плотности (DFT) обеспечивают описание на атомарном уровне механизмов диффузии в твердых телах, что является необходимым условием для лучшего понимания процесса литирования и кинетики диффузии

С целью изучить поведение кремний -углеродных композитов при циклировании было выполнено квантово-химическое моделирование строения, стабильности и электронных свойств кремниевых нанокластеров.



**Рис. 4** Модели структур и график изменения энергии взаимодействия атомов лития с кластером кремния в процессе первого цикла литирования-делитирования (в эВ/ат)

Согласно рис.4 литирование происходит безбарьерно. С минимума начинается процесс делитирования, который более труден, чем литирование. При делитировании рвутся образовавшиеся связи Si-Li, и структура кластера  $Si_n$  меняется (рис. 4). Входящие в него фрагменты  $Si_7$  измельчаются и слипаются по новому, образуются новые изомеры  $Si_n$ , состоящие из нескольких более мелких фрагментов. Последующее литирование-делитирование может приводить к дальнейшему измельчению составляющих кластер  $Si_n$  фрагментов.

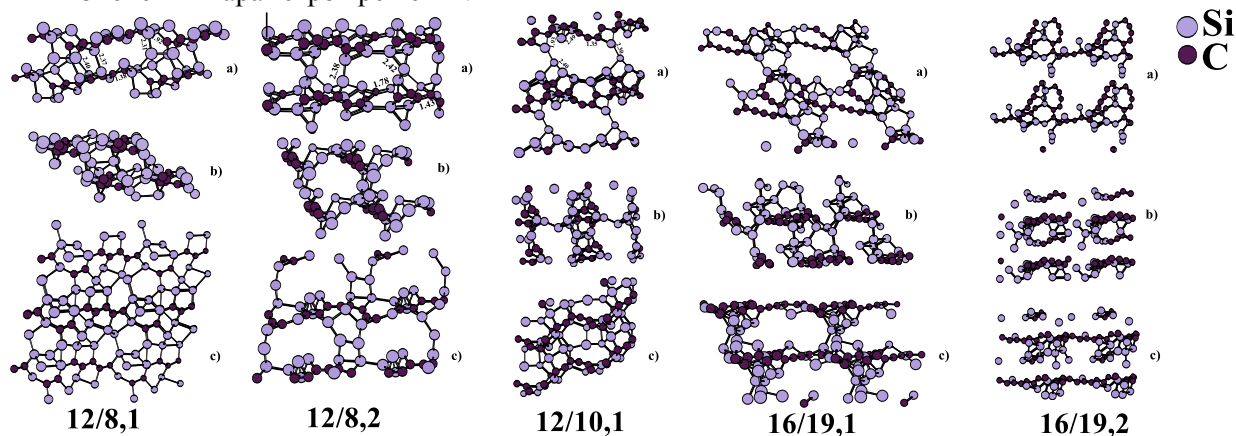
### 4.3 Компьютерное моделирование агрегации исходных и литированных наночастиц: формирование мезоструктур

В качестве объектов были выбраны нановолокна типа  $[Si_nC_m]_k$  ( $k=\infty$ ) для  $n=12\div 16$ ,  $m=8\div 19$  (рис. 5). Показано, что нановолокна могут иметь пустоты в одном (например, 12/8,1), двух (например, 12/10,1) и трех (например, 12/8,2) измерениях. Первая цифра в подписи к структуре показывает количество атомов кремния ( $n$ ), вторая - количество атомов углерода ( $m$ ), третья (через запятую) - номер изомера на энергетической шкале, начиная с наиболее низкого по энергии. Методом функционала плотности с учетом градиентной коррекции и периодических граничных условий проведен расчет рыхлых бесконечных нановолокон типа  $[Si_nC_m]_k$  ( $k=\infty$ ) для  $n=12\div 16$ ,  $m=8\div 19$ . Показано, что бесконечные нановолокна  $Si_nC_m$  имеют большое количество пустот, перспективных с точки зрения накопления ионов лития без заметных изменений параметров решетки. и ширину запрещенной зоны, близкую к нулю, т.е. их электронная проводимость должна быть лучше, чем у кристаллов кремния и кремниевых стержней с квазикристал-



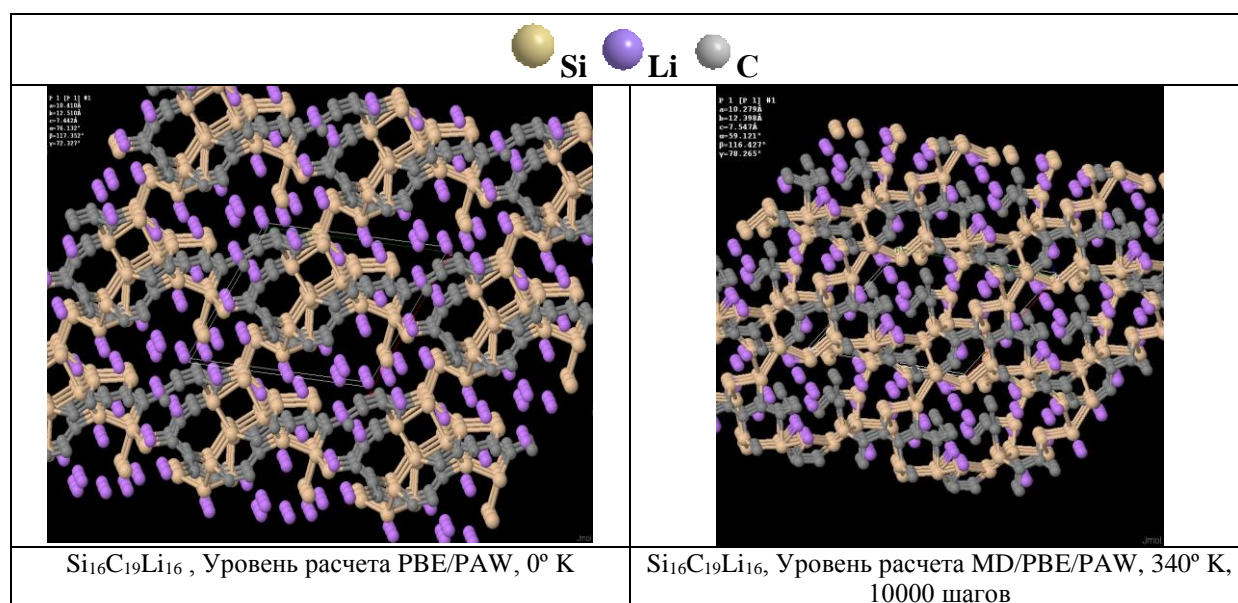
лической структурой (диаметром от 1.2 до 2.8 нм). Электронная плотность перетекает с кремния и лития на углеродную цепочку, так, что атомы лития и кремния заряжены положительно, а атомы углерода – отрицательно и при литировании электронная проводимость повышается. Показано, что бесконечные нановолокна типа  $[\text{Si}_n\text{C}_m]_k$  ( $k=\infty$ ) для  $n=12\div 16$ ,  $m=8\div 19$  могут быть перспективны в качестве анодов в литий-ионных источниках тока (они меняют объем в процессе циклирования не более, чем на 6-8%).

В процессе моделирования было показано, что бесконечные нановолокна  $\text{Si}_n\text{C}_m$  имеют большое количество пустот, перспективных с точки зрения накопления ионов лития без заметных изменений параметров решетки.



**Рис. 5** Структура фрагментов нанонитей  $[\text{Si}_{12}\text{C}_8]$ ,  $[\text{Si}_{12}\text{C}_{10}]$  и  $[\text{Si}_{16}\text{C}_{19}]$  в трех разных ракурсах (a,b,c). Первая цифра в подписи к структуре показывает количество атомов кремния (n), вторая - количество атомов углерода (m), третья (через запятую) - номер изомера на энергетической шкале

При моделировании показано, что процесс литирования сопровождается изменением объема комплекса. На первом шаге при литировании-делитировании объем уменьшается на 6 - 16% от первоначального значения. Второй цикл увеличивает величину объема на 8% при литировании и уменьшает его на 9% при делитировании по сравнению с объемом первого цикла. Однако начиная с третьего-четвертого цикла, изменение объема стабилизируется и при литировании-делитировании не превышает 6-8% от первоначальной величины.



**Рис. 6** Компьютерные модели сложнструктурированных агрегатов  $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}\text{Li}_{16}$ , устойчивых к многочисленным циклам литирования-делитирования

Структура кластеров кремния меняется при первом шаге литирования, относительная энергия (dE) стабилизируется на 4.75 эВ и сохраняется на протяжении двух первых циклов. Однако,

затем первоначальные кластеры кремния разбиваются на более мелкие, равномерно распределенные вдоль каналов движения лития. Литий занимает пустоты и старается расположиться вблизи кластеров кремния, которые после нескольких циклов литирования образуют протяженные структуры вдоль углеродных нитей. Происходит энергетически выгодная безбарьерная агрегация лития и исходных наночастиц кремния и формирование мезоструктур, устойчивых к процессам насыщения и вывода литием (т.е. зарядки-разрядки ЛИА). Пример рассчитанных моделей кластеров нанокomпозитов на основе сложных агрегатов приведены на рис. 6.

## 5. Заключение

Таким образом, на основе большого количества вычислительных экспериментов методами квантово-химического компьютерного моделирования проведены расчеты различных нанобъектов на основе углерода и кремния с различной морфологией, пространственной жесткостью, энергетическими характеристиками, потенциальной способностью к насыщению ионами лития и процессов транспорта ионов лития (литирования-делитирования) нанокomпозитов с расчетом структурно-энергетических характеристик и эволюции структур во времени (в зависимости от количества циклов литирования). Рассчитанные модели структур, процессов и различных характеристик будут использованы при моделировании полной картины процессов литирования и делитирования в Li-ионных элементах, взаимодействия ионов лития с поверхностями углеродных и кремниевых наноматериалов, определении «емкости» полученных анодных материалов, дальнейшем моделировании комплексных анодов с использованием армирования кластеров кремния наноструктурами типа нанотрубок и нанопроволок из кремния и углерода. Результаты моделирования будут также использованы для определения условий оптимального синтеза и производства наиболее энергетически выгодных и промышленно пригодных анодных материалов новых типов Li-ионных источников тока.

## Литература

1. В.М. Волохов, Д.А. Варламов, Т.С. Зюбина, А.С. Зюбин, А.В. Волохов, Г.А. Покатович Компьютерное моделирование структуры и свойств наноматериалов и наноструктурированных электродов в новых типах Li-ионных источников тока // "Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2015)": труды международной научной конференции (31 марта – 2 апреля 2015 г., Екатеринбург). Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. с.370-376
2. В.М. Волохов, Д.А. Варламов, Т.С. Зюбина, А.С. Зюбин, А.В. Волохов, Г.А. Покатович Суперкомпьютерное моделирование нанокomпозитов на основе углерода и кремния в Li-ионных источниках тока нового типа // Суперкомпьютерные дни в России (Russian Supercomputing Days): Труды международной конференции (28-29 сентября 2015 г., г. Москва).–М.: Изд-во МГУ, 2015. с.453-464
3. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы, 2012, 7, с.36-39
4. В.М. Волохов, Д.А. Варламов, Т.С. Зюбина, А.С. Зюбин, Г.А. Покатович, А.В. Волохов Квантово-химическое моделирование процессов в низкотемпературных электрохимических топливных элементах // Альманах «Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и промышленности», М.: изд-во МГУ, 2013, выпуск 5, с.172-176
5. Волохов В.М., Варламов Д.А., Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Волохов А.В., Покатович Г.А. Квантово-химическое моделирование наноструктурированных компонентов низкотемпературных электрохимических топливных элементов // "Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2014)", труды международной научной конференции (1–3 апреля 2014 г., г. Ростов-на-Дону). Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2014, с.235-242

6. Т. С. Зюбина, А. С. Зюбин, Ю. А. Добровольский, В.М. Волохов Водород на композитном катализаторе Pt<sub>29</sub>/SnO<sub>2</sub>. Квантово-химическое моделирование // Известия Академии наук. Серия химическая, 2015, № 4, С.752-758.
7. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М. Анодные материалы на основе кремния и углерода: квантово-химическое моделирование // Журнал неорганической химии, 2016, 61, 1, с.51–58.

## Supercomputer simulations of transport and energy processes in the nanocomposite materials based on carbon and silicon

V.M. Volokhov<sup>1</sup>, D.A. Varlamov<sup>1,2</sup>, T.S. Zyubina<sup>1</sup>, A.S. Zyubin<sup>1</sup>, A.V. Volokhov<sup>1</sup>,  
G.A. Pokatovich<sup>1</sup>

Institute of Problems of Chemical Physics RAS<sup>1</sup>, Institute of experimental mineralogy RAS<sup>2</sup>

On the IPCP RAS computing resources and "Lomonosov" supercomputers (RSC MSU) and MVS-100 JSCC RAS is carried out computer quantum and chemical modeling of the new nanostructured composites on the basis of carbon and silicon (as electrodes of Li-ion batteries) and transport, structural and energetic processes in the Li-ion power sources during charge-discharge cycles, as well as the characteristics of these processes. We make an analysis of the computational complexity of constructing models of different dimensions, efficiency of parallelization, and the use of different methods of computer simulation.

*Keywords:* Supercomputer quantum-chemical modeling, nanocomposites, carbon, silicon, lithium, VASP, CPMD, lithium-ion batteries

### References

1. V.M. Volokhov, D.A. Varlamov, T.S. Zyubina, A.S. Zyubin, A.V. Volokhov, G.A. Pokatovich Komp'juternoe modelirovanie struktury i svoystv nanomaterialov i nanostrukturirovannyh jelektrodov v novykh tipah Li-ionnykh istochnikov toka [Computer modeling of the structure and properties of nanomaterials and nanostructured electrodes for new types of Li-ion power sources] "Parallel'nye vychislitel'nye tehnologii (PaVT'2015)": trudy mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii (31 marta – 2 aprelja 2015 g., Ekaterinburg) [Parallel Computational Technologies (PCT'2015): Proceedings of the International Scientific Conference (31 March – 2 April 2015, Yekaterinburg)], Chelyabinsk, Publishing of the South Ural State University, 2015, p. 370-376
2. V.M. Volokhov, D.A. Varlamov, T.S. Zyubina, A.S. Zyubin, A.V. Volokhov, G.A. Pokatovich Superkomp'juternoe modelirovanie nanokompozitov na osnove ugleroda i kremnija v Li-ionnykh istochnikah toka novogo tipa [The supercomputer simulations of nanocomposites based on carbon and silicon in the new type of Li-ion power sources] Superkomp'juternye dni v Rossii: Trudy mezhdunarodnoj konferencii (28-29 sentjabrja 2015 g., g. Moskva) [Russian Supercomputing Days 2015. Proceedings of the International Scientific Conference 28-29 September 2015, Moscow], Moscow, Publishing of the Moscow State University named Lomonosov, 2015, p. 453-464
3. Voevodin V.I., Zhumatij S.A., Sobolev S.I., Antonov A.S., Bryzgalov P.A., Nikitenko D.A., Stefanov K.S., Voevodin Vad.V. Praktika superkomp'jutera "Lomonosov" [Practice of a supercomputer "Lomonosov"] «Otkrytye sistemy» [Open Systems], 2012, 7, p. 36-39
4. V.M. Volokhov, D.A. Varlamov, T.S. Zyubina, A.S. Zyubin, G.A. Pokatovich, A.V. Volokhov Kvantovo-himicheskoe modelirovanie processov v nizkotemperaturnykh jelektrohimicheskikh toplivnykh jelementah [Quantum-chemical modeling of processes in low-temperature electrochemical fuel cell] Al'manah «Superkomp'juternye tehnologii v nauke, obrazovanii i promyshlennosti [Almanac "Supercomputer technologies in science, education and industry"], Moscow, Publishing of the Moscow State University named Lomonosov, 2013, vol. 5, p. 172-176
5. Volokhov V.M., Varlamov D.A., Zyubina T.S., Zyubin A.S., Volokhov A.V., Pokatovich G.A. Kvantovo-himicheskoe modelirovanie nanostrukturirovannykh komponentov nizkotemperaturnykh jelektrohimicheskikh toplivnykh jelementov [Quantum-chemical modeling of nanostructured electrochemical components of the low-temperature fuel cells] "Parallel'nye vychislitel'nye tehnologii (PaVT'2014)", trudy mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii (1–3 aprelja 2014 g., g. Rostov-na-Donu) [Parallel Computational Technologies (PCT'2014): Proceedings of the

International Scientific Conference (1-3 April 2014, Rostov-na-Donu)]. Chelyabinsk, Publishing of the South Ural State University, 2014, p.235-242

6. T. S. Zyubina, A. S. Zyubin, Yu. A. Dobrovol'skii, and V. M. Volokhov Quantum chemical modeling of hydrogen migration on the Pt<sub>29</sub>/SnO<sub>2</sub> composite catalyst // *Russian Chemical Bulletin*, 2015, 64(4), pp.752-758 DOI: 10.1007/s11172-015-0931-5
7. A. S. Zyubin, T. S. Zyubina, Yu. A. Dobrovol'skii, and V. M. Volokhov Silicon- and Carbon-Based Anode Materials: A Quantum-Chemical Modeling // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, Vol.61, No.1, pp.48–54 DOI: 10.1134/S0036023616010241