

Суперкомпьютерное моделирование нанокompозитов на основе углерода и кремния в Li-ионных источниках тока нового типа*

В.М. Волохов¹, Д.А. Варламов^{1,2}, Т.С. Зюбина¹, А.С. Зюбин¹, А.В. Волохов¹,
Г.А. Покатович¹

Институт проблем химической физики РАН¹, Институт экспериментальной минералогии РАН²

Описаны результаты суперкомпьютерного моделирования нанокompозитных материалов на основе углерода и кремния (агрегаты чистого кремния различной морфологии и размерности, нанопроволоки со стержнем на основе карбида кремния и кремниевой оболочкой, кремниевые наностержни с ядром из карбида кремния, углеродные нанотрубки с окружением слоем кремниевых кластеров), применяемых при создании Li-ионных источников тока новых типов с повышенными эксплуатационно-стоимостными характеристиками. Сделаны анализ вычислительной сложности и эффективности распараллеливания, а также применения различных способов компьютерного моделирования.

1. Введение

Суть данной работы состоит в суперкомпьютерном моделировании новых нанокompозитных материалов на основе кремния и углерода, которые 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 молекулярном 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 ус-

* 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

ловий; 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. Детальное моделирование на микроуровне элементарных процессов и механизмов литирования/делитирования и ион-транспортных процессов в Li-ионных источниках тока ведет к улучшению контроля над химическими реакциями внутри последних и делает возможным конструирование наиболее оптимальных анодных материалов с точки зрения эффективности генерации электричества, процессов литирования, устойчивости материалов в процессе многочисленных циклов зарядки-разрядки, ценообразования конструктивных материалов и экологичности процессов утилизации ЛИА. Также создаваемые модели могут быть проанализированы на адекватность путем сопоставления их (и смоделированных на их основе свойств материалов) с наблюдаемыми аналитическими, экспериментальными и теоретическими данными, полученными из литературных источников.

Ранее подобное компьютерное моделирование ограничивалось катастрофической недостаточностью вычислительных ресурсов, поскольку даже в упрощенном виде время расчета поведения небольших атомных кластеров типа Si_{7-126} определялось месяцами, а моделирование систем в целом (с размерностью до тысяч атомов) оценивается ориентировочно до $n \cdot 10^6$ CPU-часов в год, и только в последнее время подобное моделирование стало целесообразным с использованием высокопроизводительных суперкомпьютерных центров и грид-полигонов. В настоящее время использование вычислительных ресурсов тера- и петафлопсной мощности позволяет проводить достаточно детальное моделирование как геометрии и энергетических характеристик моделируемых наноструктур, так и влияния различных факторов и процессов, происходящих в них, на различные параметры, определяющие эффективность создаваемых ЛИА.

Для выполнения поставленной цели авторы проводят с использованием прикладных пакетов VASP, CPMD, Gaussian на ряде высокопроизводительных ресурсов детальное квантово-химическое моделирование различных наносистем на основе углерода и кремния как в кластерном приближении, так и с периодическими граничными условиями с базисом проектированных плоских волн (PAW). В качестве объектов компьютерного моделирования рассматриваются композиты на основе углерода и кремния, способные адсорбировать литий в большом количестве без разрушений (наночастицы, нанотрубки, нанопроволоки и кристаллические поверхности) и являющиеся перспективными материалами для литий-ионных аккумуляторов. 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 1000 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 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 со стержнем на основе карбида кремния и кремниевой оболочкой.

Моделирование нанокомпозитных материалов и процессов, происходящих в них, позволяет в дальнейшем провести построение полномасштабной компьютерной модели ионного транспорта в литий-ионных аккумуляторах на основе новых перспективных материалов, обеспечивающей прогнозирование количественных характеристик устройства и выявление лимитирующих процессов, влияющих на эксплуатационные свойства устройств. Результатом моделирования также является 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. Исследование строения и свойств электродных и электролитных материалов, а также механизмов и параметров процессов внутри них позволит сформулировать основы для создания экономически выгодных в производстве литий-ионных батарей, обладающих повышенной стабильностью, эффективностью и долговечностью.

2. Компьютерное моделирование нанокомпозитов на базе кремния и углерода

Очень кратко о принципах действия Li-ионных источников тока.

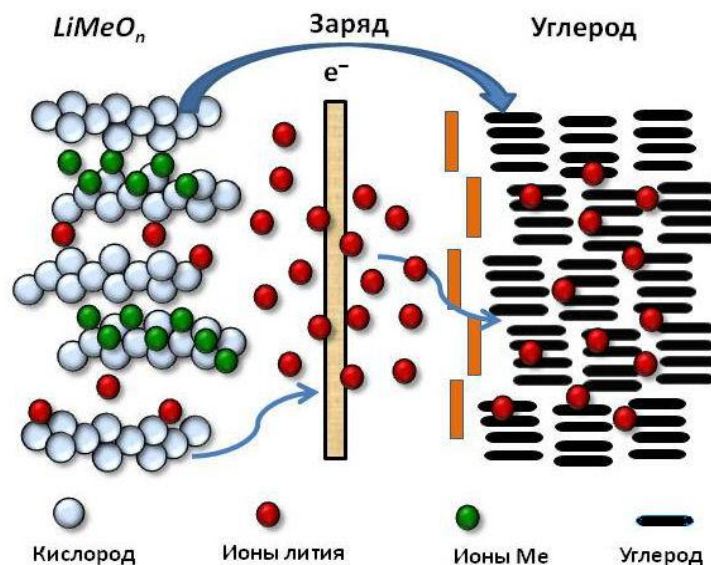
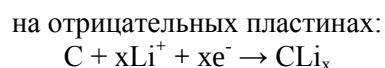
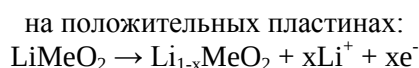


Рис. 1. Принципиальная схема Li-ионного источника тока

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) являются во многом основополагающими в определении большинства свойств компонентов ЛИА.

Наиболее актуальными (в области материаловедения [1-4]) сейчас являются следующие две проблемы. В первую очередь это касается увеличения 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, ко-

которые формирует интеркалированную Li-C систему. Так как емкость такой системы невелика (обычно не более одного иона лития на 6 атомов углерода LiC_6 , что дает емкость по заряду $\sim 0.37 \text{ А} \cdot \text{ч/г}$), 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, превосходящую таковую для углерода более чем в 10 раз ($0.3\text{--}0.8 \text{ А} \cdot \text{ч/г}$ для углерода (LiC_6) против $4\text{--}9 \text{ А} \cdot \text{ч/г}$ для кремния ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ и $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$)). Однако это преимущество не удается пока полностью реализовать вследствие глубоких структурных изменений используемых кремниевых анодов, приводящих в процессе литирования к резким изменениям объема кремния, невозможности релаксации и даже разрушению анода. Поэтому, основываясь на анализе литературных данных, мы пришли к выводу, что в качестве ключевой проблемы необходимо изучить поведение лития на поверхности и в объеме содержащего пустоты аморфного наноструктурированного наноразмерного кремниевого анода (структуры типа «снежный ком») для выяснения возможности включения его в состав анодной части литиевого источника тока. Также в качестве возможных анодных материалов идет изучение различных наноструктурированных систем на основе сочетания углерода и кремния, в виде кремниевых наночастиц, нанокристаллов, нанопроволок и нанотрубок. В таких системах достигается емкость $\sim 1.1 \text{ А} \cdot \text{ч/г}$, что гораздо выше, чем у графита, но еще далеко до чистого кремния.

Другими возможными способами повышения долговечности анодной системы является использование армирующих анод нанокomпонентов – углеродных нанотрубок, удерживающих кластеры кремния, или нитей на основе углерода или карбида кремния с кремниевой же оболочкой, также имеющих рыхлую структуру. Возможности по созданию подобных материалов пока остаются практически неизученными и лежат на переднем фронте исследований.

2.1 Методы моделирования

В настоящее время проводится моделирование потенциальных кандидатов среди нанокomпозитных 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. Построение моделей проводится методами квантово-химического компьютерного моделирования на ресурсах ВЦ ИПХФ РАН, на суперкомпьютерных установках НИВЦ МГУ «Ломоносов» и «Чебышёв» [5] и МВС-100К МСЦ РАН 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).

ППП VASP давно используется авторами для моделирования материалов и компонентов сложных электрохимических объектов [6,7]. 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 плоских волн. ППП VASP позволяет проводить оптимизацию структуры и выполнять моделирование в рамках молекулярной динамики. Метод основан на приближении локальной плотности (при конечных температурах), при этом свободная энергия считается вариационным параметром, и на каждом шаге выполняется точная оценка мгновенного электронного основного состояния. 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 линейаризованных 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.

В первую очередь при моделировании кластеров Si_n для $n=2\div350$ 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 нано-объектов 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).

2.2 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» и «Чебышёв» 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 40-48 CPU (аналогично ранее проводимым авторами расчетам по моделированию катализаторов топливных элементов [6,7]). Дальнейший рост эффективности распараллеливания задач 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 Si_n ($n=2\div350$) и нановолокон возрастало с увеличением размерности кластера кремния до 4 суток (78 часов на основе 4-ядерных процессоров Intel Xeon 5450 с частотой 3 ГГц) и более (с учетом усложнения структуры и межкластерного взаимодействия), предполагаемое же время расчета литированных крупных мезоструктур кремния и агрегатов, армированных нанотрубками или нанопроволоками, может увеличиться до десятков суток.

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.

3. Результаты компьютерного моделирования

3.1 Квантово-химическое моделирование наноструктурированного кремния Si_n ($n=2\div 350$)

В результате проведенных вычислительных экспериментов [8] было показано, что энергия образования кластеров Si_n ($n=2\div 350$) растет с ростом n . Строение кластеров меняется от плоского для $n \leq 4$, до пирамидального для $n \geq 5$. Для $n=6\div 8$ наиболее стабильны изомеры в виде бипирамид (рис.2). Среди малых кластеров энергетически наиболее выгодно формирование кластеров Si_7 . Слипание таких бипирамид энергетически выгодно, так что возможно образование объединений в виде «снежного кома».

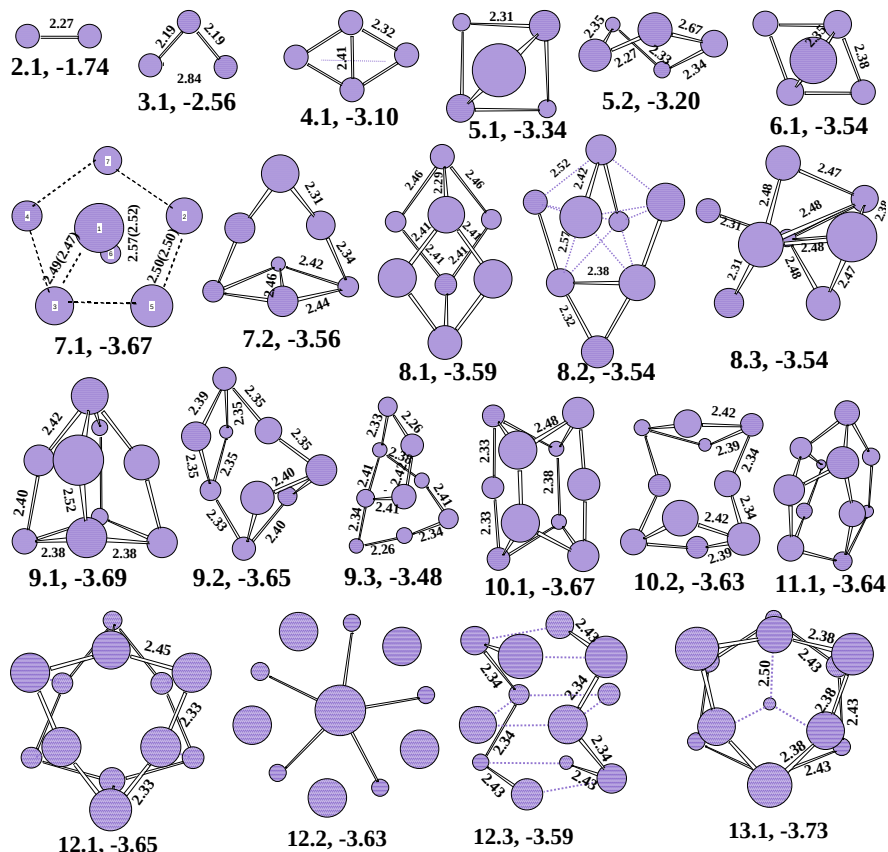


Рис. 2. Смоделированные структуры, геометрические параметры (в Å) и средняя энергия связи атомов (E_b в эВ/ат даны после запятой) для наиболее стабильных кластеров Si_n ($n=2\div 13$).

Было показано, что энергия образования кластеров немонотонно растет с увеличением n . Среди малых кластеров одним из наиболее стабильных является Si_7 (рис.2). Он представляет собой бипирамиду с пятичленным основанием, в котором вершины пирамид занимают отрицательно заряженные, а основание - положительно заряженные атомы. Такое распределение зарядов способствует агломерации и их объединение энергетически выгодно, поэтому возможна их агрегация в виде «снежного кома» без разрушения составляющих его кластеров. Когда «снежный ком» достигает диаметра $\geq 13 \text{ Å}$ ($n \geq 70$), внутри него кластеры деформируются так, что начинает образовываться область, по строению близкая к кристаллической, и снежный ком начинает переходить в структуры типа core/shell (рис.3). Следует отметить, что при агломерации зарядовая плотность перераспределяется так, что расположенные в центре атомы стягивают на себя электронную плотность и становятся более электроотрицательными, чем в изолированных кластерах, а расположенные на периферии атомы, соответственно, заряжаются положительно.

Образование кристалла из цепочек (параллельные ожерелья из кластеров Si_7) приводит к увеличению прочности связи между кластерами до 0.50 эВ при длине связи между кластерами вдоль цепочки $\text{Si-Si}=2.34 \text{ Å}$.

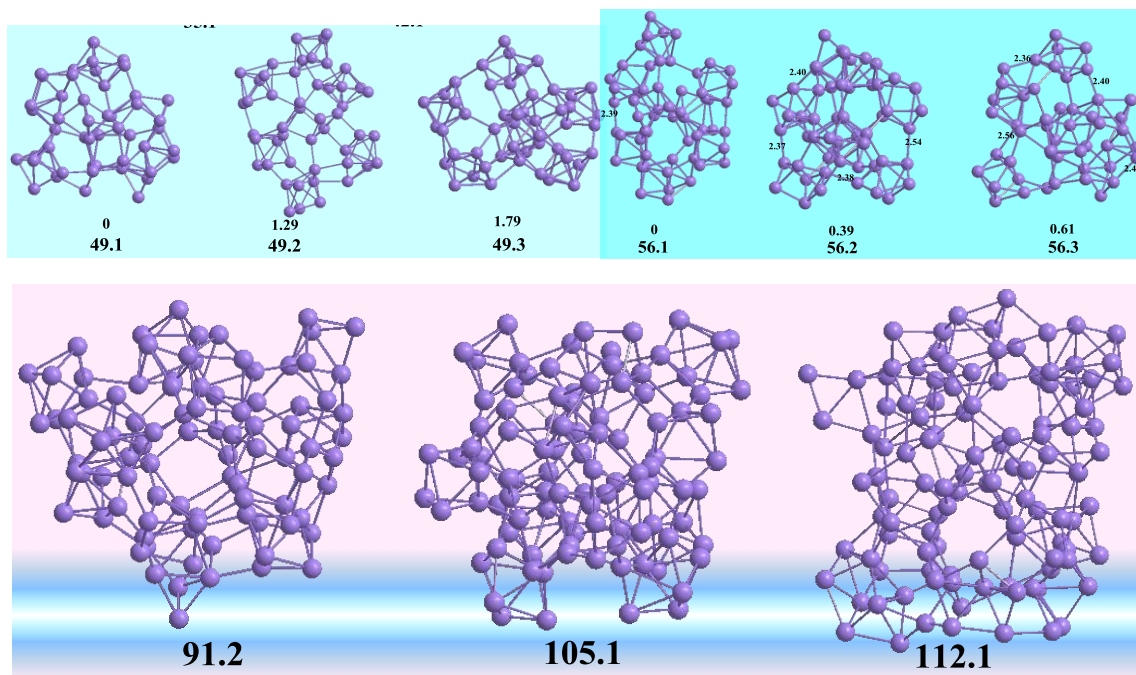


Рис. 3. Модели крупных мезоструктур кремния Si_n ($n = 49, 56, 91, 105, 112$) типа «снежный ком» на основе кластеров Si_7 . Модели получены в результате авторского компьютерного моделирования с использованием ППП VASP (уровень расчета PBE/PAW).

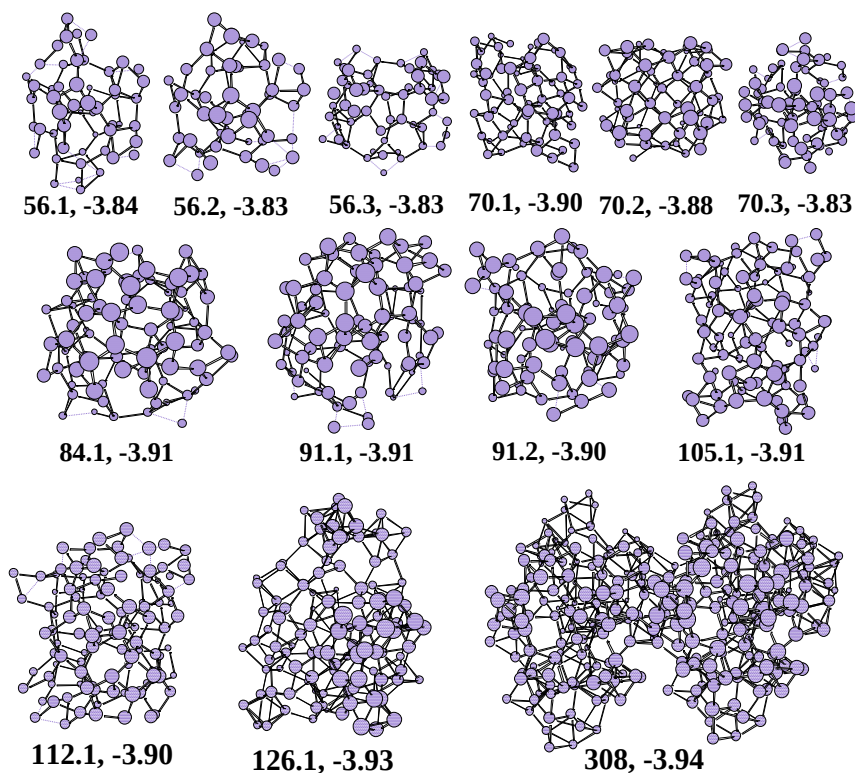


Рис. 4. Смоделированные структуры, геометрические параметры (в Å) и средняя энергия связи атомов (E_b в eV дана после запятой) для наиболее стабильных крупномасштабных кластеров Si_n ($n=56\div308$).

По мере роста количества структурных фрагментов Si_7 (рис.2-4) в интервале $n= 2\div350$ увеличивается компактность «снежного кома», уменьшаются межатомные расстояния внутри кластера, растет диаметр описанной сферы (D) и энергия связи в кластере. С ростом количества объединяемых кластерных фрагментов Si_7 увеличивается деформация связей, особенно внутри

«снежного кома», часть кластеров измельчается для обеспечения лучших контактов, в результате чего растет энергия связи $E_b(\text{Si}_7)$, приходящаяся на один кластер Si_7 .

Взаимодействие «снежного кома» с молекулами лития приводит к ослаблению связей между формирующими его кластерами и распределению атомов лития по их поверхности. Энергия связи кремния с литием больше чем энергия связи образующих «снежный ком» кластеров Si_n между собой, поэтому его присутствие может приводить к разрыву связей между кластерами, деформации кластеров и их дроблению на более мелкие. Небольшое количество лития безбарьерно проходит сквозь «снежный ком» (рис.5) без заметной его деформации. При соотношении $\text{Li}:\text{Si} > 1:1$ некоторые кластеры после нескольких циклов литирования/делитирования начинают измельчаться, при этом объем «снежного кома» меняется незначительно.

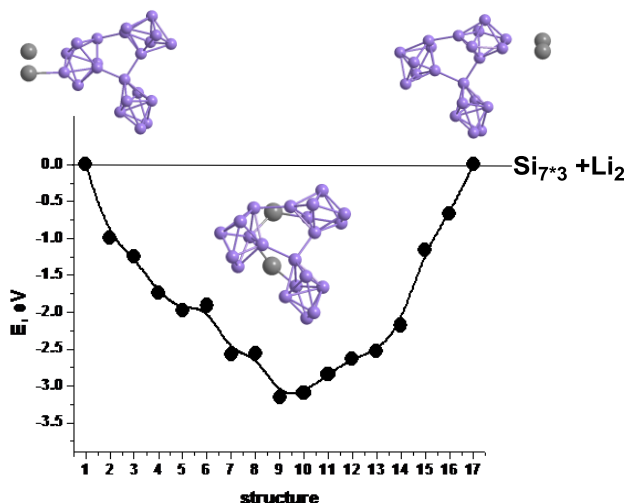


Рис. 5. Расчет взаимодействия частиц Li_2 с кластером $(\text{Si}_7)_3$.

В области компьютерного моделирования агрегатов чистого кремния проведено исследование кластеров кремния малых и средних размеров. В рамках метода функционала плотности с учетом градиентной коррекции (PBE//PAW, B3LYP//6-31G**) и периодических граничных условий рассчитано строение кластеров Si_n ($n=2\div 308$) типа «снежный ком» и core/shell. По результатам моделирования показано, что кластеры средних размеров типа «снежный ком» (с диаметром D до 29 Å) энергетически выгодно строить из малых кластеров типа Si_4 , Si_6 , Si_7 , Si_9 и т.д. Кластеры Si_2 и Si_5 составлены из нейтральных (или квазинейтральных т.е. ковалентно связанных) атомов, большинство остальных кластеров содержат как нейтральные, так и заряженные атомы, и связи в них имеют заметную ионную составляющую. Во всех кластерах положительно заряженные атомы в основном расположены на периферии, а отрицательно заряженные – ближе к центру. Эта тенденция сохраняется и для более крупных кластеров. В кластерах среднего размера ($n=70\text{--}350$) заряды меняются синусоидально от положительного до отрицательного через нейтральный, постепенно затухая от края к центру. При образовании «снежного кома» по мере увеличения количества атомов формирующие его малые кластеры переходят друг в друга, искажаются или дробятся на более мелкие. Для кластеров Si_n ($n \geq 105$) с диаметром описанной сферы $D \geq 17\text{--}20$ Å изомеры типа «ядро/оболочка» (core/shell), для которых в центре начинают формироваться области нейтральных четырехкоординированных атомов с квазикристаллическим строением, энергетически становятся более выгодны, чем «снежный ком».

Однако, структуры типа «снежный ком» выбраны авторами для дальнейшего изучения процесса (де)литирования как теоретически более предпочтительные, чем структуры типа ядро/оболочка, которые на своей поверхности покрыты малыми кластерами, аналогичными структурным единицам «снежного кома».

3.2 Компьютерное моделирование кремниевых кластеров с ядром из карбида кремния

Было выполнено компьютерное моделирование кремниевых наностержней с ядром из карбида кремния (стержней) диаметром 1.2÷2.8 нм и нановолокон типа $[\text{Si}_n\text{C}_m]_k$ ($k=\infty$) для $n/m=1\div3$. (рис.6)

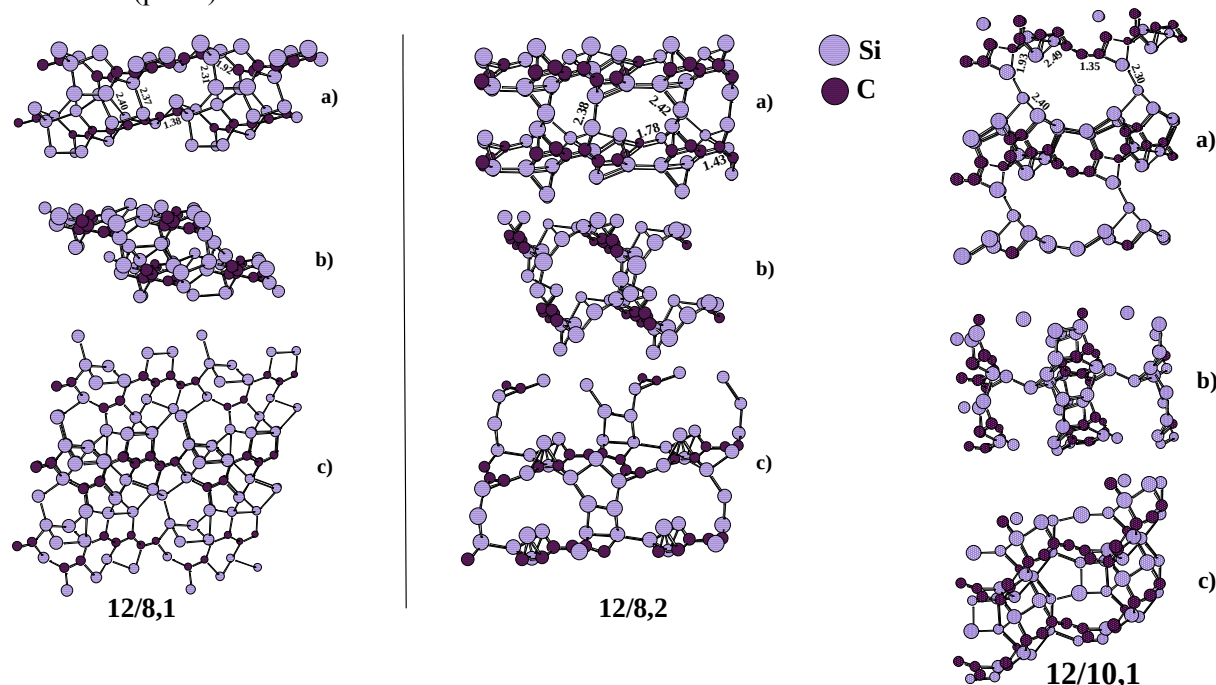


Рис. 6. Результаты компьютерного моделирования структуры фрагмента двух изомеров нанонити $[\text{Si}_{12}\text{C}_8]_k$ и $[\text{Si}_{12}\text{C}_{10}]_k$ в трех разных ракурсах

Было 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, что весьма желательно для электродных материалов.

3.3 Моделирование углеродных нанотрубок, окруженных слоем кремния

В области моделирования углеродных нанотрубок (УНТ), окруженных слоем кремния, выполнено компьютерное моделирование проводящей углеродной нанотрубки (6,6 – диаметр 0.8 нм), покрытой слоями кремния (рис.7). Было рассмотрено взаимодействие кластеров кремния с одной из одностенных нанотрубок такого типа, а именно УНТ (6,6) с диаметром $\sim 8.2 \text{ \AA}$. Энергия связи единичного атома кремния с УНТ оказалась очень низкой ($\sim 1.4 \text{ эВ}$), гораздо ниже, чем в кристалле кремния.

Установлено, что УНТ при отсутствии дефектов не способны прочно удерживать кластеры кремния на своей поверхности, и можно ожидать, что кремниевая оболочка вокруг УНТ будет трансформироваться в набор слабо связанных кластеров, что отрицательно сказывается на возможности использования нанотрубок в качестве материалов для анодных нанокомпозитов.

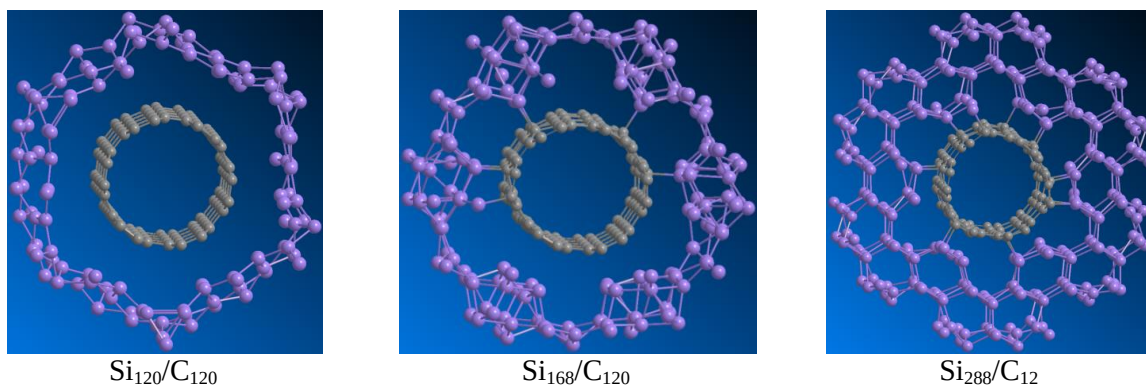


Рис. 7. Примеры смоделированных фрагментов УНТ(6,6), окруженных кремниевой оболочкой

3.4 Моделирование нанопроволок со стержнем на основе карбида кремния и кремниевой оболочкой

На основе ряда вычислительных экспериментов проведено моделирование взаимодействия от одного до четырех слоев кремния с поверхностью карбида кремния. Карбид кремния является весьма прочным и химически стойким материалом, поэтому его нановолокна тоже представляют интерес как армирующие элементы для создания кремнийсодержащего композита. На этом этапе было выполнено моделирование стехиометрической поверхности 110 кристалла SiC и рассмотрено ее взаимодействие с литием. По результатам моделирования ясно, что кремний прочно адсорбируется на поверхности карбида кремния, формируя рыхлую структуру, которая может рассматриваться как покрытие нанокластерами, поэтому данные структуры перспективны для дальнейшего моделирования процессов насыщения нанокompозитов Li-ионами.

3.5. Основные результаты компьютерного моделирования рыхлых нанокompозитов на основе кремния и углерода

Согласно полученным результатам моделирования, углеродные нанотрубки слабо удерживают кремний и мало перспективны для его армирования. Энергетически гораздо более выгодно формирование стержней из кремния, которые более стабильны, чем кластеры сопоставимых размеров, и по величине энергии разделения на атомы приближаются к кристаллу. Кроме того, ширина запрещенной зоны у них близка к нулю, и их электронная проводимость должна быть лучше, чем у кристаллов кремния. Поэтому необходимо дальнейшее изучение кремниевых стержней как перспективного анодного материала. В отличие от нанотрубок, поверхность SiC прочно удерживает кремний, образующий на ней рыхлый слой. Низкую проводимость карбида кремния можно существенно повысить с помощью допирования азотом. 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 стержни, и нановолокна покрыты нанокластерами кремния, поэтому необходимо досконально изучить процессы насыщения литием рыхлых нанокластеров, которые являются ключом к выявлению наиболее перспективных типов наноматериалов.

4. Построение среды компьютерного моделирования нанокompозитных материалов на базе комплекса вычислительных сервисов и высокоуровневых веб-интерфейсов

Для проведения высокоэффективных квантово-химических расчетов на суперкомпьютерных ресурсах авторами была разработана оптимальная на текущий момент структура вычислительного комплекса для компьютерного моделирования нанокompозитов, обеспечивающего облегченный и дружелюбный пользователю доступ химиков-исследователей к вычислитель-

ным сервисам, позволяющим проводить широкомасштабные квантово-химические и молекулярно-динамические расчеты в гетерогенных вычислительных средах для моделирования наноматериалов на основе углерода и кремния и твердых электролитов ЛИА. Модульный характер структуры комплекса (рис. 8) позволяет во многом уже на данном этапе проекта производить требуемые химиками-исследователями объемы вычислений для построения адекватных моделей исследуемых наноматериалов и наноструктур, использовать наиболее перспективные вычислительные технологии, обеспечить надлежащие уровни защиты создаваемых компонент комплекса, предоставить пользователям наиболее благоприятный на текущий момент режим проведения ресурсоемких вычислений, ввода данных и обработки результатов, предоставить доступ к упрощенной системе визуализации смоделированных наноструктур.

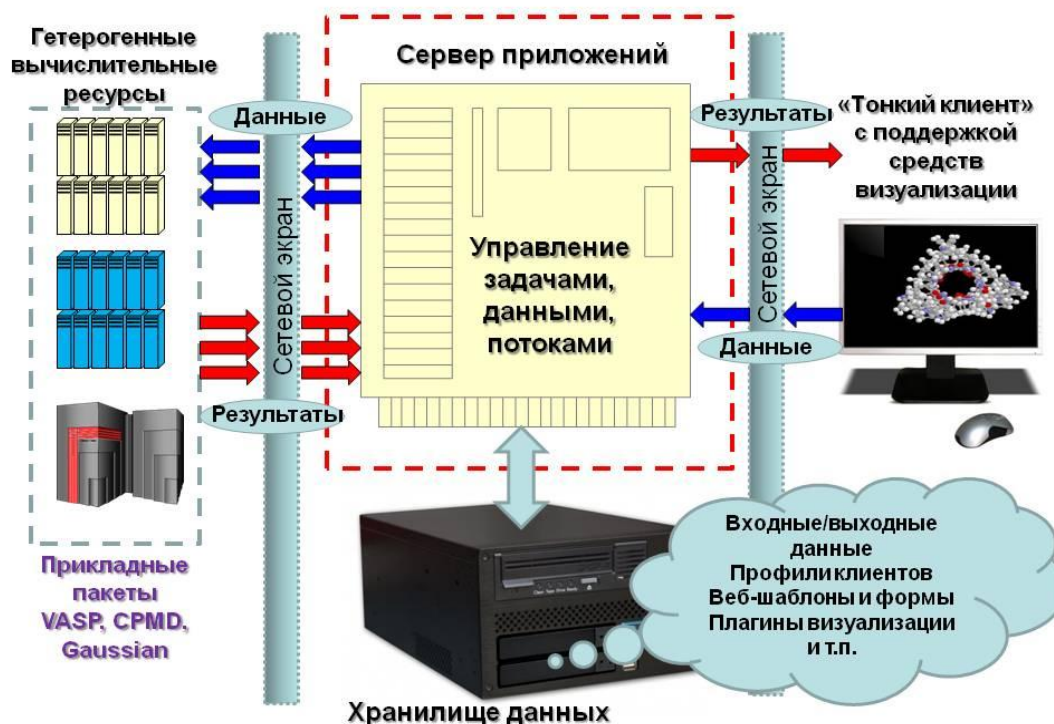


Рис. 8. Модульная структура программно-аппаратного вычислительного комплекса для моделирования абсорбционных и транспортных свойств твердых электролитов и наноструктурированных электродов на основе углерода и кремния в ЛИА

Подобный комплекс способен работать как в «одионочном» режиме (с вовлечением локальных ресурсов – кластеров, «гибридных» GPU-установок, мультитядерных высокопроизводительных станций), так и с удаленными ресурсами (при условии соблюдения достаточных мер безопасности) и (при установке промежуточного Grid-middleware – шлюзы, ресурсные грид-сайты, грид-хранилища) в составе грид-полигонов. При этом доступ к ресурсам, а также управление комплексом осуществляется через высокоуровневые, дружелюбные конечному пользователю веб-интерфейсы.

Среда объединяет вычислительные сервисы, созданные на основе прикладных квантово-химических и молекулярно-динамических пакетов (пакеты VASP, CPMD), в том числе с применением «гибридных» технологий расчетов на основе GPU- и мультитядерных ускорителей; интернет-ориентированный инструментальный для пользовательского доступа к этим сервисам в виде комплекса высокоуровневых веб-интерфейсов; средства размещения, хранения и обработки первичных данных и полученных результатов. В состав высокоуровневых веб-интерфейсов помимо стандартных приемов дистанционной работы с прикладными пакетами вводятся дружелюбные пользователю средства по формированию и тестированию сложных конфигурационных файлов и массивов входящих данных, инструменты анализа и предварительной обработки полученных результатов. Также доступны средства запуска и мониторинга выполняемых заданий.

Заключение

Таким образом, на основе большого количества вычислительных экспериментов методами квантово-химического компьютерного моделирования проведены расчеты различных нанообъектов на основе углерода и кремния с различной морфологией, пространственной жесткостью, энергетическими характеристиками, потенциальной способностью к насыщению ионами лития. Рассчитанные модели 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. Chan C. K., Peng H., Liu G., Mcilwrath K., Zhang X. F., Huggings R. A., Cui Y. // Nat. Nanotechnol. 2008, 3, 31.
2. Wu H., Cui Y. // Nano Today, 2012, 7, 414.
3. Zhang H., Braun P. V. // Nano Lett., 2012, 12, 2778.
4. A.Z. Weber, J. Newman Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells // Chem. Rev., 2004, 104, 4679-4726
5. 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
6. 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
7. 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
8. 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., г. Екатеринбург). Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015, с.370-376