

Суперкомпьютерный консорциум университетов России
Федеральное агентство научных организаций России



Суперкомпьютерные дни в России

Труды международной конференции

26-27 сентября 2016 г., г. Москва

Московский государственный университет, 2016

УДК 519.7
ББК 22.18
Н 34

Суперкомпьютерные дни в России:

Н 34 Труды международной конференции (26-27 сентября 2016 г., г. Москва).
– М.: Изд-во МГУ, 2016. – 1128 с.

Russian Supercomputing Days:

Proceedings of the international conference
(September 26-27, 2016, Moscow, Russia).
Moscow State University, 2016.

Данный сборник содержит работы, включенные в программу Международной конференции «Суперкомпьютерные дни в России» и сопутствующих мероприятий: конференции молодых ученых, семинаров «Суперкомпьютерное образование: проблемы и перспективы», «Реконфигурируемые вычислительные системы: практика создания, программирования и использования», «Суперкомпьютерные технологии в гуманитарных исследованиях».

Конференция проводится с 26 по 27 сентября 2016 года в г. Москва. Подробную информацию о конференции можно найти в сети Интернет по адресу <http://RussianSCDays.org>

Конференция проводится при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Под редакцией чл.-корр. РАН Вл.В. Воеводина.

Суперкомпьютерное моделирование процессов взаимодействия кремний-углеродных наноструктурированных электродов и твердых электролитов в Li-ионных источниках тока новых типов*

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

Институт проблем химической физики РАН¹, Институт экспериментальной минералогии РАН²

На нескольких суперкомпьютерных ресурсах (ИПХФ РАН, СКЦ МГУ, МСЦ РАН) средствами прикладного пакета VASP выполнено компьютерное квантово-химическое моделирование структуры интерфейсов между электродами на основе кремний-углеродных наноструктурированных композитов и перспективными твердыми электролитами, а также транспортных, структурных и энергетических процессов, происходящих в Li-ионных источниках тока в ходе циклов зарядки-разрядки. Средствами молекулярной динамики сделаны оценки воздействия различных температурных режимов на структуры наносистем и характеристики указанных процессов.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, кремний-углеродные нанокомпозиты, литий-ионные аккумуляторы, прикладной пакет VASP, квантовая химия, молекулярная динамика

1. Введение

В настоящее время наиболее перспективными и распространенными типами источников и «хранилищ» энергии в виде аккумуляторов и батарей являются литий-ионные источники тока (ЛИИ), основанные на переносе через среду жидкого или твердого электролита ионов лития с катода на анод (и обратно – при перезарядке). Разработка новых типов ЛИИ обусловлена необходимостью повышения их эффективности, включая энергоемкость, количество циклов зарядки-разрядки, устойчивость к внешним условиям (прежде всего, температурам), экологичность утилизации и стоимость (в том числе себестоимость материалов для основных компонентов).

Ранее авторами [1,2] описывалась суть проводимых работ 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», которые во многом состоят в суперкомпьютерном квантово-химическом и молекулярно-динамическом моделировании новых нанокомпозитных материалов на основе кремния и углерода и твердых электролитов с высокой ионной проводимостью, не реагирующих с электродными материалами в процессе работы источника тока, а также транспортных, структурных и энергетических процессов, происходящих как в моделируемых наноструктурах, так и на «интерфейсах» между ними. В приведенных выше работах были описаны детальная методология вычислительных экспериментов, используемые вычислительные ресурсы, а также сформулированы основные результаты по моделированию нанокомпозитных структур и процессов, происходящих в них.

На основании проведенных вычислений (до 2000 экспериментов на всех этапах работ) авторами были построены [1] компьютерные модели различных типов рыхлых нанокомпозитных

* 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

материалов на основе углерода и кремния:

- 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 $n/m=1\div3$;
- 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.

Были сделаны выводы о перспективности использования различных типов смоделированных нанокомпозитов для формирования новых типов электродов для ЛИА.

Далее, на основе построенных моделей было выполнено [2] квантово-химическое моделирование различных процессов, происходящих в ходе циклов зарядки-разрядки ЛИА (т.е. процессов литирования и делитирования нанокомпозитов, 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.

Смоделированные нанокомпозиты 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.

Синтез новых нанокомпозитных 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 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 и твердых электролитов с высокой ионной проводимостью 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), а также твердые электролиты с высокой ионной проводимостью на основе стекол, солей, полимерных композитов, не реагирующие с электродными материалами в процессе работы источника тока.

В данной работе приведены результаты компьютерного квантово-химического и молекулярно-динамического моделирования высокопроводящих твердых электролитов на основе систем $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ и полимерных электролитов (на основе $\text{LiNaфuон}^{\text{TM}}$ *диметилсульфоксида ($\text{LiNaфuон}^{\text{TM}}$ *8ДМСО) электролитов, ионная проводимость которой в микрокристаллах оказалась даже выше, чем у жидких электролитов, выяснение механизма ионной проводимости в этом соединении, определение структуры поверхности и характера контактов электролита $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ с нанокompозитными материалами на основе углерода и кремния (например, анодом в виде углеродных нитей, покрытых кремниевыми нанокластерами (Si_nC_m , $n/m \sim 1$) и кремний-углеродной «нанобумаги»). Проведено моделирование контактов поверхности суперионных твердых электролитов с различными нанокompозитами,

Отметим, что моделирование проводилось 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.

2. Методы моделирования

Построение моделей нанокompозитных материалов и процессов в них проводится методами квантово-химического компьютерного моделирования на кластерах ВЦ ИПХФ РАН, а затем на суперкомпьютерных установках СКЦ МГУ «Ломоносов» [3] с применением прикладных программных пакетов (ППП) VASP (Vienna Ab initio Simulation Package, <https://www.vasp.at>) и CPMD (<http://www.cpmd.org>) 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. 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 не-скольких сотен атомов.

В данной работе для моделирования изучаемых систем применен подход, основанный на применении функционала плотности с периодическими граничными условиями. В качестве базиса применены проектированные плоские волны PAW с соответствующим псевдопотенциалом, и функционал PBE. Предел по энергии (E_c), определяющий полноту базисного набора, был принят равным 400 эВ. При моделировании двумерных пластин вакуумный слой между ними составлял не менее 10 Å. Для моделирования объема $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ использовалась транслируемая удвоенная ячейка $\text{Li}_{20}\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_{24}$, включающая 50 атомов, а для моделирования поверхности - четыре таких ячейки (200 атомов). Рассчитанные для кристалла структурные параметры (а

$= b = 8.79 \text{ \AA}$ и $c = 12.80$) хорошо согласуются с экспериментом ($a = b = 8.72 \text{ \AA}$ и $c = 12.63 \text{ \AA}$). Для решения задачи взаимодействия поверхностей было выполнено моделирование (с полной оптимизацией геометрических параметров) строения бесконечно размножаемых в двух направлениях фрагментов твердого электролита (размножаемый фрагмент $\text{Li}_{80}\text{Ge}_8\text{P}_{16}\text{S}_{96}$), кремний-углеродной бумаги (размножаемый фрагмент $\text{Si}_{32}\text{C}_{38}$) и результата их взаимодействия (размножаемый фрагмент $[\text{Si}_{32}\text{C}_{38}][\text{Li}_{80}\text{Ge}_8\text{P}_{16}\text{S}_{96}]$). Для полимерных электролитов было выполнено моделирование (с полной оптимизацией геометрических параметров) строения бесконечных нанонитей $\text{LiНафион} \cdot n\text{ДМСО}$ ($n=0,1,8,16$), а в качестве размножаемых в пространстве фрагментов использованы $\text{Li}(\text{C}_{15}\text{O}_5\text{F}_{29}\text{S}) \cdot n(\text{H}_6\text{C}_2\text{OS})$ и $[\text{Li}(\text{C}_{15}\text{O}_5\text{F}_{29}\text{S}) \cdot n(\text{H}_6\text{C}_2\text{OS})]_2$, величиной от 51 до 262 атомов.

Для оптимизации электронного состояния использовался метод Метфесселя-Пакстона с параметром размытия (σ) 0.2 и аппроксимацией энергий на величину $\sigma = 0$. Такой подход приводит к автоматическому определению мультиплетности системы.

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 $\text{L}_j\text{C}_n\text{Si}_m$ 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. Для MD расчетов использовалось до 14000 шагов на расчет (например, разогрев до 400 К за 2000 шагов, выдержка при 400 К в течение 10000 шагов, охлаждение до 10 К за 2000 шагов и оптимизация структуры в стандартном режиме, временной шаг модели 1 фемтосекунда).

В последних версиях VASP, начиная с версии 5.4.1. (бета-версия – июнь 2015, final release – ноябрь-февраль 2015 года), прикладной пакет поддерживает использование CUDA технологий для расчетов методами стандартного и гибридного DFT (уравнения Hartree-Fock). Для большей части задач, использующих DFT, на ускорителях Tesla C2075 достигается ускорение (сравнивая версии VASP с поддержкой и без поддержки GPU ускорения) от 1.6 до 6 раз в зависимости от размерности задачи и ее типа. Это дает перспективу значительного убыстрения расчетов для

ППП VASP на «гибридных» вычислительных узлах (при обновлении VASP до версии выше 5.4), в том числе на существующих очередях СК «Ломоносов» и гибридных станциях ИПХФ. Помимо обновления версии VASP, требуется дополнительная перенастройка конфигурационного файла VASP, также весьма желательно обновление библиотек CUDA до версии не ниже 7.5.

4. Результаты моделирования

4.1 Моделирование структуры и контактной поверхности суперионных твердых электролитов

Моделирование структуры и контактов поверхностей кремния и твердого электролита $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ показало, что поверхности кристаллов электролита являются существенно неплоскими и состоят из чередующихся выступов и впадин, имеет "бугристую" структуру и плохо контактирует с "твердыми" кристаллическими поверхностями (типа кристаллического кремния и кремний-углеродной бумаги). При соприкосновении с поверхностью другого жесткого фрагмента это может ухудшать контакты между ними и снижать проводимость. При взаимодействии с металлическим литием кристалл $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ начинает разрушаться. Для ряда углерод-кремниевых композитов контакты с твердым электролитом также имеют существенные промежутки, что снижает эффективность транспорта ионов Li^+ . Отсюда следует, что набор электродов, с которыми может быть использован данный твердый электролит, может оказаться весьма ограниченным.

Для улучшения контактов между твердыми поверхностями можно использовать прослойки из жидкого или пластичного полимерного электролита, например, диметилсульфоксида (далее – ДМСО). В частности, переход катиона Li^+ из $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ в объем ДМСО не требует преодоления высокого потенциального барьера. Смоделированная структура и ее поверхности приведены на рис.1

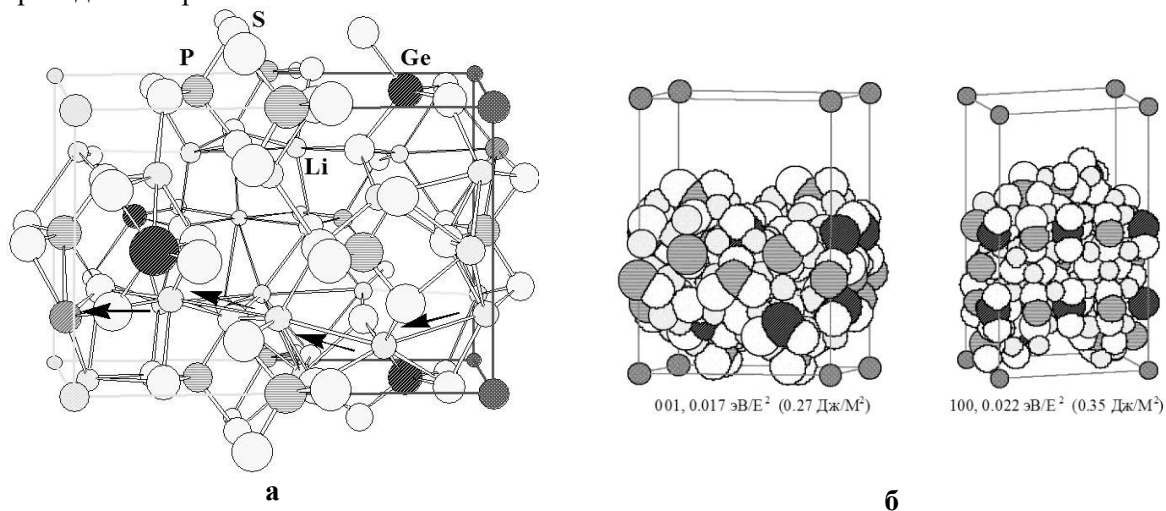


Рис.1. Структура (а) и два типа поверхности (001) и (100) кристалла $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$.

4.2 Взаимодействие твердого и полимерного литиевых электролитов с композитами на основе углеродных нитей и кремниевых нанокластеров

Квантово-химическое моделирование методом функционала плотности с учетом градиентной коррекции и периодических условий (PBE/PAW) было выполнено с применением пакета VASP для областей контакта твердого ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) и полимерного (на основе $\text{LiNaфион}^{\text{TM}}$ *диметилсульфоксида ($\text{LiNaфион}^{\text{TM}}$ *8ДМСО) электролитов с анодом в виде углеродных нитей, покрытых кремниевыми нанокластерами (Si_nC_m , $n/m \sim 1$) или кремний-углеродной «нанобумаги», сплетенной из таких же нитей. В качестве параметра эффективности использовалась средняя энергия связи электрода с электролитом dE (энергия, приходящаяся на один по-

вторяющийся в пространстве фрагмент кремний-углеродной бумаги $\text{Si}_{32}\text{C}_{38}$), которая определяется как разность между полной энергией кластера $E([\text{Si}_{32}\text{C}_{38}]^*[\text{электролит}])$ и суммарной энергией $E([\text{Si}_{32}\text{C}_{38}])$ и $E([\text{электролит}])$, т.е. $dE = E(\text{комплекс}) - E([\text{Si}_{32}\text{C}_{38}]) - E[\text{электролит}]$. Отрицательное значение разностей энергии говорит о том, что реакция объединения объектов энергетически выгодна.

На рис.2 приведены примеры смоделированных комплексов «электролит – Si_nC_m » различной размерности.

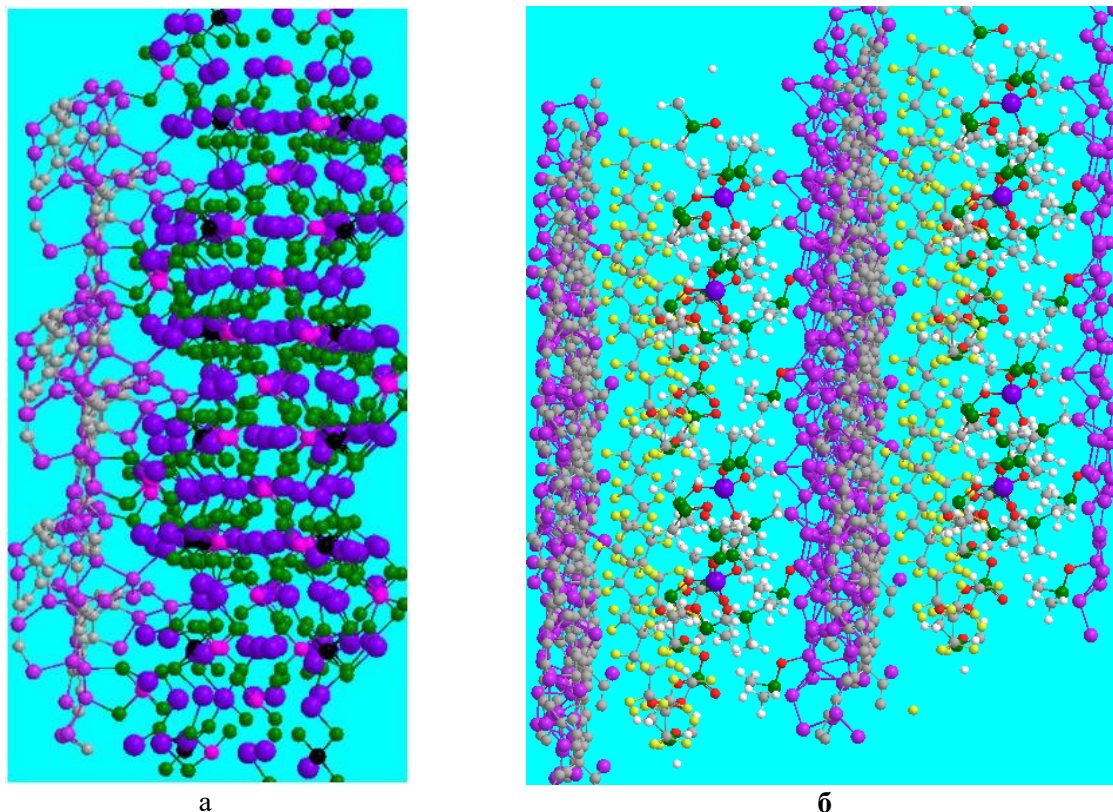


Рис.2. Модели структур комплексов твердого электролита $\text{Li}_{80}\text{Ge}_8\text{P}_{16}\text{S}_{96}$ (а) и полимерного электролита $[\text{LiNaфюн}^*8\text{ДМСО}]$ (б) со слоями кремний-углеродной «бумаги» $\text{Si}_{32}\text{C}_{38}$.

Моделирование перехода лития через границу «электрод – электролит», определения каналов миграции и величин потенциальных барьеров было проведено на примере взаимодействия твердого и полимерного литиевых электролитов с композитами на основе углеродных нитей и кремниевых нанокластеров. Было показано, что в чистом виде (без дополнительных прослоек электролитов в виде, например, диметилсульфоксида) не удастся достичь хорошего контакта твердого электролита $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ с анодом в виде углеродных нитей, покрытых кремниевыми нанокластерами (Si_nC_m), что ведет к снижению эффективности транспортных процессов на интерфейсе электрод-электролит. Напротив, в случае полимерного электролита (на основе $\text{LiNaфюн}^*\text{диметилсульфоксид}$) обеспечивается достаточный контакт электролита ($\text{LiNaфюн}^*8\text{ДМСО}$) с электродом (Si_nC_m) для движения лития с барьерами порядка 0.3 эВ в электролите и 0.4 эВ при переходе их электролита в электрод, что значительно улучшает параметры ЛИА.

4.3 Моделирование миграции ионов лития в неводном полимерном электролите

Методами квантовой химии и молекулярной динамики были смоделированы различные аспекты миграции катионов лития в комплексном электролите $\text{LiNaфюн}^*n\text{ДМСО}$, $n=0\div 18$) и строения, стабильности и электронных свойств мембран на основе данного электролита, включая влияние различных параметров: степень набухания электролита и ряд физико-химических свойств пластификатора, включающих молярный объем, координационное число и вязкость. На основе полученных транспортных моделей были сделаны выводы о возможных способах

миграции лития и их энергетических параметрах: 1) как переход четырехкоординированного лития через трехкоординированное состояние к соседнему окружению четырьмя молекулами ДМСО и 2) как перемещение комплекс-тетрасольвата $\text{Li}(\text{ДМСО})^{4+}$.

4.4 Основные результаты

Таким образом, оценки влияния состава электролита на целевые свойства аккумулятора на основе проведенного квантово-химического моделирования показало, что в объеме и на поверхности кристаллического литий-ионного проводника $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ барьеры на пути миграции катионов лития невелики как вдоль, так и поперек кристаллической ячейки, и в данном соединении ионная проводимость возможна в трех измерениях. Однако моделирование поверхности кристалла показало, что она имеет "бугристую" структуру и плохо контактирует с "твердыми" кристаллическими поверхностями (типа кристаллического кремния и кремний-углеродной бумаги). В присутствии жидких добавок (например, ДМСО) таких проблем не возникает, и катионы лития могут переходить из одного контактирующего вещества в другое без преодоления существенных потенциальных барьеров. При контакте с металлическим литием $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ разрушается. Моделирование области контакта твердого ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) и полимерного ($\text{LiНафион}^*\text{диметилсульфоксида} (\text{LiНафион}^*8\text{ДМСО})$) электролитов с электродом в виде углеродных нитей, покрытых кремниевыми нанокластерами (Si_nC_m), показало, что полимерные электролиты лучше контактируют с поверхностью электрода, чем твердые. Барьер перехода лития из полимерного электролита (в виде $\text{LiНафион}^*8\text{ДМСО}$) в электрод (в виде кремний-углеродной бумаги) оценен в ~ 0.4 эВ, что несколько больше, чем барьер миграции лития в электролите, который составляет ~ 0.3 эВ. Таким образом электроды в виде кремний-углеродной бумаги и электролиты в виде $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ и $\text{LiНафион}^*n\text{ДМСО}$ могут быть рекомендованы как новые перспективные претенденты для использования при создании литиевых аккумуляторов.

5. Заключение

Таким образом, на основе большого количества вычислительных экспериментов методами квантово-химического компьютерного моделирования проведены расчеты структур и поверхностей твердых и полимерных электролитов нового типа для ЛИА, взаимодействия их с различными нанообъектами 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) нанокомпозитов с расчетом структурно-энергетических характеристик и эволюции структур во времени (в зависимости от количества циклов литирования).

Рассчитанные модели структур, процессов и различных характеристик электролитов и их взаимодействия с анодными материалами 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 как компонентов, так и ЛИА новых типов в целом.

Результаты моделирования будут также использованы для определения условий оптимального синтеза и производства наиболее энергетически выгодных и промышленно пригодных электролитных материалов новых типов Li-ионных источников тока и сочетаемых с ними анодных материалов.

Литература

1. В.М. Волохов, Д.А. Варламов, Т.С. Зюбина, А.С. Зюбин, А.В. Волохов, Г.А. Покатович Суперкомпьютерное моделирование нанокомпозитов на основе углерода и кремния в Li-ионных источниках тока нового типа // Суперкомпьютерные дни в России (Russian Super-

- computing Days): Труды международной конференции (28-29 сентября 2015 г., г. Москва). – М.: Изд-во МГУ, 2015. – с.453-464
2. В.М. Волохов, Д.А. Варламов, Т.С. Зюбина, А.С. Зюбин, А.В. Волохов, Г.А. Покатович Суперкомпьютерное моделирование транспортных и энергетических процессов в нанокompозитных материалах на основе углерода и кремния // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2016): труды X международной научной конференции (28 марта – 1 апреля 2016 г., г. Архангельск, САФУ). Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. с.105-117
 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 $\text{Pt}_{29}/\text{SnO}_2$. 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, DOI:10.7868/S0044457X16010256

Supercomputer modeling of processes of interaction of silicon-carbon nanostructured electrodes and solid-state electrolytes in Li-ion power sources

V.M. Volokhov¹, D.A. Varlamov^{1,2}, T.S. Zyubina¹, A.S. Zyubin¹, A.V. Volokhov¹

Institute of Problems of Chemical Physics RAS¹, Institute of experimental mineralogy RAS²

On several supercomputer resources (IPCP RAS, SRCC MSU, JSCC RAS) computer quantum-chemical modeling by tools of an VASP applied package of structure of interfaces between electrodes on a basis silicon-carbon nanostructured composites and perspective solid-state electrolytes, and also the transport, structural and energetic processes taking place in Li-ion power sources of current during charging/discharge cycles is executed. Estimates of impact of various temperature conditions on structures of nanosystems and the characteristic of the specified processes are made by tools of molecular dynamics.

Keywords: computer simulation, silicon-carbon nanocomposites, Li-ion power sources, VASP applied package, quantum chemistry, molecular dynamic.

References

1. V.M. Volokhov, D.A. Varlamov, T.S. Zyubina, A.S. Zyubin, A.V. Volokhov, G.A. Pokatovich Superkomp'yuternoe modelirovanie nanokompozitov na osnove ugleroda i kremniya v Li-ionnyh istochnikah toka novogo tipa [The supercomputer simulations of nanocomposites based on carbon and silicon in the new type of Li-ion power sources] Superkomp'yuternye 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
2. V.M. Volokhov, D.A. Varlamov, T.S. Zyubina, A.S. Zyubin, A.V. Volokhov, G.A. Pokatovich Superkomp'yuternoe modelirovanie transportnyh i ehnergeticheskikh processov v nanokompozitnyh materialah na osnove ugleroda i kremniya [Supercomputer simulations of transport and energy processes in nanocomposite materials based on carbon and silicon] // "Parallel'nye vychislitel'nye tehnologii (PaVT'2016)", trudy X mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii (1-3 aprelja 2014 g., g. Rostov-na-Donu) [Parallel Computational Technologies (PCT'2016): Proceedings of the X International Scientific Conference (28 march -1 April 2016, Arkhangelsk)]. Chelyabinsk, Publishing of the South Ural State University, 2016, p.105-117
3. Voevodin V.I., Zhumatij S.A., Sobolev S.I., Antonov A.S., Bryzgalov P.A., Nikitenko D.A., Stefanov K.S., Voevodin V.I. Praktika superkomp'yutera "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'yuternye 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 Pt₂₉/SnO₂ 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