

# Суперкомпьютерное моделирование нанокompозитных компонентов и транспортных процессов в Li-ионных источниках тока новых типов

## The Supercomputer Simulation of Nanocomposite Components and Transport Processes in the Li-ion Power Sources of new types

В.М. Волохов, **Варламов Дмитрий**, Т.С. Зюбина, А.С. Зюбин,,  
А.В. Волохов, Е.С. Амосова  
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
Московская область, [dima@iem.ac.ru](mailto:dima@iem.ac.ru)*



# НРС и прикладные исследования



# Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА)

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. Необходимо создать электрохимические экологически безопасные ЛИА новых типов с повышенной (в 3-4 раза) энергоемкостью, числом циклов заряда-разряда, способностью работать в условиях низких и высоких температур, с высокими значениями удельной энергии.

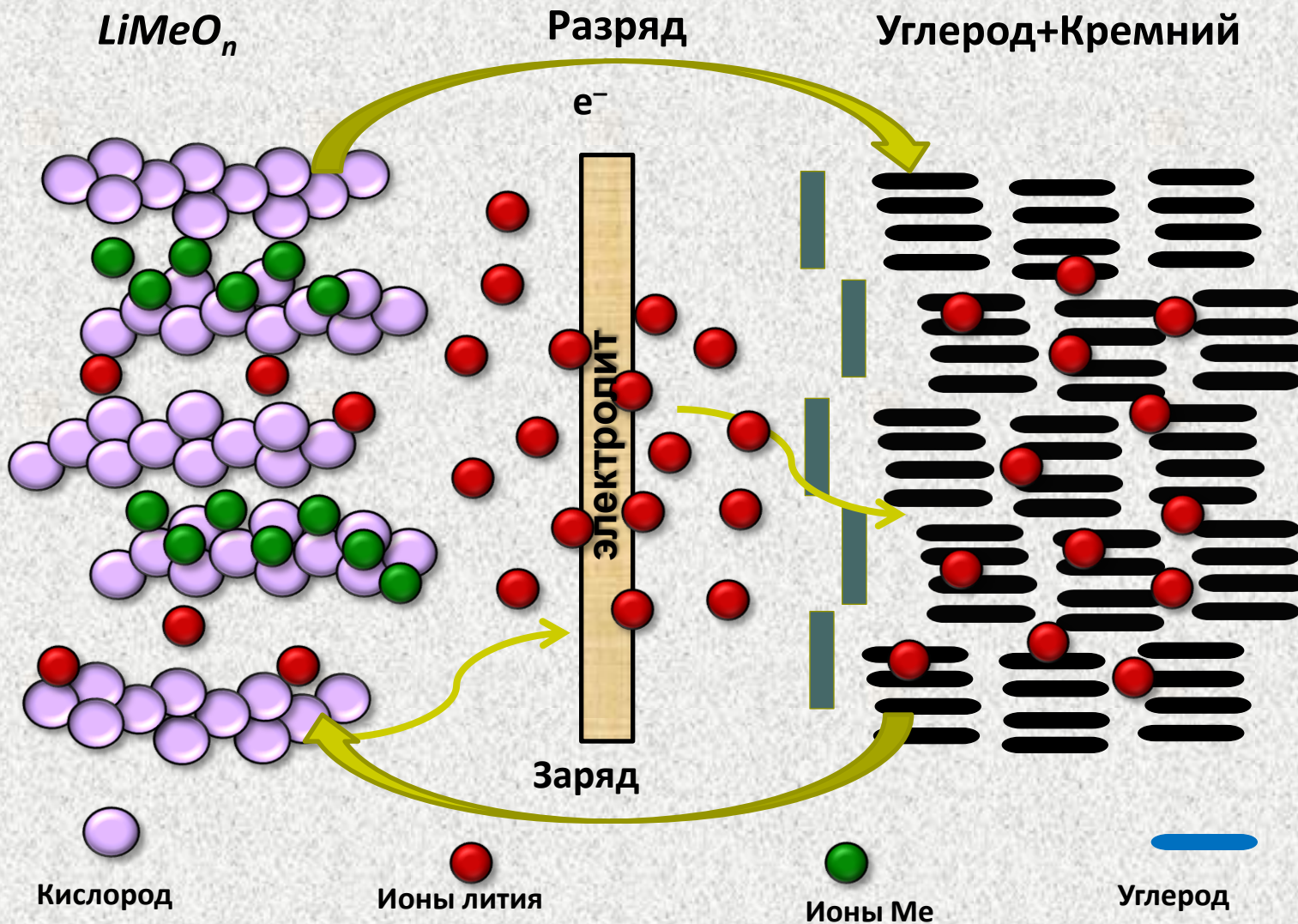
## Главные области применения

1. компактные переносимые возобновляемые источники тока
2. экологически чистый авиа- и автотранспорт

## ПРОБЛЕМЫ:

1. Энергоемкость (в 3-4 раза)
2. Долговечность (циклы зарядки)
3. Экологичность
4. Стабильность
5. Цена

# Принципиальная схема литий-ионных источников тока



Численное моделирование элементарных процессов и различных механизмов химических реакций и транспортных процессов в **ЛИА** ведет к улучшению контроля над химическими реакциями внутри них и делает возможным создание наиболее оптимальных наноматериалов с точки зрения энергоэффективности, устойчивости материалов в процессе циклов зарядки-разрядки, ценообразования конструктивных материалов и экологичности процессов утилизации:

Это ведет к:

- удешевлению производства
- повышению энергоемкости в 3-4 раза
- увеличению скорости зарядки и времени жизни
- расширению диапазона рабочих температур
- улучшению экологии производства, эксплуатации и утилизации ЛИА.

# Углерод vs. Кремний ± Углерод

Графит или графитоподобные углеродные структуры имеют емкость по литию до одного иона лития на 6 атомов углерода  $\text{LiC}_6$ , что дает емкость по заряду  $\sim 0.37 \text{ А}\cdot\text{ч/г}$ .

Кристаллический Si дает емкость по литию (электрохимическую), превосходящую таковую для углерода более чем в 10 раз (4-9  $\text{А}\cdot\text{ч/г}$  для Si как  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  и  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ).

Увы, такое преимущество не удастся полностью реализовать вследствие глубоких структурных изменений используемых модификаций кремния (в процессе литирования происходит резкое изменение объема кремния, приводящее к разрушению анода). Необходимо моделирование поведения лития на поверхности и в объеме аморфного наноструктурированного кремниевого анода (структуры типа «снежный ком» и «ядро-оболочка», нановолокна и нанобумага и т.п.) для выяснения возможности включения его в состав анодной части литиевого источника тока.

# Твердые и полимерные электролиты

В качестве первоочередной задачи – моделирование твердых и полимерных электролитов состава  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  и  $\text{Li-Nafion}^{\text{TM}*}$   $n$ -ДМСО ( $n=0-18$ ) с высокой проводимостью по ионам лития ( $\text{Nafion}^{\text{TM}}$  – sulfonated tetrafluoroethylene based fluoropolymer-copolymer, ДМСО – Диметилсульфоксид), не реагирующих с Si-C нанокompозитами и устойчивых к низким и высоким температурам.

Необходимо также моделирование транспортных процессов перемещения лития между электродом и электролитом и структурных и энергетических характеристик этих процессов

## Физико-химическая сущность задачи

В исследовании проводилось моделирование основных стадий физико-химических процессов, происходящих в *композитных наноструктурированных материалах электродов ЛИА на основе углерода и кремния (наночастицы, нанотрубки, нанопроволоки и кристаллические поверхности) и твердых электролитах*. Моделирование проводилось с использованием пакетов VASP (MD-VASP) в рамках метода функционала плотности с учетом градиентной коррекции (DFT/PBE) и периодических граничных условий. Также использованы ППП CPMD (<http://www.cpmd.org>) и Gaussian (<http://www.gaussian.com>)



# Прикладной программный пакет (ППП) VASP

(Vienna Abinitio Simulation Package, <https://www.vasp.at>)

ППП VASP предназначен для моделирования 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. 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 используются эффективные схемы диагонализации матриц и смешивания электронной плотности Pulay/Broyden, а также значительно улучшены процедуры сходимости процессов ССП и оптимизации. Обеспечивает хорошую точность описания систем до нескольких сотен атомов. Поддерживает CUDA™

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ

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. Тем не менее, 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.

## CUDA технологии в пакете VASP

Начиная с версии 5.4.1. (бета-версия – июнь 2015, final release – ноябрь-февраль 2015 года), прикладной пакет VASP (<http://www.vasp.at>) 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.

## Особенности проведения расчетов

Выполнено более 2000 вычислительных экспериментов длительностью от нескольких часов до месяцев на разнородных вычислительных ресурсах (суперкомпьютерные кластеры и высокопроизводительные гибридные установки ИПХФ РАН, СК «Ломоносов» СКЦ МГУ, МВС-100 МСЦ РАН). При проведении расчетов были использованы различные пулы процессоров, от 16 до 128 CPU (с различным количеством ядер на процессор), с обязательным наличием локальных дисков, при этом достаточное эффективное ускорение пакета VASP наблюдалось при кол-ве CPU до 40-48. Больше влияние оказывает наличие RAM > 2 Гб на ядро + SSD диски.

В упрощенном виде время расчета поведения средних/больших атомных кластеров  $Si_{7-350}$  определяется сутками (до 80 часов), а моделирование мезосистем  $Si_n C_m (L_i N_j)$  в целом (с размерностью в тысячи атомов) оценивается ориентировочно вплоть до  $n \cdot 10^6$  процессоро-часов (до месяцев расчетов)

# Ресурсы ИПХФ РАН

## Базовый кластер:

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)

## GPU эксперименты

- ❑ 2 high-performance station (2 x 12 cores [2x6 3.46GHz Intel® Xeon® X5675], 48 Gb RAM, 3 Tb HDD/SSD, 2 GPU Nvidia Tesla C2075, 3 x Gigabit Ethernet, peak performance up to 1,3 Tflp double precision and 2.3 Tflp ordinary precision)
- ❑ Workstation *Godwin* SB 460 – 2 x 12 core E5-2690V3, MB iC612, RAM **256Gb** DDR4 Reg, SSD 480Gb + 4 Tb SATA, 2 GB Lan + Nvidia GTX 770

# Статистика использования ресурсов

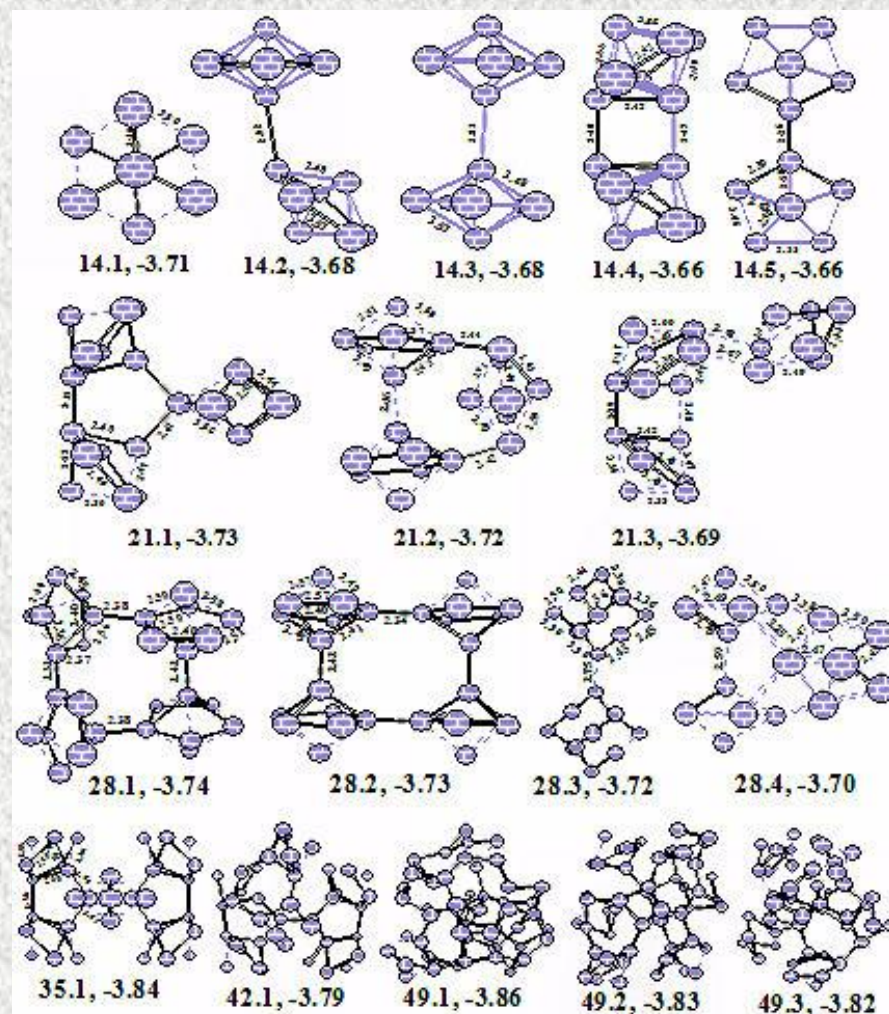
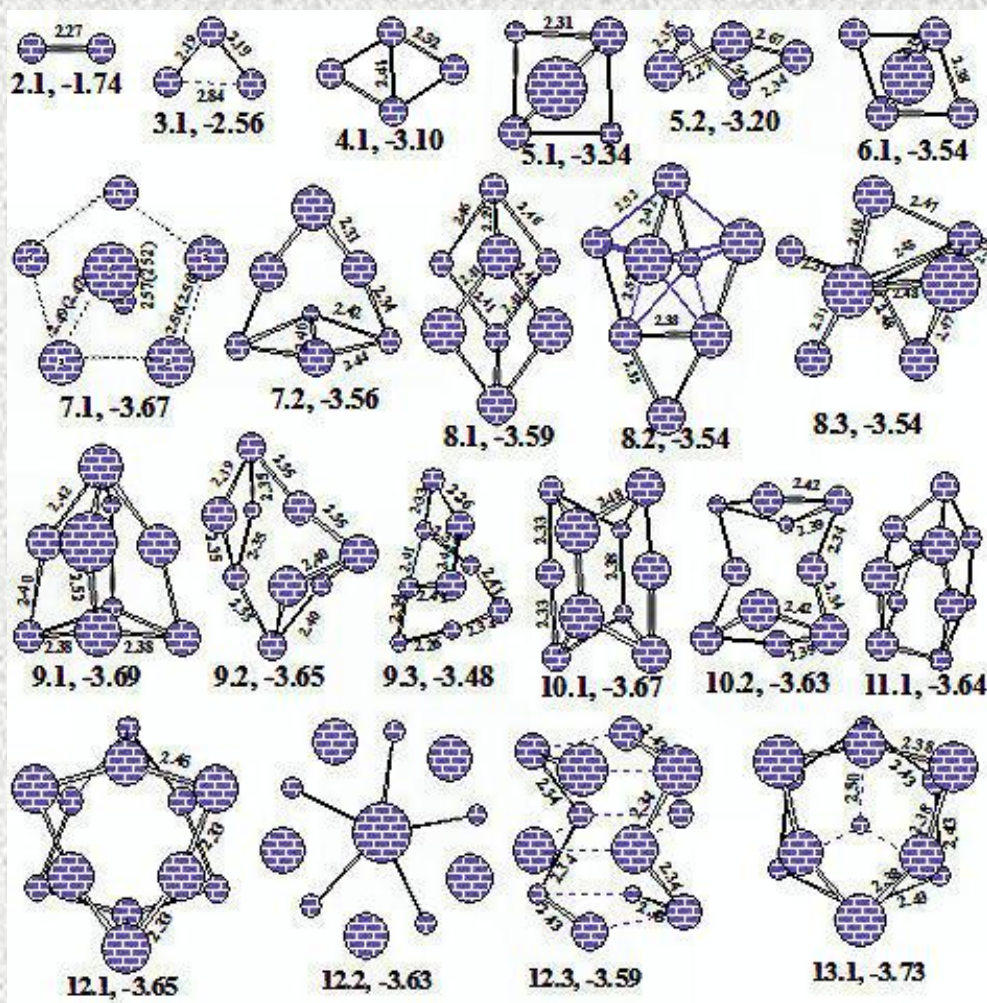
1. «Ломоносов-1» – примерно 40-45% экспериментов (+«Чебышёв»)
2. Кластер ИПХФ – 50%
3. Рабочие станции ИПХФ и ИЭМ РАН с поддержкой GPU Nvidia – 2-3%
4. МВС-100 – единичные эксперименты

# Основные направления компьютерного моделирования компонентов ЛИА

- геометрия, энергетические и электронные характеристики нанокластеров  $Si_n$  ( $n=2\div 350$ ) и нанокompозитных (Si-C) «кораллов» с разветвленным углеродным;
- геометрия, энергетические и электронные характеристики обогащенных Si углеродных нановолокон, нанотрубок, «нанобумаги» с мономерной углеродной структурой;
- процессы литирования-делитирования электродных материалов на основе кремния и углерода;
- структура, энергетические и электронные характеристики твердых и полимерных электролитов с высокой проводимостью по ионам лития;
- процессы транспорта ионов лития в электролитах и на границе электрод-электролит;
- многократные циклы зарядки-разрядки в зависимости от степени насыщения литием и температурных условий

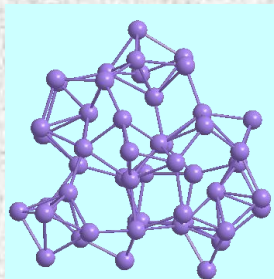
# От простого к сложному

## Межатомные расстояния, геометрия, энергетические параметры малых/средних кластеров $Si_n$ ( $n=2+14$ и $14+49$ )

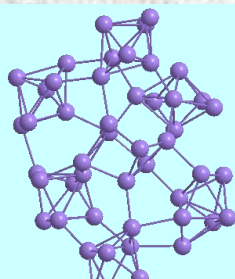




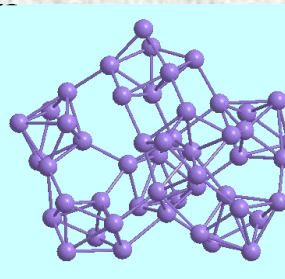
# Большие стабильные мезоструктуры $\text{Si}_n$ ( $n = 49, 56, 91, 105, 112$ ) типа «снежный ком»



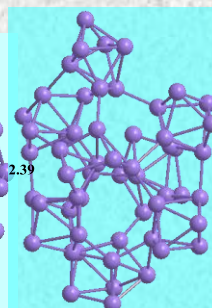
0  
49.1



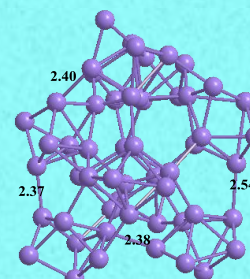
1.29  
49.2



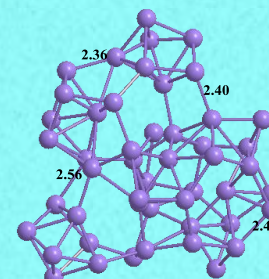
1.79  
49.3



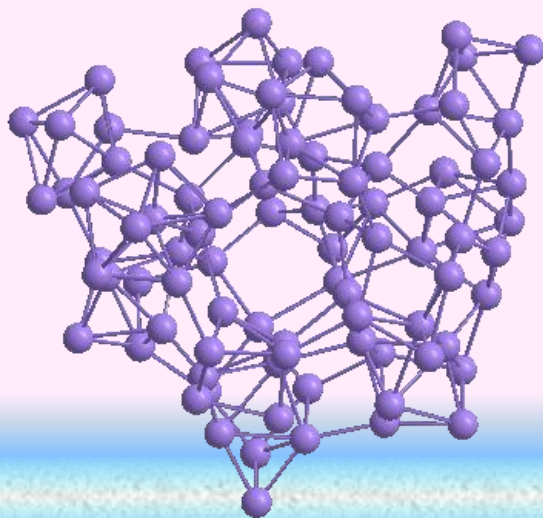
0  
56.1



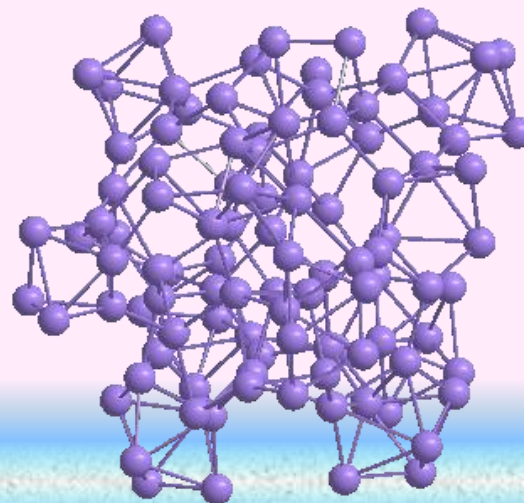
0.39  
56.2



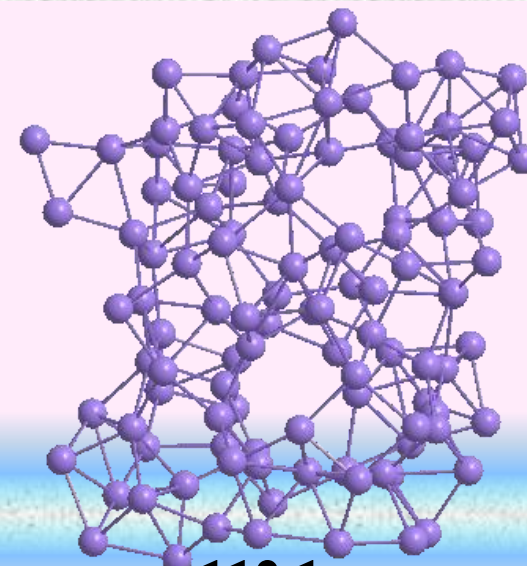
0.61  
56.3



91.2

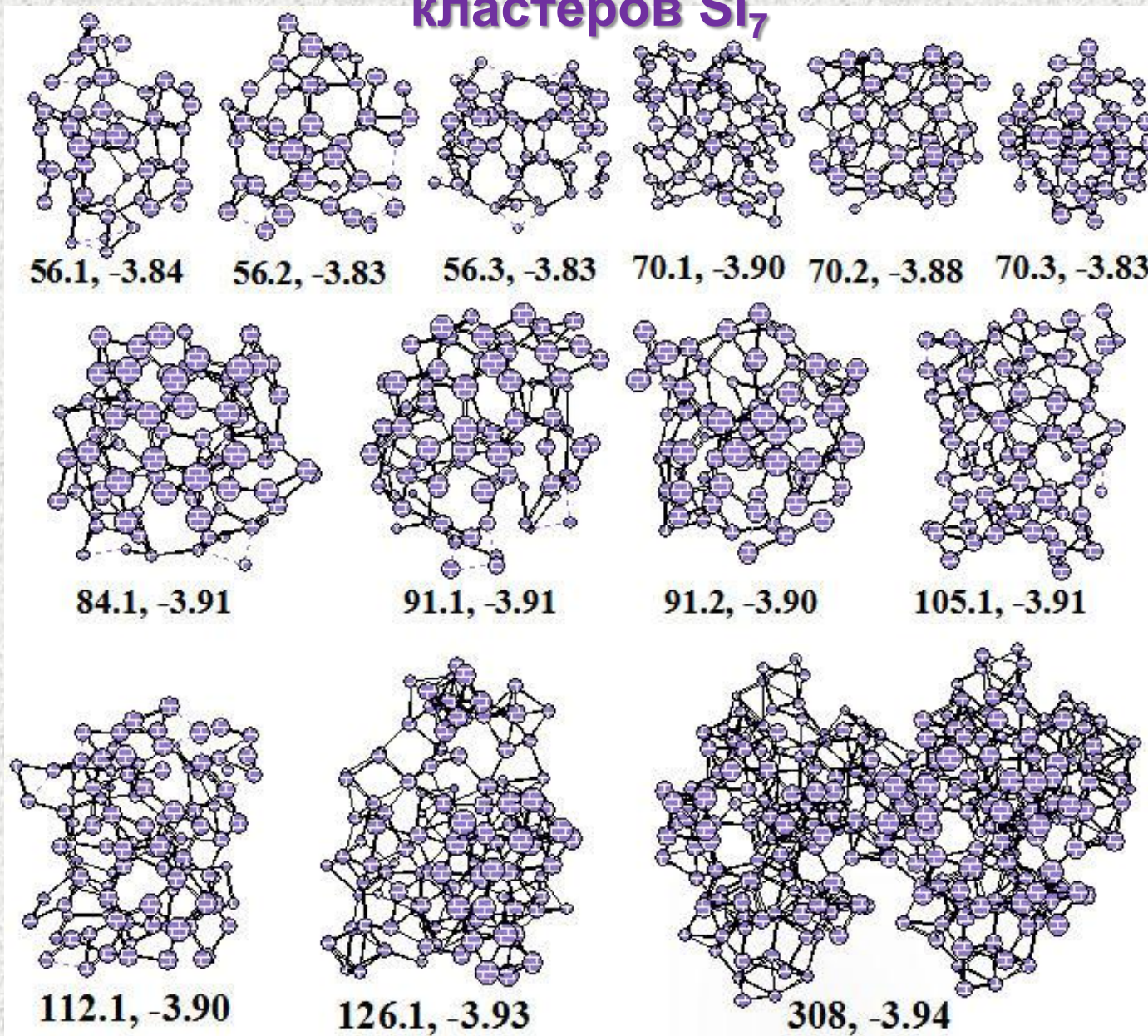


105.1

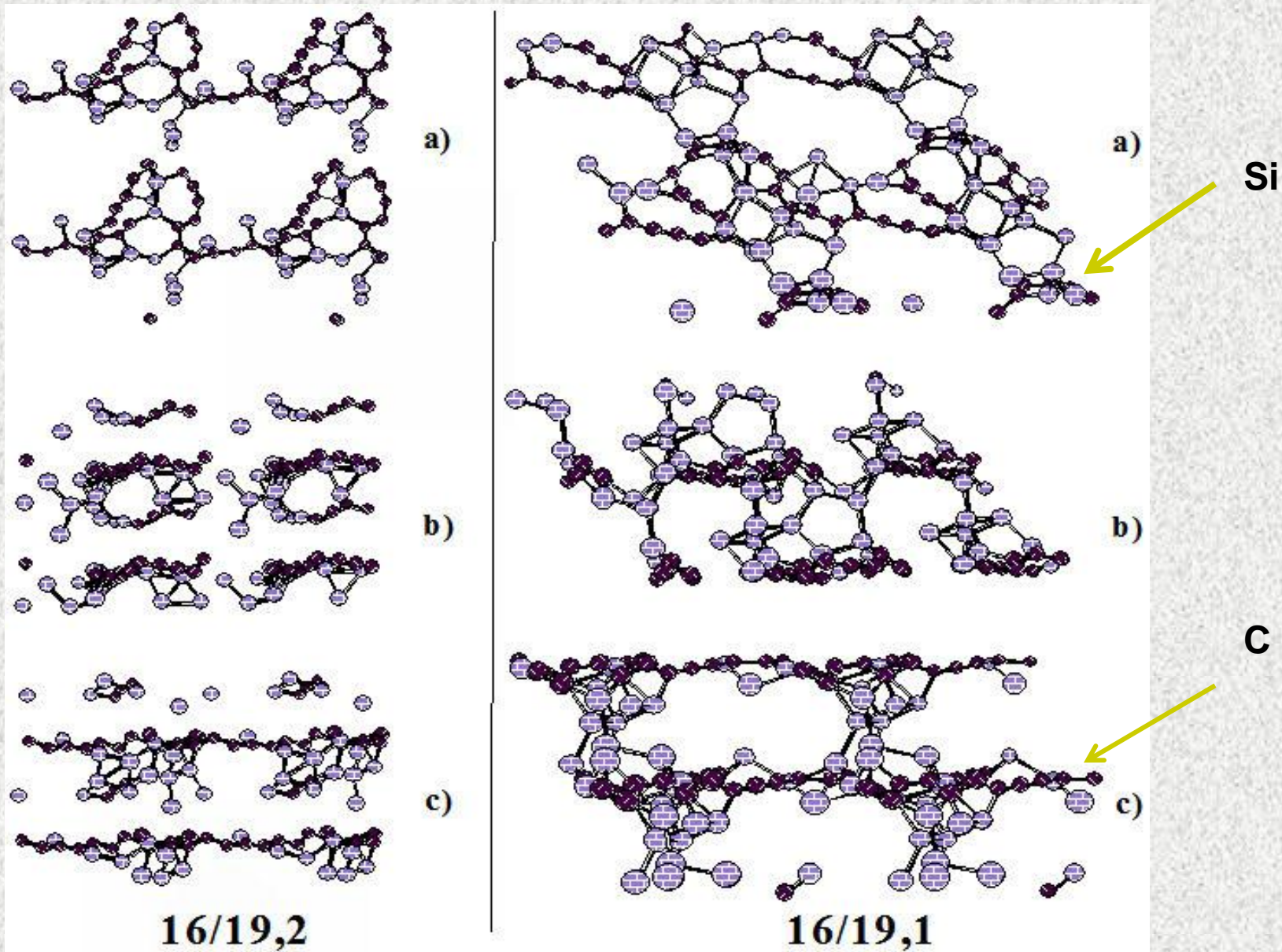


112.1

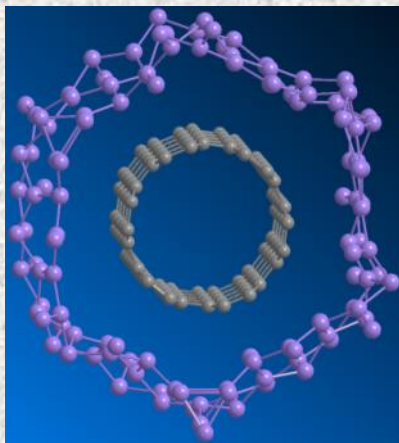
# «Гигантские» мезоструктуры $\text{Si}_n$ ( $n = 56 \div 308$ ) на базе кластеров $\text{Si}_7$



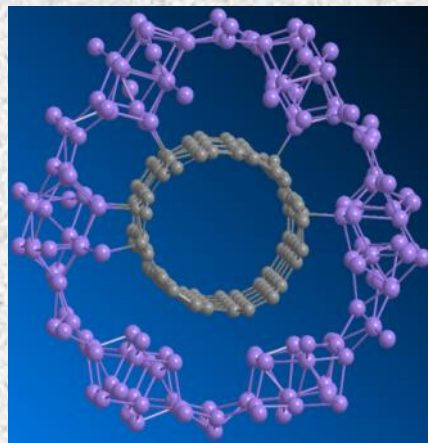
# Модели изомеров «нанонитей» $[\text{Si}_{16}\text{C}_{19}]_k$



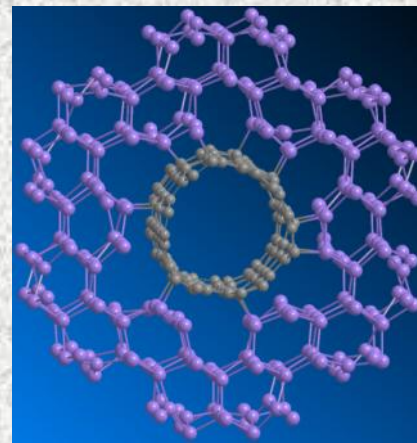
# Модели углеродных нанотрубок, окруженных слоем кремния и кремниевых стержней различной степени сложности



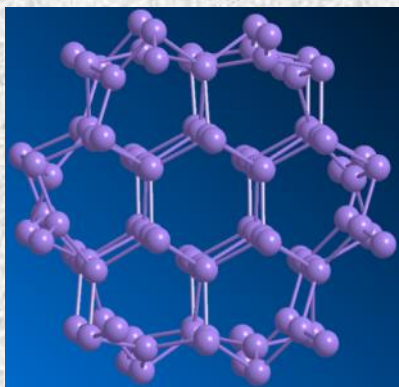
$\text{Si}_{120}/\text{C}_{120}$



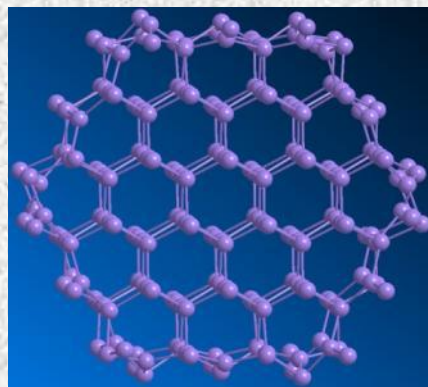
$\text{Si}_{168}/\text{C}_{120}$



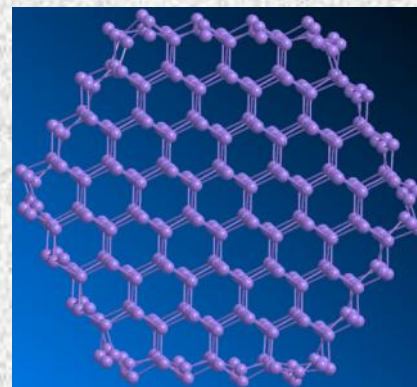
$\text{Si}_{288}/\text{C}_{120}$



L=2, De/n 4.14 эВ

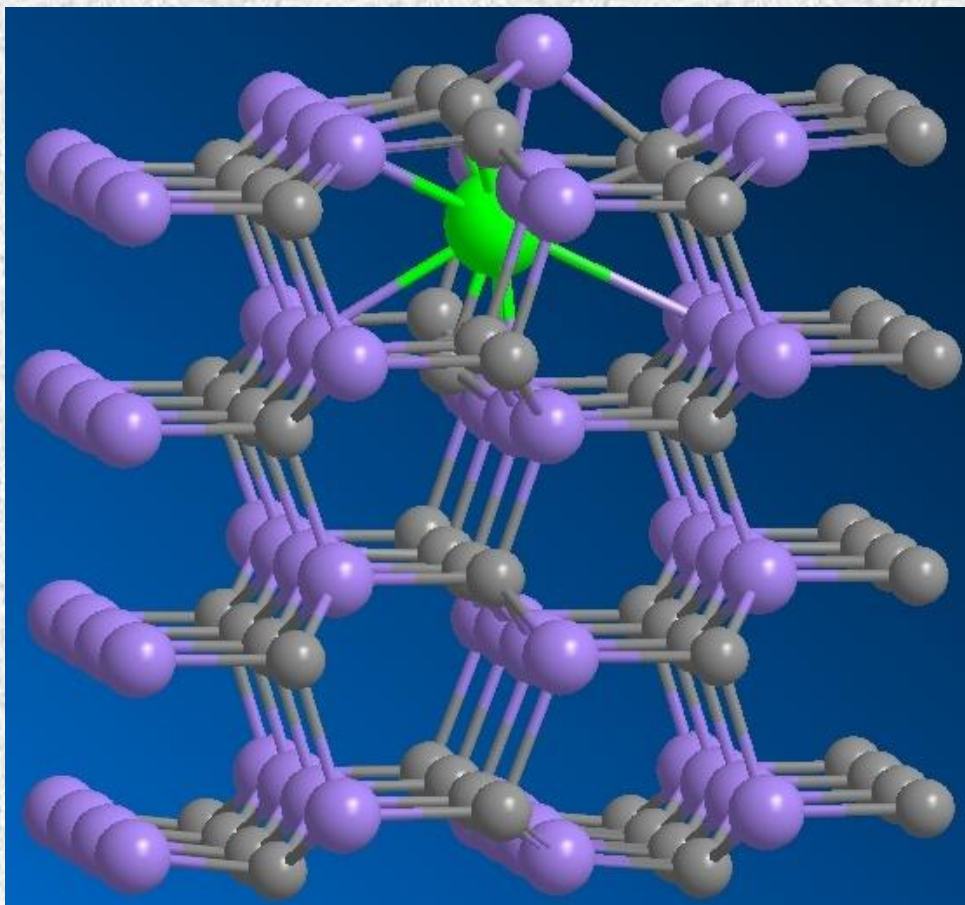


L=3, De/n 4.28 эВ

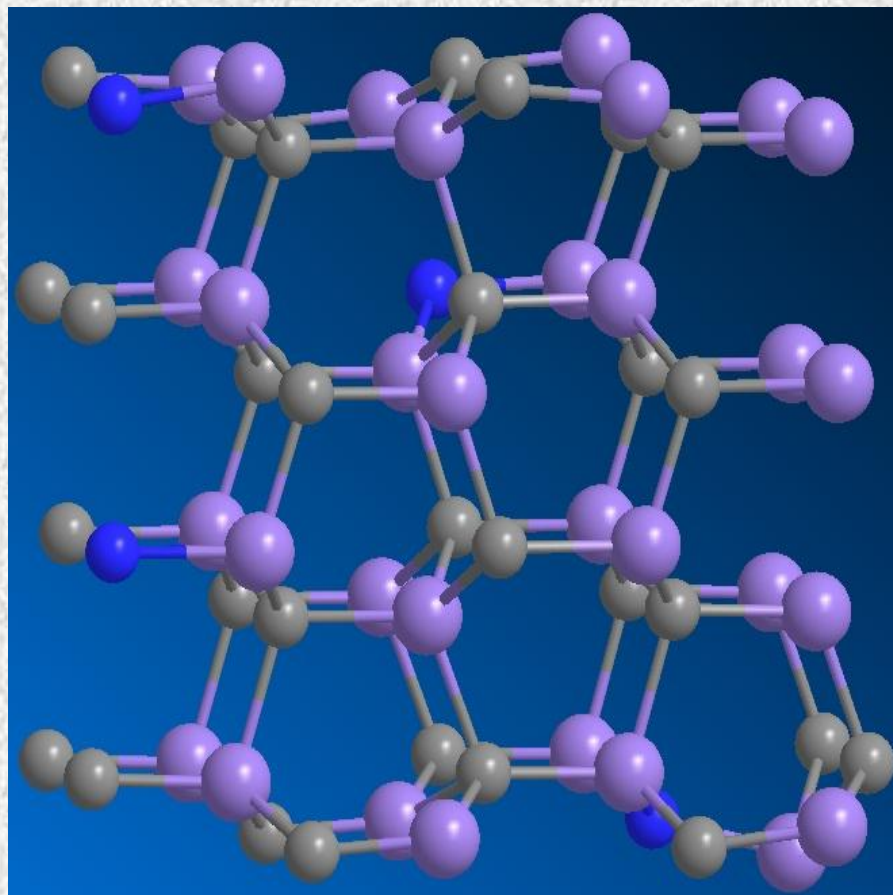


L=4, De/n 4.35 эВ

# Модель карбида кремния с атомами лития и азота

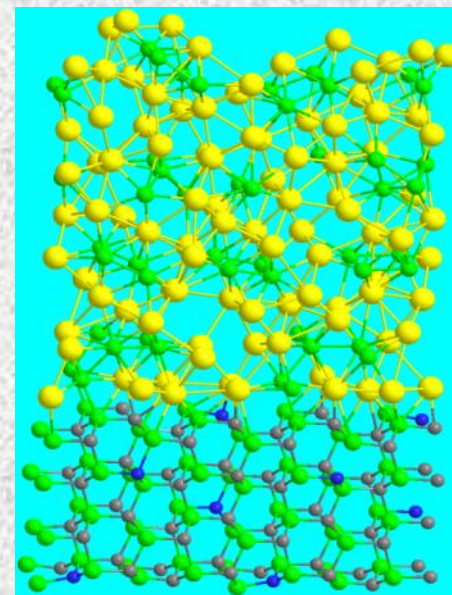
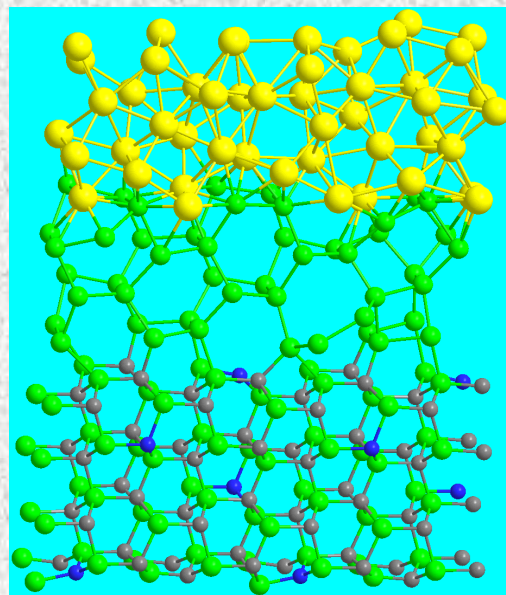
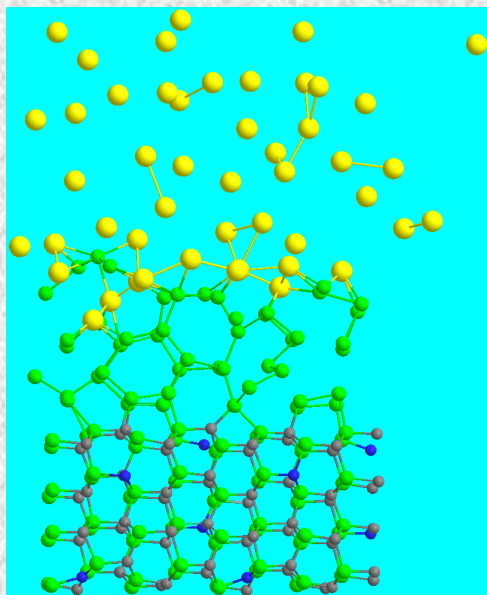


**Литий**



**Азот**

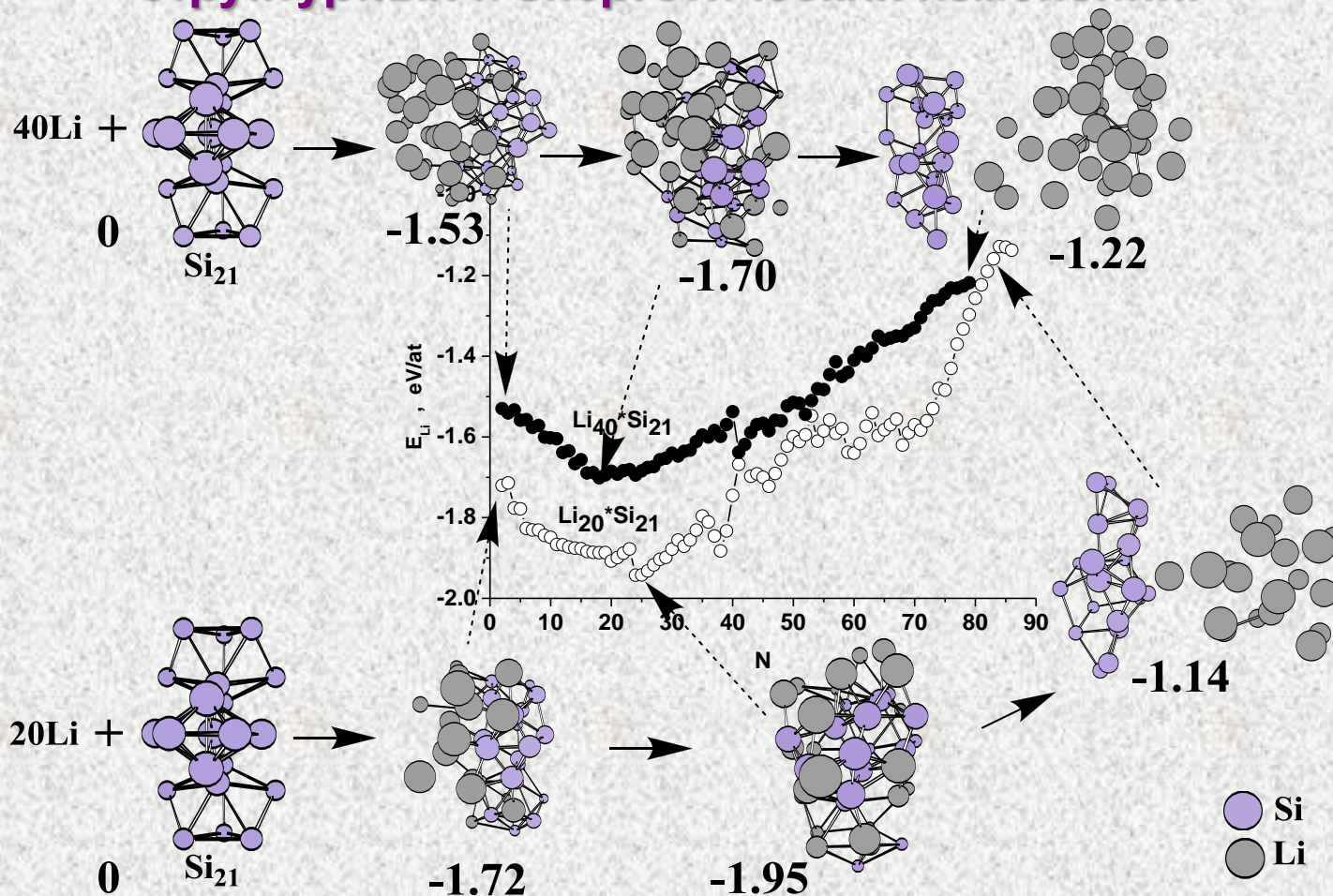
# Моделирование транспортных процессов в электродах на основе Si и C и внедрения атомов лития при разных соотношениях Li:Si (1:1, 2:1, 3:1)



## Моделирование формирования литированных структур $\text{Si}_{64}\text{C}_{56}\text{N}_8/\text{Si}_{48}/\text{Li}_{48}$

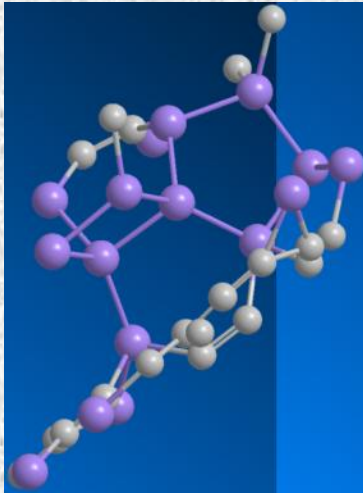
Установлено, что внедрение лития в кремний энергетически более выгодно, чем формирование слоя металла на его поверхности, но по мере увеличения концентрации лития энергетическая разница снижается, т.е. внедрение становится все менее энергетически выгодным, а сетка из атомов кремния разбивается на все более мелкие фрагменты.

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

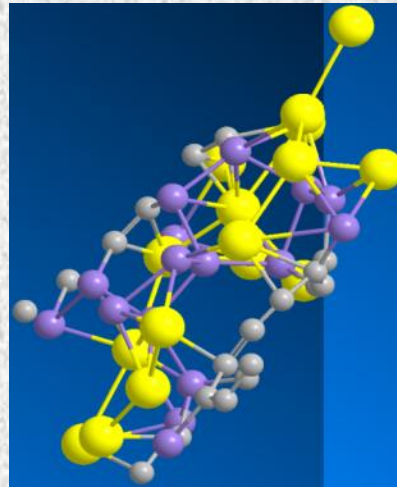


Модели структур и график изменения энергии взаимодействия атомов лития с кластером кремния в процессе первого цикла литирования-делитирования (в эВ/ат)

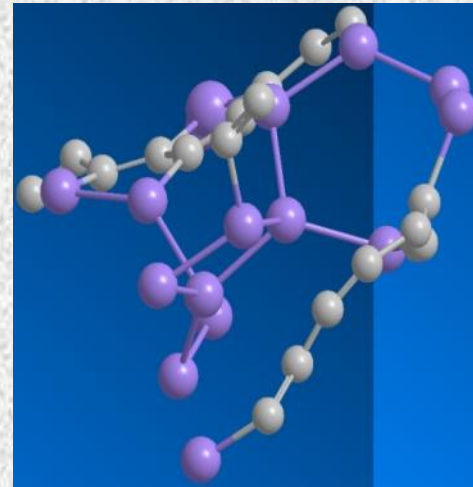
# Выяснение структурных и энергетических изменений в процессе поглощения атомов лития нанокластерами



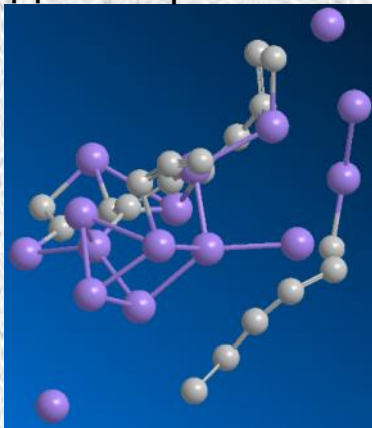
а) До литирования



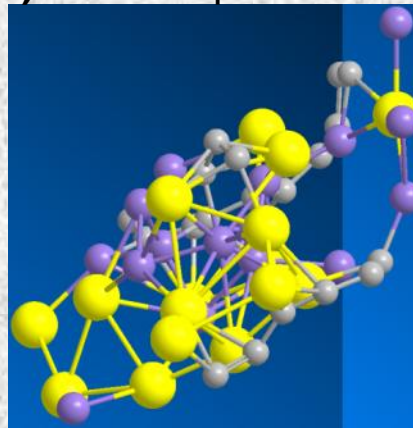
б) 1-е литирование



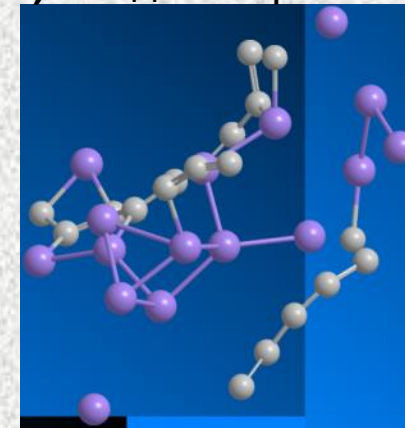
в) 1-е делитирование



г) 9-е делитирование



д) 10-е литирование



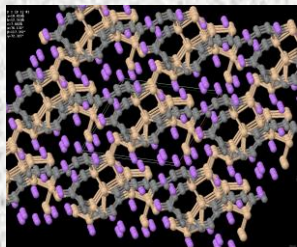
е) 10-е делитирование

Изменение структуры комплекса  $[\text{Si}_{16}\text{C}_{19}\text{Li}_{16}]_n$  при разных циклах литирования-делитирования. После 2-3 цикла атомы лития меняют структуру кремний-углеродного каркаса так, что образуются удобные для лития каналы. Далее структура кремний-углеродного каркаса не меняется



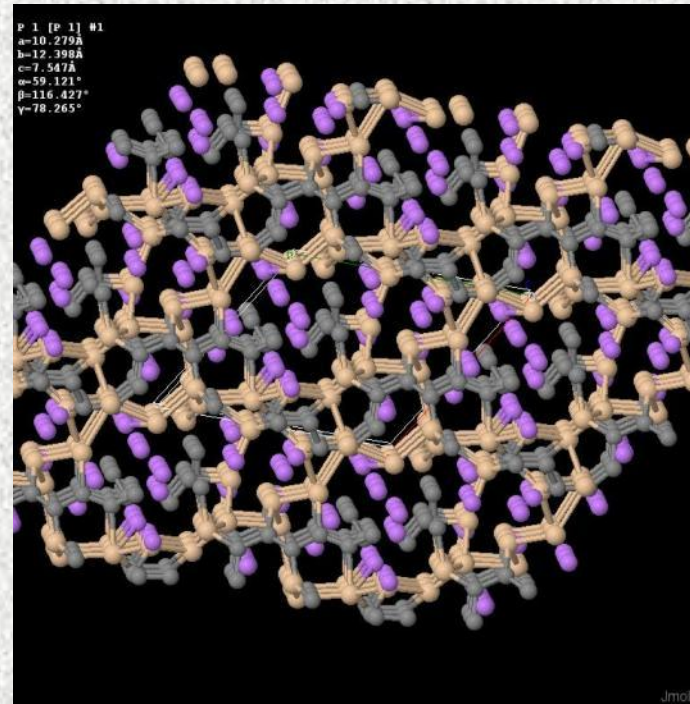
# Компьютерное моделирование агрегации исходных и литированных наночастиц: формирование мезоструктур

Бесконечные нановолокна  $\text{Si}_n\text{C}_m$  имеют большое количество пустот, перспективных с точки зрения накопления ионов лития без заметных изменений параметров решетки, т.е. их электронная проводимость лучше, чем у кристаллов кремния и кремниевых стержней



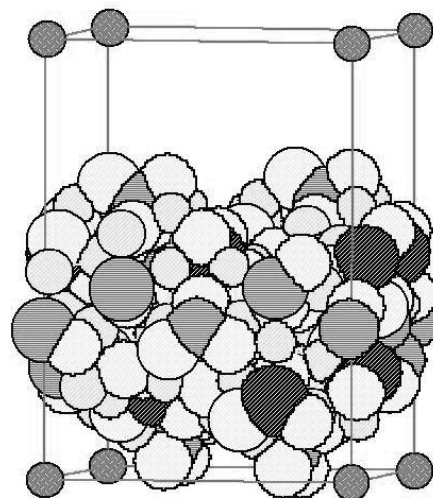
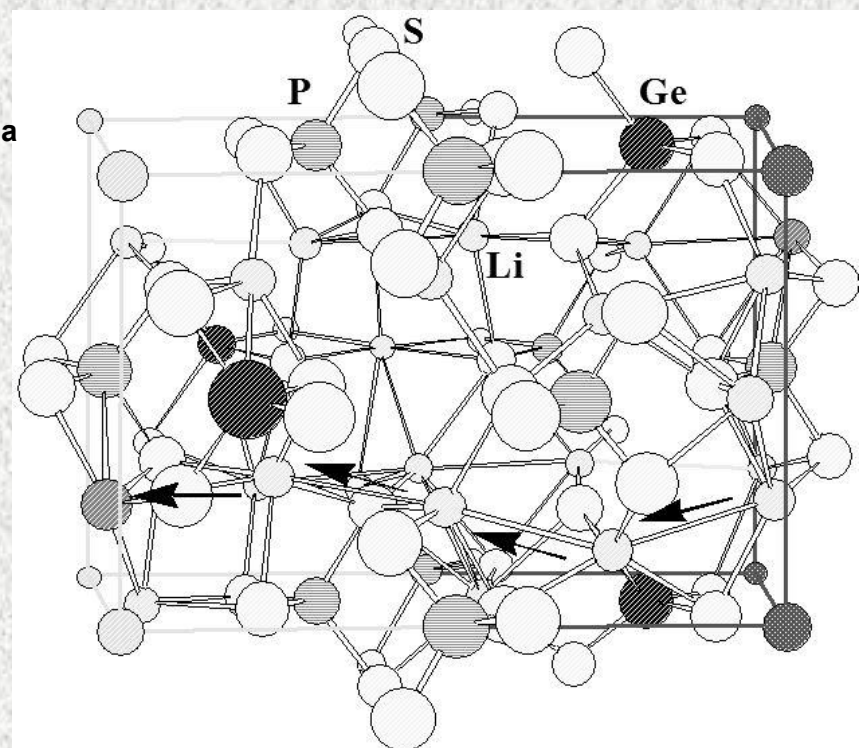
$\text{Si}_{16}\text{C}_{19}\text{Li}_{16}$ , уровень расчета PBE/PAW, 0° K

$\text{Si}_{16}\text{C}_{19}\text{Li}_{16}$ , Уровень расчета MD/PBE/PAW, 340° K, 10000 шагов

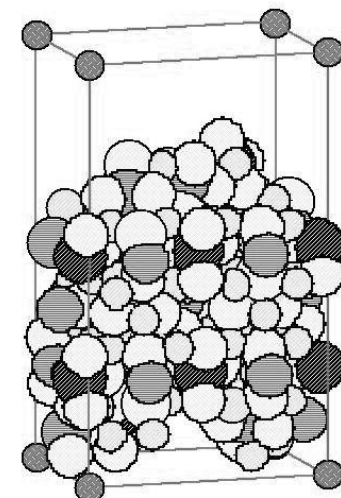


**Компьютерные модели сложноструктурированных агрегатов  $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}\text{Li}_{16}$ , устойчивых к многочисленным циклам литирования-делитирования**

# Структура и поверхности кристалла твердого электролита $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$



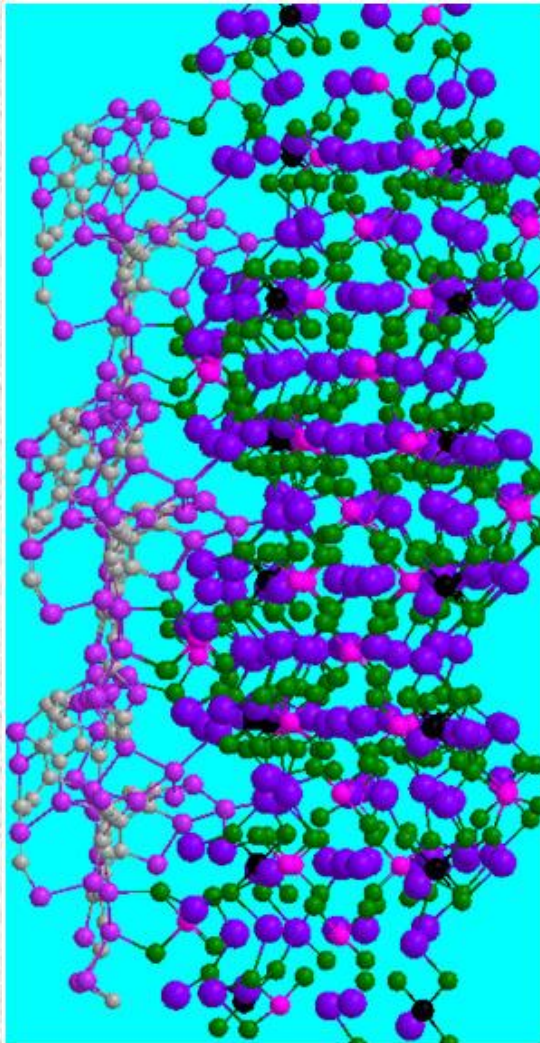
001,  $0.017 \text{ эВ/}\text{\AA}^2$  ( $0.27 \text{ Дж/М}^2$ )



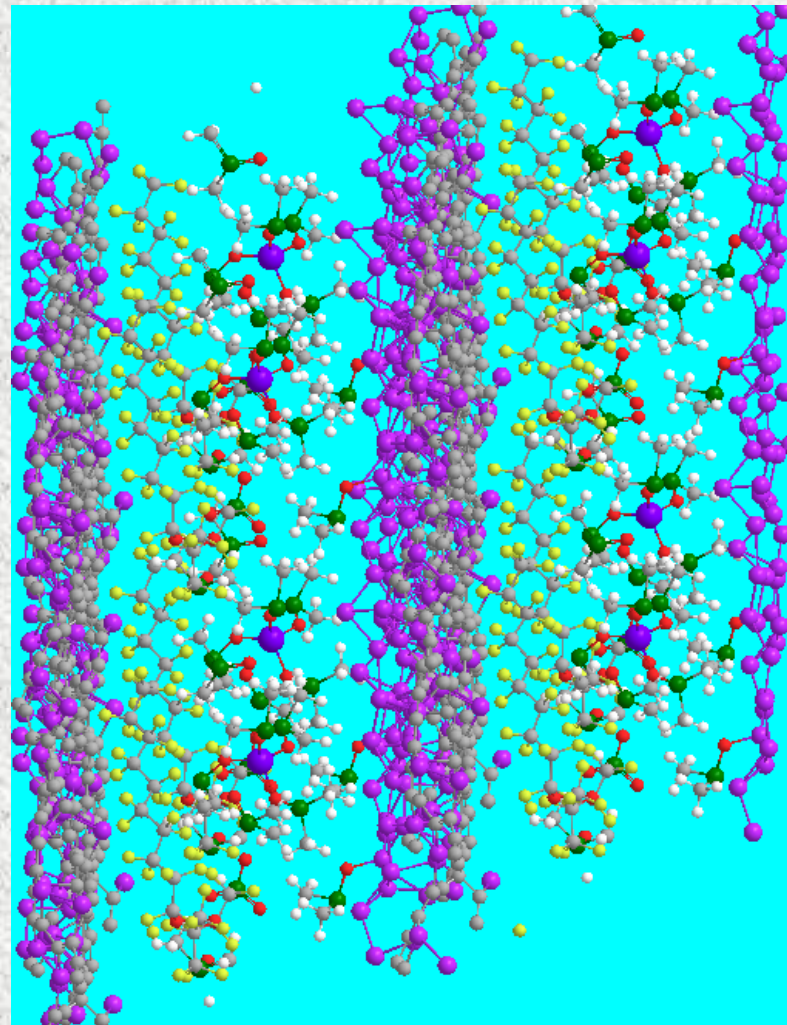
100,  $0.022 \text{ эВ/}\text{\AA}^2$  ( $0.35 \text{ Дж/М}^2$ )

Моделирование комплексов Si-C “нанобумаги”  $\text{Si}_{32}\text{C}_{38}$  с:  
(A) твердый электролит  $\text{Li}_{80}\text{Ge}_8\text{P}_{16}\text{S}_{96}$  и (B) полимерный  
электролит LiNafion™ \* 8-dimethylsulfoxide

A



B



# Адекватность моделей

Для оценки адекватности, достоверности и точности компьютерной модели проводился ряд испытаний ее различными методами. Расчетных модельные данные, получаемые в ходе эксплуатации модели при **различных внешних параметрах** и с **различным составом ее компонентов**, сопоставлялись с:

- наблюдаемыми или измеряемыми в экспериментах *аналитическими данными* (спектральные данные, рентгеноструктурные, электронно-микроскопические и рамановские измерения структурных параметров, тепловые эффекты, энергии связи в наноструктурах);
- *теоретическими данными*, полученными на основании строгих физико-химических расчетов;
- *данными моделирования*, проведенных другими способами или с построением других сторонних математических моделей и программных средств

# Примеры сравнения модельных и наблюдаемых данных

1. параметры ячеек Si-C агрегатов: для кластеров кристаллического кремния рассчитанный параметр  $a=5.47 \text{ \AA}$  всего на **1%** превышает экспериментальную величину  $5.43 \text{ \AA}$ , для прочих кристаллических параметров – не более **2%**,
2. рассчитанное значение средней энергии связи атомов в кристалле кремния  $4.54 \text{ эВ/ат}$  – это **98%** от экспериментального значения  $4.63 \text{ эВ/ат}$ ;
3. разность модельных и экспериментальных равновесных валентных расстояний между ионами не превышает  **$0.05 \text{ \AA}$** ,
4. для теплот сублимации и энергии адсорбции – менее **12%**,
5. для относительных энергий и энергий активационных барьеров – **менее  $0.1 \text{ эВ}$** ,
6. для рентгенофлюоресцентных спектров смещение расчетных пиков по сравнению с аналитическими менее  **$0.3 \text{ эВ}$** .

# Адекватность моделей

Также оценкой точности и адекватности физико-химической модели служат следующие критерии:

- ❑ реплицируемость результатов
- ❑ внутренняя непротиворечивость
- ❑ возможность применения на широком спектре моделируемых веществ (например, от малоатомных кластеров кремния до многоатомных мезоструктур  $\text{Si}_n\text{C}_m\text{Li}_i\text{N}_j$ );
- ❑ отсутствие явных противоречий наблюдаемым физико-химическим эффектам при эволюции реальных моделируемых систем (например, при нагреве-остывании);
- ❑ отсутствие в модели несоответствий физико-химическому состоянию моделируемых веществ (например, образованию металлического лития или разложению электролитов).

# Основные выводы

Нами разработана компьютерная модель ионного транспорта в литий-ионных аккумуляторах и батареях, предназначенная для прогнозирования количественных характеристик устройства и выявления лимитирующей стадии процесса и позволяющая с использованием передовых квантово-химических программ и высокоточных расчетов на молекулярном уровне (на основании анализа структуры и транспортных свойств электрода и электролита) оценить целевые свойства аккумулятора. Модель включает в себя результаты компьютерного расчета процессов, протекающих на поверхности и в объеме ионпроводящих электродов и электролита.

Получены 2 государственных Свидетельства о регистрации программных продуктов. За разработку модуля вычислительной среды «База данных по структурам и физико-химическим свойствам кремниевых и кремний–углеродных анодов для литий-ионных аккумуляторов» авторский коллектив получил диплом и серебряную медаль на XIX-й Московском международном Салоне изобретений и инновационных технологий "Архимед-2016», проходившем в Москве, в выставочном центре "Сокольники» с 29 марта по 1 апреля 2016 года.



# Проекты

**Грант ФЦП** «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» проект выполняется 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»**

**ГРАНТ РФФИ № 15-07-08399**

**«Создание эффективной среды компьютерного моделирования квантово-химических процессов и наноструктур на базе программного комплекса новейших вычислительных сервисов и высокоуровневых веб- и грид-интерфейсов к ним»**

# Спасибо за внимание !!!



# МОДУЛИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ

Среда объединяет следующие модули:

- вычислительные сервисы на гетерогенных ресурсах на основе прикладных квантово-химических и молекулярно-динамических пакетов (VASP, CPMD), в том числе с применением «гибридных» технологий расчетов на базе GPU- и мультитядерных ускорителей;
- интернет-ориентированный инструментарий для административного доступа и управления к этим сервисам в виде комплекса высокоуровневых веб-интерфейсов – «сервера приложений», включая средства запуска и мониторинга выполняемых заданий, средства мониторинга и аккаунтинга ресурсов;
- средства размещения, хранения и обработки первичных данных и полученных результатов, включая интеллектуальный ввод и постпроцессинг результатов;

# МОДУЛИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ

- «тонкий клиент» для организации дружелюбных пользователю средств по формированию и тестированию сложных конфигурационных файлов и массивов входящих данных, инструменты анализа и предварительной обработки полученных результатов
- Средства интерактивной визуализации полученных наноструктур – совместно 3D и диаграммная графика **(опциональные)**
- Интерфейсы среды к различным грид-средам и средствам распределенных вычислений (Condor, BOINC) – (при установке промежуточного Grid-middleware) создание шлюзов, ресурсных сайтов, виртуальных организаций;
- Построение «вычислительных последовательностей» из нескольких прикладных пакетов

Модульная структура комплекса (вычислительной среды) позволяет достаточно просто вводить **новые методы расчетов**, выбирать различные **оптимальные варианты сочетания** вычислительных сервисов, вводить **новые функциональные возможности** (в том числе новые прикладные пакеты и способы представления результатов) без ущерба общей работоспособности комплекса.

Использование большинства современных вычислительных технологий для компьютерного моделирования в области квантовой химии и молекулярной динамики сделано в рамках единой компьютерной среды, **максимально дружественной** конечному пользователю-химику.

# Assessment of efficiency of calculations at various quantity of CPU on SC "Chebyshyov" and "Lomonosov"

«Чебышёв»

«Ломоносов»

Число CPU      Total CPU time (sec)

16	30124.279
24	25189.660
32	19488.160
40	17468.000
48	17255.580
64	17092.039

Число CPU      Total CPU time (sec)

16	1642.455
24	1482.387
32	1160.043
40	429.589
48	413.821
64	406.180

