

Компьютерное моделирование структуры и свойств наноматериалов и наноструктурированных электродов в новых типах Li-ионных источников тока*

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

На вычислительных ресурсах ИПХФ РАН и суперкомпьютерах «Ломоносов» и «Чебышёв» СКЦ МГУ проведено компьютерное моделирование новых наноматериалов и компонентов (наноструктурированные электроды на основе углерода и кремния) Li-ионных аккумуляторов и батарей нового поколения.

1. Введение

Создание электрохимических экологически безопасных источников тока, способных работать в условиях низких и средних температур и обеспечивать высокие значения удельной энергии, в частности, энергоёмких батарей и аккумуляторов, 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 распространёнными типами аккумуляторов и батарей являются литий-ионные источники тока, основанные на переносе ионов лития с катода на анод через среду электролита. Возможности подобных источников тока далеко не исчерпаны, и работы по их совершенствованию ведутся во многих исследовательских центрах.

Кратко о принципах действия Li-ионных источников тока

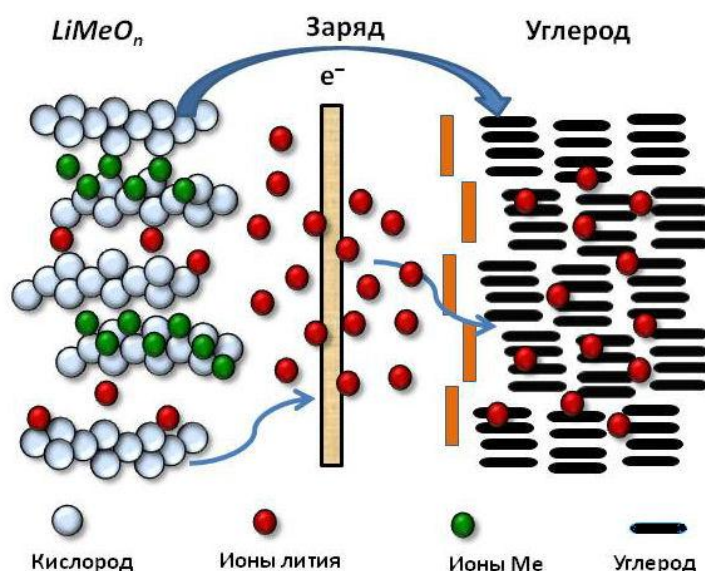
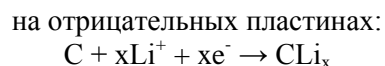
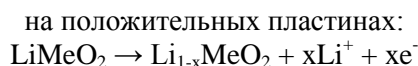


Рис. 1. Принципиальная схема Li-ионного источника тока

* 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

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.

Наиболее актуальными (в области материаловедения) сейчас являются следующие две проблемы [1-4]. В первую очередь это касается увеличения емкости отрицательного электрода по отношению к ионам лития. В большинстве случаев материалом для отрицательных электродов в Li-ионных батарейках является графит или графитоподобные углеродные структуры, которые формируют интеркалированную Li-C систему. Так как емкость такой системы невелика (обычно не более одного иона лития на 6 атомов углерода LiC_6 , что дает емкость по заряду ~ 0.37 А·ч/г), продолжается поиск качественно новых анодных материалов с высокой емкостью по литию. В качестве наиболее многообещающего анодного кандидата зарекомендовал себя кремний. Кристаллический Si имеет теоретическую емкость по обратимому поглощению лития и энергетическим характеристикам, превосходящую таковую для углерода более чем в 10 раз (0.3-0.8 А·ч/г для углерода и LiC_6 против 4-9 А·ч/г для кремния и составов типа $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ и $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$). Однако это преимущество не удастся пока полностью реализовать вследствие глубоких структурных изменений используемых модификаций кремния при насыщении литием (процессе литирования), приводящих к резким изменениям объема кремния, невозможности релаксации и даже разрушению анода. Поэтому в качестве первоочередной задачи предполагается необходимым изучить поведение лития на поверхности и в объеме содержащего пустоты аморфного наноструктурированного 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 углерода, но армированного кремниевыми наночастицами, нанокристаллами, нанопроволоками и нанотрубками. В таких системах достигается емкость ~ 1.1 А·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 наноконструктивных элементов – углеродных нанотрубок, удерживающих кластеры кремния, или нитей на основе 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.

Вторым весьма существенным элементом литий-ионных источников тока является электролит, обеспечивающий проводимость по ионам лития. В настоящее время для этой цели используются органические жидкие электролиты, однако их применение затрудняет создание компактных источников тока, кроме того, они являются пожароопасными. Поэтому активно ведется поиск твердых электролитов с достаточно высокой проводимостью по ионам лития. При этом существенную роль играют свойства интерфейса между электролитом и электродом и отдельными фрагментами электролита, однако эта проблема тоже мало изучена в области физико-химических процессов, проходящих в данных системах.

В настоящей статье рассмотрены некоторые варианты моделирования материалов на основе кремния для решения первой проблемы.

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, условий; варианты течения реакций и т.п. Существенную помощь в определении влияния отдельных факторов на различные свойства изучаемой системы и ее эволюцию во времени способно дать квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование различной степени сложности как собственно наноконструктивных материалов, так и процессов и реакций, происходящих в них с использованием современных подходов. С помощью моделирования можно выбрать наиболее перспективные и оптимальные пути создания подобных материа-

лов и рассчитать возможные процессы, происходящие в них.

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 процессов литирования, ценообразования конструктивных материалов и экологичности.

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 $n \cdot 10^6$ процессорно-часов в год. Поэтому только в последнее время подобное моделирование стало целесообразным с использованием суперкомпьютерных установок (тера- и петафлопсной мощности), проблемно-ориентированных «гибридных» установок и грид-полигонов на основе высокопроизводительных ресурсов.

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

2. Методы моделирования

В настоящее время проводится моделирование потенциальных кандидатов среди нанокompозитных материалов на основе кремния и углерода, а также основных механизмов процессов, происходящих в Li-ионных источниках тока при переносе ионов лития в твердых электролитах и взаимодействии лития с различными вариантами поверхностей анода. Моделирование проводится методами квантово-химического компьютерного моделирования на ВЦ ИПХФ РАН, а затем на суперкомпьютерных установках НИВЦ МГУ «Ломоносов» и «Чебышёв» [5] с применением прикладных программных пакетов (ППП) VASP (Vienna Ab initio Simulation Package, <https://www.vasp.at>), CPMD (<http://www.cpmid.org>) и Gaussian (<http://www.gaussian.com> – см. ниже) при расчете комплексных наноструктур, а также динамики их поведения в зависимости от времени и температуры.

ППП VASP давно используется авторами для моделирования материалов и компонентов сложных электрохимических объектов [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 на плоских волнах. ППП VASP позволяет проводить оптимизацию структуры и выполнять моделирование в рамках мо-

лекулярной 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 основные состояния, что имитирует ортогональность валентных состояний к основным. Этот подход эквивалентен по точности расчетам с использованием линеаризованных 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 $n=7\div 120$ 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 нанобъектов 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).

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» 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 задачи лимитируется (и даже снижается) скоростью обмена данными между узлами ввиду значительного роста объема пересылаемых данных. Таким образом, увеличение количества CPU сверх 48 пока лишено смысла (по крайней мере, для данного варианта поста-

новки задач). Среднее эффективное время расчета кластеров Si_n ($n=1\div 119$) возрастало с увеличением размера кластера до 4 суток (78 часов) 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.

4. Результаты моделирования

Было показано, что энергия образования кластеров Si_n ($n=1\div 126$) растет с ростом n . Структура 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».

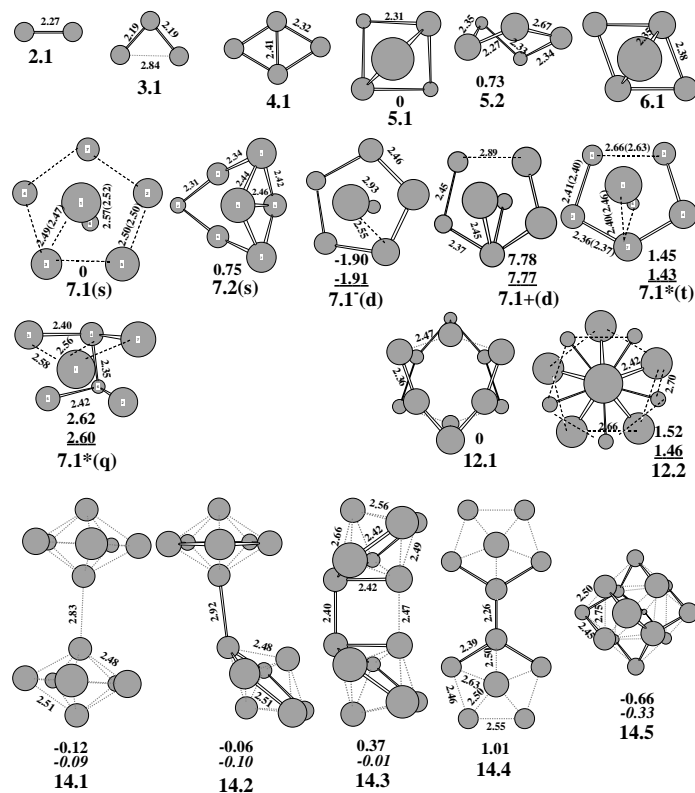


Рис. 2. Межатомные расстояния, структуры и относительные энергии кластеров Si_n ($n=2\div 14$), полученные в результате компьютерного моделирования (уровень расчета PBE/PAW). Расстояния даны в Å.

Было показано, что энергия образования кластеров немонотонно растет с увеличением n . Среди малых кластеров наиболее стабильны бипирамиды Si_7 (рис.2). Их объединение энергетически выгодно, поэтому возможна их агрегация в виде «снежного кома» без разрушения составляющих его кластеров. Когда «снежный ком» достигает диаметра ≥ 13 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).

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 $Si-Si=2.34$ Å.

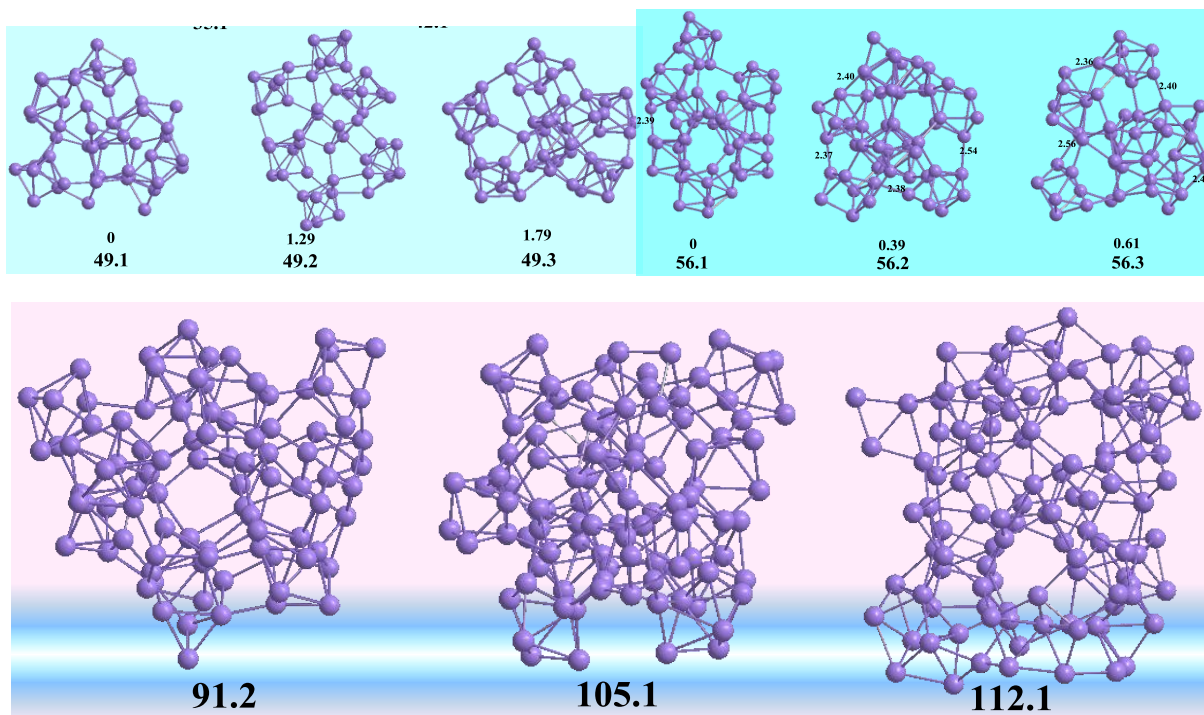


Рис. 3. Модели крупных мезоструктур кремния Si_n ($n = 49, 56, 91, 105, 112$) типа «снежный ком» на основе кластеров Si_7 . Модели получены в результате авторского компьютерного моделирования с использованием ППП VASP (уровень расчета PBE/PAW).

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.4) без заметной его деформации. При соотношении $Li:Si > 1:1$ некоторые кластеры после нескольких циклов литирования/делитирования начинают измельчаться, при этом объем «снежного кома» меняется незначительно.

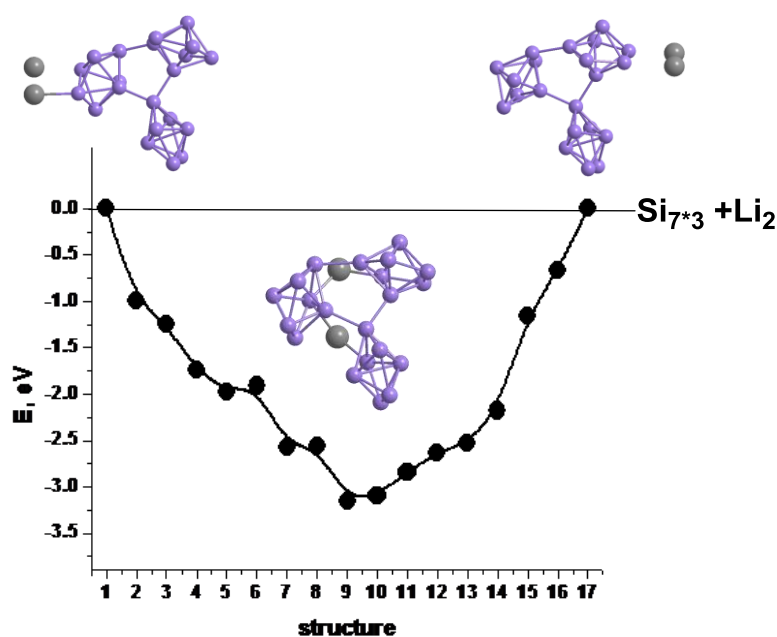


Рис.4 Расчет взаимодействия частиц Li_2 с кластером $(Si_7)_3$.

Таким образом, методами квантово-химического компьютерного моделирования проведены расчеты кластеров атомов кремния Si_n с размерностями $n=1\div 126$ с различной морфологией, пространственной жесткостью, энергетическими характеристиками. Рассчитанные модели будут использованы при моделировании процессов литирования и делитирования в Li-ионных элементах, взаимодействия ионов лития с поверхностями углеродных и кремниевых наноматериалов, определения «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 катодных 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. // *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