

机器学习在锂电池固态电解质研究中的应用

陈 翔, 富忠恒, 高宇辰, 张 强

(清华大学, 化学工程系绿色反应工程与工艺北京市重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 固态锂电池因其具有高能量密度等优势, 被认为是最具潜力的下一代电池技术之一。固态锂电池的诸多优势源于其中固态电解质材料的使用。机器学习方法的兴起为锂电池固态电解质研究提供了新的机遇。机器学习可以拓展传统理论模拟方法在固态电池研究中的应用边界, 推动高精度、跨尺度模拟方法的发展; 预测固态电解质离子导率、力学性质等关键指标, 在原子层面理解固态电解质的构效关系, 实现高性能固态电解质的高通量筛选; 辅助固态电池实验研究, 指导新型固态电解质合成, 深入定量解析固态电池谱学表征。因此, 机器学习方法的引入及其与理论模拟、实验之间的深度耦合将极大地推动固态电解质研究, 促进固态锂电池的实用化进程。

关键词: 锂电池; 固态电解质; 机器学习; 离子导率; 分子动力学模拟

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)02-0488-11

网络出版时间: 2022-12-27



Machine Learning in Lithium Battery Solid-State Electrolytes

CHEN Xiang, FU Zhong-Heng, GAO Yu-Chen, ZHANG Qiang

(Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Solid-state lithium battery (SSB) is considered as one of the most promising next-generation batteries due to its high energy density. The emergence of machine-learning (ML) techniques affords a possibility for the study of solid-state electrolytes (SSEs). ML is able to promote a deep application of theoretical simulations in SSB and build a high-accuracy and multi-scale simulation paradigm. Besides, ML can establish a quantitative structure-function relation of SSEs and achieve a high-throughput screening of advanced SSEs. In addition, ML-assisted experiments can synthesize advanced SSEs with a high efficiency and deliver a comprehensive understanding of working mechanism in SSBs with various characterizations such as synchrotron imaging. Therefore, the introduction of ML and its combination with the existing theoretical and experimental methods can promote the study of SSEs and the practical application of SSBs definitely.

Keywords: lithium batteries; solid-state electrolytes; machine learning; ionic conductivity; molecular dynamics simulations

随着全球能源资源竞争日趋激烈, 诸多国家都把能源作为国家发展的优先领域。一方面, 构建高效、清洁、安全的储能系统, 大规模利用风、光等可再生能源的需求日益迫切; 另一方面, 高效的储能系统已经成为了当代交通、化工行业、消费电子、能源工业等产业的核心支柱。因此, 大力发展下一代储能体系, 突破当前技术瓶颈, 成为了能源研究

领域的热点问题和现实需求^[1-5]。

在众多储能技术中, 锂离子电池技术由于能量密度等方面的优势, 自 20 世纪 90 年代被商业化以来, 在手机、笔记本、移动通讯等领域中取得了广泛的应用^[6-8]。2010 年以来, 电动汽车和电动飞机等领域的持续蓬勃发展, 对当前的电池技术提出了更高的要求。与此同时, 传统的锂离子电池技术经

收稿日期: 2022-09-30。 修订日期: 2022-10-28。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB2500300); 国家自然科学基金项目(21825501, 22109086); 中国博士后科学基金项目(2021TQ0161, 2021M691709); 中国科协青年人才托举工程(2021QNRC001)。

第一作者: 陈 翔(1994—), 男, 博士, 助理研究员。

Received date: 2022-09-30. Revised date: 2022-10-28.

First author: CHEN Xiang (1994—), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: xiangchen@mail.tsinghua.edu.cn

过 30 年左右的发展, 受限于“摇椅”反应机理, 已经很难在能量密度方面实现进一步的大幅提高, 发展下一代高比能电池技术成为了迫切需求。

金属锂负极由于超高的理论比容量($3860\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 约为锂离子电池中广泛使用的石墨负极的 10 倍)和极低的电极电势(-3.04 V 相对于标准氢电极), 是构建下一代电池技术的理想选择, 受到了学术界与产业界的广泛关注^[9-12]。然而, 金属锂负极在实际使用面临着重大挑战: 1) 金属锂负极在循环过程中具有理论上无穷大的体积形变, 造成电池内部结构演变剧烈, 电池容量急剧衰减; 2) 充电过程中, 负极容易产生锂枝晶, 而锂枝晶可能穿过电池隔膜, 造成内短路, 引发安全隐患; 3) 锂离子电池中广泛使用的液态电解液, 与金属锂负极反应剧烈, 一方面容易造成干液、电池内阻增大甚至短路, 另一方面电解液反应会产生可燃性气体, 存在安全隐患。因此, 设计与金属锂负极相兼容电解质体系, 成为构建高比能锂金属电池的关键之一。

近年来, 固态锂金属电池受到了越来越广泛的关注^[13-19]。相比于液态电解液, 固固反应特性赋予了固态电解质与金属锂负极间相对较好的界面稳定性; 固态电解质相对较大的杨氏模量, 也可以有效限制锂枝晶的生成。虽然固态锂金属电池优势明显, 但固态电解质在实际使用中依然面临诸多挑战, 比如相对于液态电解液离子导率偏低、固固接触不充分等。为此, 广大研究者从实验表征和理论模拟计算 2 个角度都进行了有益的探索, 取得一定的成果, 为固态锂金属电池的实际应用建立了良好的研究基础^[20-24]。最近, 机器学习(ML)方法的兴起, 为能源化学与能源材料研究带来全新的机遇, 有望建立数据驱动的新研究范式^[25-30], 加速固态电解质材料的设计研发, 推动固态锂金属电池的实用化进程^[29, 31-33]。

尽管目前已有不少固态电解质相关的实验和计算综述论文^[16-17, 19, 34], 但其中少有从微观原子模拟计算到宏观材料表征与制备多尺度、全方位讨论机器学习方法在固态电解质研究中的应用。为此, 本文主要总结了机器学习方法在锂电池固态电解质研究中从微观到宏观的典型应用, 探讨机器学习方法在解决相关问题中如何发挥重要作用, 而有关具体机器学习方法原理和应用范围可以参考其他相关研究或者综述论文^[32, 35-37]。本文内容主要包括 3 个方面: 1) 发展多尺度理论模拟方法, 促进其在固态电解质研究中的应用; 2) 预测固态电解质的

性质, 主要包括离子导率和力学性质等; 3) 数据驱动辅助实验表征与设计。在上述讨论基础上, 本文最终将展望机器学习在固态电解质研究中的未来发展方向。

1 机器学习与多尺度模拟

时至今日, 机器学习已经深度应用在各种计算化学与计算材料方法发展中^[37-43], 比如开发密度泛函理论中的描述电子交换关联能的泛函^[44-45]; 分子动力学模拟中的机器学习势函数^[46-48]。其中, 机器学习分子动力学模拟在各类功能材料(特别是固体材料)的理论研究中已经取得较为广泛的应用^[49-53]。

一般而言, 分子动力学模拟方法主要包括经典分子动力学(CMD)模拟和从头算分子动力学(AIMD)模拟。CMD 一般采用具有固定形式的数学方程来描述原子之间相互作用关系, 即势函数。经典的势函数具有形式简单、计算速度快等优势, 但在计算精度和普适性方面稍微不足。AIMD 则采用量子力学方法来描述原子间相互作用关系, 即通过求解 Schrodinger 方程来获取原子间势函数。由于需要求解复杂的多电子体系 Schrodinger 方程, AIMD 虽然计算精度高、普适性好, 但是计算速度慢, 且能模拟的体系大小十分受限。为了解决 CMD 和 AIMD 方法的局限性, 机器学习分子动力学(MLMD)模拟方法应运而生。MLMD 方法的核心思想在于, 通过求解一定量的 Schrodinger 方程, 构建所研究体系的材料结构与能量和力的数据库; 再通过机器学习模型, 构建材料结构与对应的能量和力之间的定量关系, 即构建机器学习势函数; 最后使用机器学习势函数来开展分子动力学模拟。直观而言, MLMD 方法有望保持 AIMD 方法的计算精度, 同时大大减少求解 Schrodinger 方程的需求, 有望接近 CMD 的计算速度。

根据拟合机器学习势函数过程中使用的机器学习模型, MLMD 方法主要可以划分为 2 类: 基于神经网络的神经网络势函数(NNP)和基于高斯过程回归的 Gaussian 近似势函数(GAP)。其中 NNP 发展较早, 目前已发展出 4 代。第 1 代 NNP 使用一个总的前馈神经网络拟合体系能量^[54], 无法处理原子数变化的复杂体系。第 2 代 NNP 采用原子中心对称函数(ACSF)作为结构描述符, 为体系中每个原子单独产生一个前馈神经网络拟合周围原子对它的作用贡献^[55], 有效解决了原子数目变化的复杂问题。第 3 代 NNP 除考虑局域化学环境中的短程化学作用

外,同时考虑长程静电与色散作用^[56],有效提高了NNP的拟合精度。而在最新的第4代NNP中,长程电荷转移等非局域效应也被加以考虑^[57],目前已具有较高的预测精度。GAP使用原子位置光滑重叠(SOAP)核函数作为结构描述符。该方法在大数据量情况下具有非常高的模拟精度^[58]。关于对各类MLMD的具体介绍与总结,已有不少相关的综述论

文^[1,36,59–60],本文不再详细讨论。下面以深度学习构建深度势能方法^[61]为例进行简单说明(图1),主要模拟过程可分为以下4步:1)进行短时的AIMD模拟,从模拟结果中提取原子坐标、体系总能、原子受力等高质量数据;2)将数据输入至初始数据集;3)运用深度神经网络拟合机器学习势函数;4)运用机器学习势函数进行MLMD模拟。

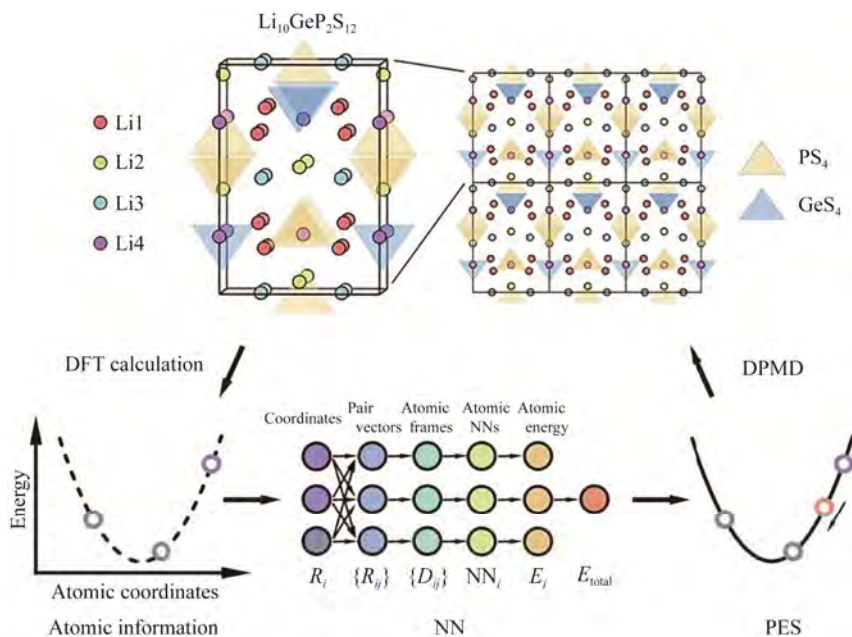


图1 机器学习势函数开发示意图^[49]

Fig. 1 Scheme of developing machine-learning potential^[49]

各类MLMD方法已经在固态电解质研究中取得了一定的应用。Fu等^[49]采用DPMD方法,构建了LGPS固态电解质体系的机器学习势函数,并系统比较了DPMD和AIMD在不同温度下锂离子扩散系数的计算结果。在高温条件下(大于400 K),DPMD与AIMD结果高度一致,且扩散系数与温度之间呈现出Arrhenius方程关系;在低温条件下(小于400 K),AIMD与DPMD结果出现了较大的偏差,且温度越低,偏差越大。具体而言,DPMD结果在高温和低温条件下都维持了较好的Arrhenius方程关系;但是AIMD结果由于低温条件采样不充分,计算的锂离子扩散系数偏差明显,从而偏离Arrhenius方程关系。上述计算结果突出了MLMD方法在研究固态电解质中锂离子输运性质时的重要性,尤其在低温、低扩散系数等条件下的应用时。Huang等^[50]同样采用DPMD方法对3种LGPS型固态电解质(Li₁₀GeP₂S₁₂, Li₁₀SiP₂S₁₂和Li₁₀SnP₂S₁₂)进行了系统而深入的研究。Huang等比较了温度、

模型体系大小、训练过程中使用的泛函种类、热膨胀、几何结构无序或有序等因素对计算结果的影响,建立DPMD研究固态电解质离子导率的系统研究方法。类似地,MLMD也被广泛应用于Li_{7-x}La₃(Zr_{2-x}Nb_x)O₁₂^[62]、Li₁₀GeP₂S₁₂^[63–64]、卤化物(Li₂ZrCl₆和Li₂HfCl₆)^[65]等固态电解质研究中。

上述MLMD方法需要事先运行一定量的AIMD计算,在此基础上训练好机器学习势函数参数,然后在类似的体系开展MLMD计算。最近,实时机器学习受到了越来越广泛的关注。理论上,实时机器学习方法不需要事先训练好完整的机器学习势函数才开展MLMD计算,而可以实现在AIMD和MLMD之间的动态切换,从而最大程度上维持AIMD的计算精度和CMD的计算速度。实时机器学习方法也已经被应用到固态电解质研究中,例如:Hajibabaei和Kim基于AIMD和实时机器学习方法建立机器学习势函数开发的普适性方法^[52],系统研究了几百种二元化合物中锂离子扩散性质,并

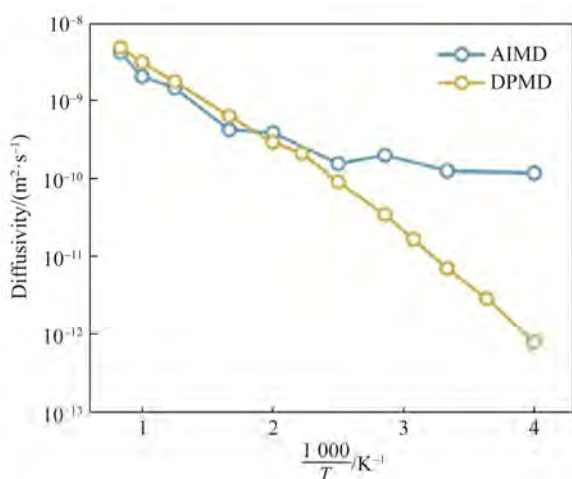


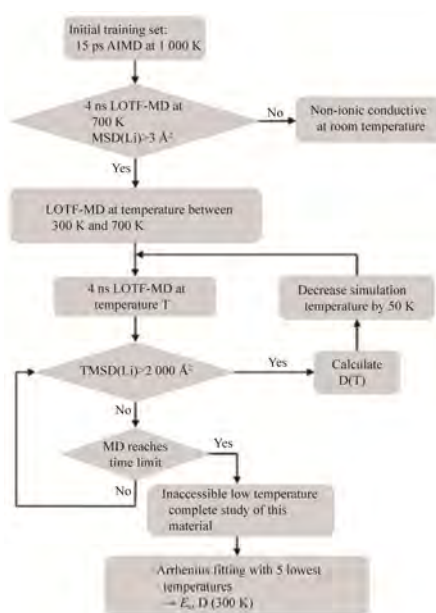
图2 AIMD和DPMD方法计算LGPS固态电解质锂离子扩散系数对比^[49]

Fig. 2 Comparison of calculated lithium ion ionic diffusivity by AIMD and DPMD simulations^[49]

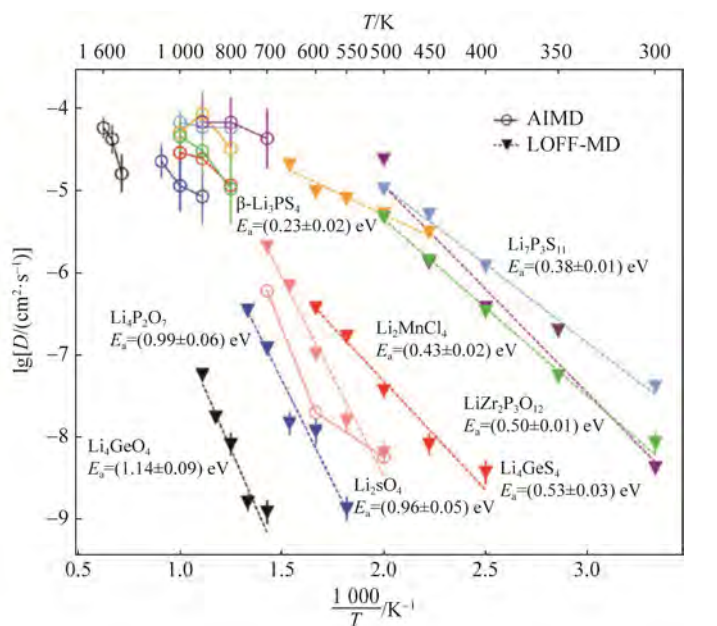
进一步通过组合方法和迁移模型构建三元(Li-P-S和Li-Sb-S体系)甚至四元(Li-Ge-P-S体系)化合物

的机器学习势函数。目前,实时机器学习方法也已经被集成到最新版本的VASP软件中,未来将受到更广泛的关注并被应用于各类材料的MLMD研究中。

类似于固态电解质体系,Wang等^[66]开发了实时机器学习方法来研究正极包覆材料的锂离子扩散性质(图3)。相比于固态电解质,包覆材料由于可以加工的很薄,对离子导率的要求相对低,因而在使用传统AIMD方法研究时面临着重大的挑战。基于实时机器学习方法得到的机器学习势函数,不仅可保持较好的计算精度,还能极大提高计算速度(比常规AIMD模拟约快几个数量级),因此既可以在室温条件下研究 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等固态电解质的锂离子扩散系数,也可以研究 Li_2SO_4 等导电性能一般的材料体系。因此,相关机器学习势函数的开发,不仅为新型固态电解质的设计开发提供了先进工具,还可以推进正极包覆材料、界面材料等的理性设计。



(a) Flowchart of probing ionic conductivity



(b) Comparison of diffusivities and diffusion barrier determined by AIMD and LOTF-MD

LOTF: "learning on the fly", MSD: mean-square displacement, TMSD: total mean-square displacement, D : diffusivity, and E_a : diffusion barrier.

图3 实时机器学习分子动力学模拟^[66]

Fig. 3 On-the-fly machine learning intermolecular potential probes of ionic transport in solid materials^[66]

2 机器学习与性质预测

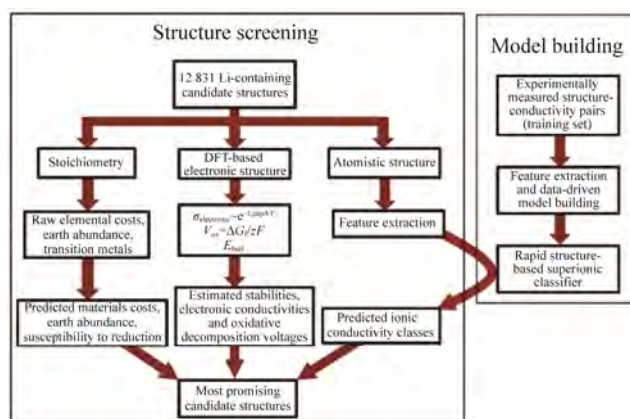
固态电解质设计需综合考虑其诸多物理化学性质,例如离子导率、氧化还原电位、水/氧稳定性、力学性质、密度、成本等。尽管理论计算和实验表征技术都在快速进步,但是构建庞大的固态电解质

性质数据库依然面临着诸多挑战与困难,尤其是核心性质本征离子导率。高精度的分子模拟方法依然难以开展大尺度、大规模计算,应用十分受限;常规实验表征方法往往受限于制备样品的质量,且难以将固态电解质本征离子导率和其他杂质、界面、晶界等因素的影响区分开。机器学习方法的兴起,

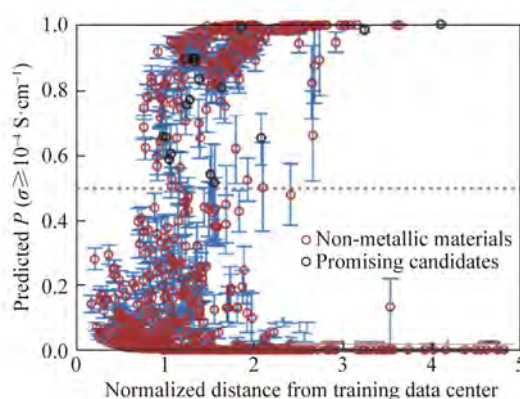
也为快速预测固态电解质的本征物理化学性质提供了新的机遇。

离子导率是固态电解质的核心性质之一。开发有效的机器学习模型、能够精确预测固态电解质离子导率是当前二次电池机器学习研究的热点问题之一。机器学习方法预测离子导率的常规思路为：从固态电解质晶体结构中提取描述符，构建晶体结构与其本征离子导率之间的定量关系；并且可以进一步通过特征工程开展可解释性分析，为高离子导率固态电解质的设计开发提供理性策略。例如，美国斯坦福大学的 Sendek 等^[67]从 12 831 个包含锂的

化合物出发，通过制定一系列高通量筛选策略(包括材料成本、稳定性、电子导率、氧化电位、离子导率等)，逐级筛选潜在的固态电解质体系，其中核心在于固态电解质离子导率的预测。Sendek 等首先收集了当前实验报告的固态电解质离子导率数据(39 组)，然后建立固态电解质描述符(单位原子体积、单位阴离子体积、锂平均相邻原子数目、锂相邻原子数目的标准偏差、阴离子间最小距离、锂原子间最小距离等 20 个描述符)，通过机器学习模型构建描述符与离子导率之间的定量关系，最终实现预测离子导率的目的。



(a) Flowchart of building ML models and screening SSEs with high ionic conductivities



(b) HTS results

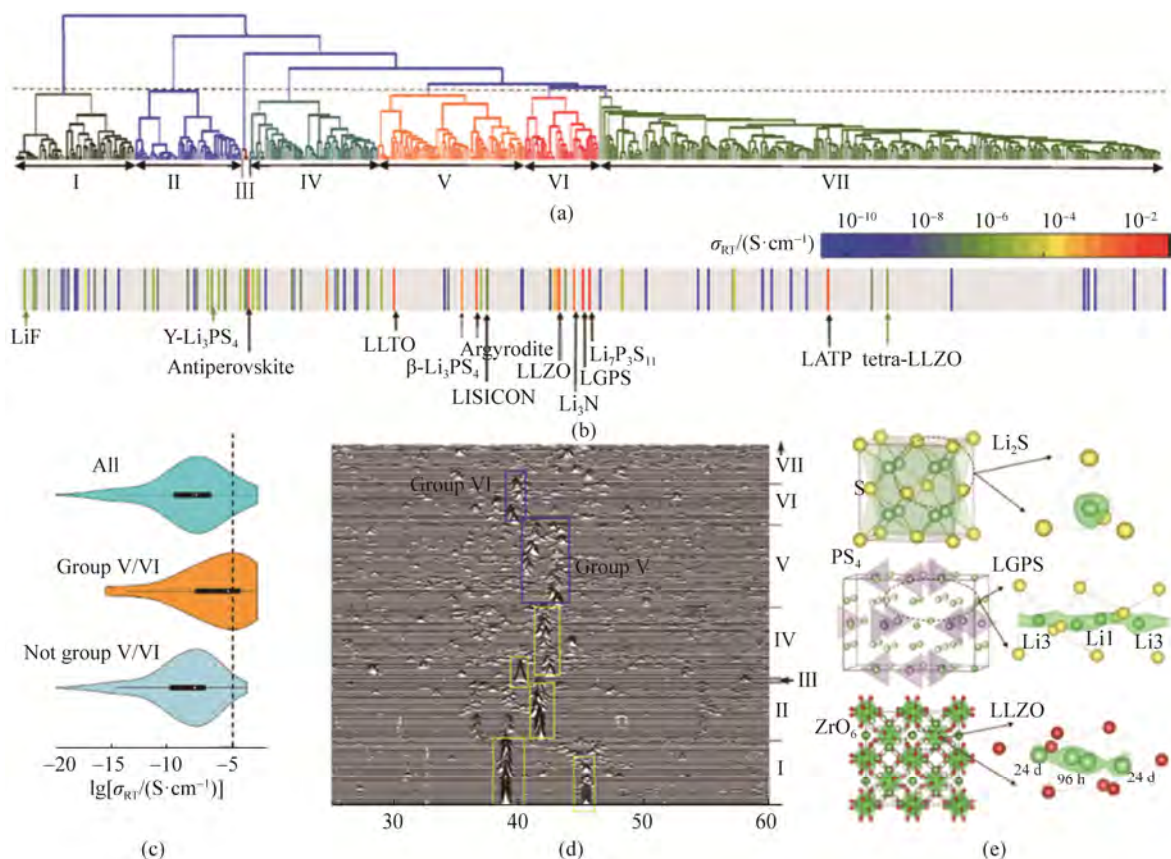
图 4 机器学习筛选高离子导率固态电解质^[67]

Fig. 4 High-throughput screening (HTS) of solid-state electrolytes (SSEs) with high ionic conductivities^[67]

由于固态电解质离子导率实验数据十分有限，且对样品质量和测试条件较为敏感，传统机器学习方法筛选快离子导体时较为受限，且模型预测结果与所选取的描述符种类依赖性较强。为了解决当前固态电解质离子导率数据少、一致性差的问题，美国北美丰田研究院 Zhang 等^[68]开发了一套无监督机器学习模型(图 5)，来实现高离子导率固态电解质的筛选与设计。该无监督机器学习高通量筛选高离子导率固态电解质主要包括以下 3 方面：1) 首先得到固态电解质材料阴离子骨架结构的 mXRD 信息，以此数字化表示固态电解质(图 5d)；2) 基于 mXRD 信息，对固态电解质进行无监督聚类分析，将固态电解质分为 7 类(图 5a)并标注其中已有离子导率实验报道的体系(图 5b)，发现其中第 5 和第 6 类的整体离子导率较高(图 5c)；3) 对第 5 和第 6 类中尚未被报道的体系开展 AIMD 计算，获取其离子导率和活化能，从而发现了 16 种新型快离子导体(锂离子导率 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ S/cm)。该工作不仅仅实现了新型高离子

导率固态电解质的预测，还通过聚类分析，对快离子导体的材料化学知识有新的发现。通过对比各类固态电解质的 mXRD 结构特征，发现一定无序化的阴离子骨架有利于实现锂离子在其中的快速输运(图 5e)。

类似地，研究者开发了诸多机器学习方法来预测固态电解质或者电极包覆材料的离子导率。日本京都大学的 Fujimura 等^[69]结合实验和 AIMD 数据，训练了支持向量回归模型，可以有效预测 $\text{Li}_{8-c}\text{A}_c\text{B}_6\text{O}_4$ ($\text{A}=\text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{P}^{5+}$ 或 As^{5+} , $\text{B}=\text{Si}^{4+}$ 或 Ge^{4+}) 体系固态电解质的离子导率。支持向量回归模型比较了 AIMD 计算所得的 1 600 K 锂离子扩散系数、相转变温度、无序结构的平均体积和实验温度等特征值对 373 K 锂离子导率的预测效果。这一机器学习模型采用高温 AIMD 结果，可以较好地保证预测结果，同时回避了低温 AIMD 采样不足导致计算误差大的问题。Xu 等^[70]针对 LISICON 和 NASICON 型快离子导体体相离子导率预测的



(a) Bottom-up tree diagram (dendrogram). (b) Mapping the dendrogram to the conductivity. (c) Violin plots of σ_{RT} data grouped in the grouping. (d) mXRD of all materials in group I–VI and a part of group VII. (e) Crystal structures (left) and (right) Li sites (green sphere) determined by local anion (yellow/red sphere) configuration, corresponding to isosurfaces (green) of Li probability density from AIMD simulations.

图 5 无监督学习筛选高离子导率固态电解质^[68]

Fig. 5 Unsupervised clustering of all Li-containing compounds^[68]

关键问题, 发展了区分高和低离子导率(大于或小于 10^{-6} S/cm)的逻辑回归模型, 并实现了 83% 的预测准确率。该模型基于 70 组 LISICON/NASICON 离子导率数据, 采用简单的元素性质作为特征值, 并开展了特征工程进行特征筛选, 实现了高离子导率 LISICON/NASICON 材料快速筛选的目的。Verduzco 等^[71]采用主动学习方法设计掺杂 LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) 固态电解质。首先采集了 188 组实验测得的 LLZO 离子导率数据, 并进行数据清洗, 排除非立方相结构、烧结温度小于 900°C 、测试温度大于 32°C 或者小于 18°C , 最终得到 100 组实验数据。在机器学习模型中, 采用元素性质、LLZO 中元素比例、价键轨道性质、实验温度等信息作为模型特征值, 比较了随机森林、人工神经网络等算法对离子导率预测结果的影响, 分别实现了 1.09×10^{-4} 和 0.92×10^{-4} S/cm 的预测精度。在随机森林模型的基础上, Verduzco 等进一步开展主动学习研究, 发现在现有 30% 实验数据的基础上, 就可以找到当前实验报道的离子导率最佳

的 LLZO 体系, 体现了主动学习算法在快离子导体设计、离子导率寻优方面的巨大优势。

类似于离子导率, 离子扩散能垒是固态电解质另一重要离子输运性质, 反映离子导率随温度变化的趋势。因此, 这一指标在考虑固态电解质在低温或高温等应用场景时尤其具有重要意义。Zhao 等^[72]近期开发了一种锂离子扩散能垒的机器学习方法, 且预测均方根误差仅为 0.02 eV。Zhao 等考虑硫银锗矿作为研究对象, 构建了 50 个固态电解质结构, 并进一步采用 Bond-valence site energy (BVSE) 方法计算锂离子扩散能垒, 构建起机器学习数据集。进一步基于晶体结构分层解码的方法构建特征值, 包括离子半径、锂含量、晶胞体积、锂原子间距离、锂原子扩散路径的瓶颈尺寸、构型熵、离子占据数等重要信息, 且这些结构信息易于获取而不需要复杂的计算或者实验表征。基于上述数据集和特征值, 采用偏最小二乘回归方法构建二者之间的定量关系, 从而实现了硫银锗矿型固态电解质

中锂离子迁移能垒的预测。此外, 基于 Variable importance in projection (VIP)方法可进一步分析影响锂离子迁移能垒的重要特征, 为低锂离子迁移能垒固态电解质的设计提供了原子层面的理解。

除了输运性质, 固态电解质的力学性质也受到了越来越广泛的关注^[73–79]。Monroe 等^[80]的研究结果表明, 固态电解质的剪切模量大于金属锂的 2 倍时(>8.5 GPa), 能够抑制锂枝晶的生长。此外, 较大的体积模量也有助于稳定电解质与电极界面, 延长电池寿命。针对固态电解质力学性质这一关键科学问题, Jo^[81]和 Choi^[82]等发展了机器学习回归模型, 可以有效预测锂、钠固态电解质的力学性质, 包括剪切模量和体积模量。具体而言, 首先从 Materials Project 数据库中提取数据, 构建固态电解质力学性质数据集; 根据固态电解质的化学性质和结构信息提取特征值, 其中 145 个化学特征值包括熔点、电负性等, 126 个结构特征值根据 Voronoi 镶嵌方法生成, 包括平均键长和晶胞体积等; 采用 Light Gradient Boosting Machine (LightGBM)方法开展机器学习回归分析, 训练得到的模型取得较好的预测效果, R^2 为 0.8 左右, 平均绝对误差为 10~20 GPa。

固态电解质的实际使用需要兼顾考虑多种物理化学性质, 特别是在开展固态电解质高通量筛选时。Honrao 等^[83]发展了可解释机器学习模型, 能够有效预测材料的多种物理化学性质(锂离子迁移能垒、氧化还原电位), 从而实现固态电解质或负极包覆材料的高通量筛选。锂离子迁移能垒模型采用了 22 个结构相关的特征值, 包括锂原子比例、锂原子平均邻近原子数目、锂原子间平均距离等等。在氧化还原电位预测模型采用了 28 个元素性质相关的特征值, 包括元素序号平均值、电负性最高值、带隙、磁矩、熔点等。采用梯度增强回归方法进行预测, 锂离子迁移能垒、氧化电位、还原电位预测的 R^2 分别为 0.86、0.95 和 0.92。最后, 采用 Shapley 值和排列特征重要性分析对机器学习模型进行了可解释性分析, 确定影响模型预测结果的主要因素。通过在 15 000 余种材料中开展高通量筛选, 发现了 $\text{Li}_9\text{S}_3\text{N}$, LiAlB_2O_5 , LiYO_2 , LiSbF_4 , $\text{Sr}_4\text{Li}(\text{BN}_2)_3$ 等潜在的固态电解质或负极包覆材料。

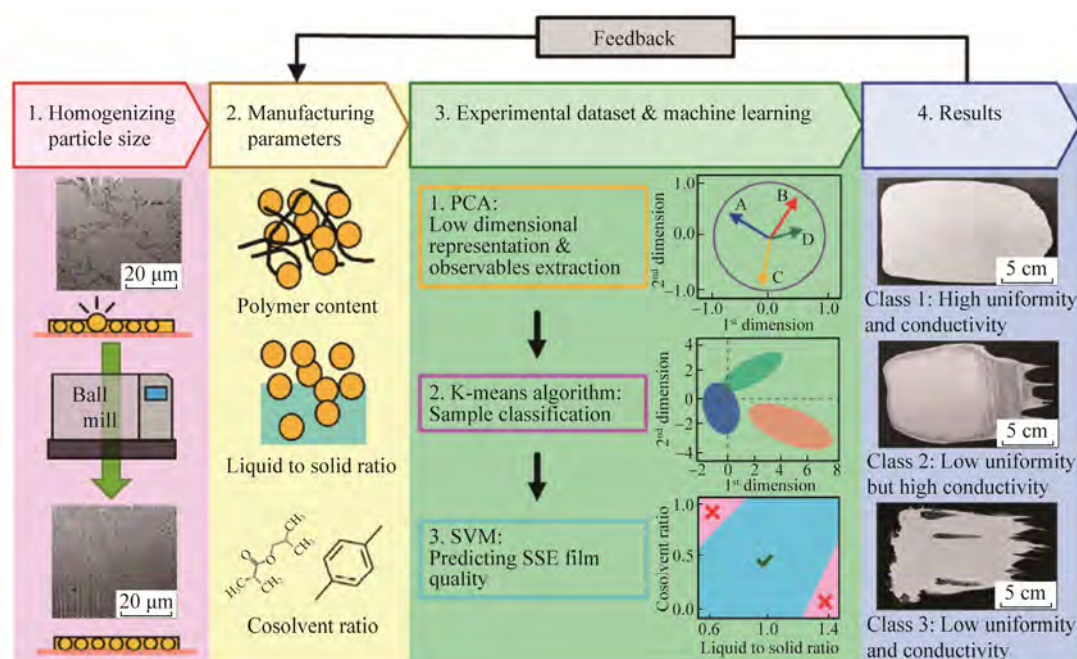
3 机器学习与实验

各类机器学习在固态电池实验研究中也发挥着越来越重要的作用。比如与合成化学、材料学相结合, 制备性能优异的固态电解质材料; 与先进表征

结合, 全面、深入理解表征数据等。具体而言, 传统的材料制备与合成主要依靠化学家和材料学家的“直觉”, 然而备选材料体系数目众多, 且材料合成过程工艺复杂, 参数众多, 因此传统实验“试错”方法往往时间周期长、成本高, 难以短期内获得理想的结果。机器学习方法可以从过往大量实验数据(包括成功和失败的数据)中总结经验, 预测有潜在制备价值的材料体系, 从而大幅缩小实验试错范围, 并且还可以借助 Bayes 优化等方法, 实现高维度的合成参数空间中快速找到最佳实验开展条件, 提高实验成功率。因此, 机器学习方法在固态电解质实验研究中的重要作用逐渐凸显, 下面结合具体案例说明。

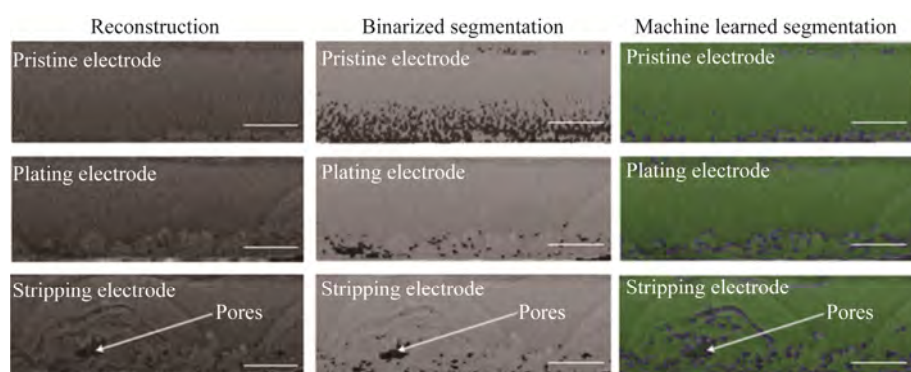
制备性能优异的固态电解质是固态电池研究的关键问题之一, 且与诸多因素相关。依靠传统的实验试错方法, 难以在短期内大幅提升固态电解质的性能。机器学习方法, 可以在大量数据中寻找规律, 构建材料合成条件与材料性能之间的定量关系, 从而指导实验开展。Chen 和 Duquesnoy 等^[84]建立了指导固态电解质合成的机器学习模型(图 6)。首先, 采用主成分分析(PCA)方法分析固态电解质各个参数之间的关系, 发现离子导率与内阻存在反比关系, 而固态电解质厚度的偏差和相对偏差(表征均匀性)之间紧密相关但与离子导率关系较小。因此, 需要综合考虑固态电解质的离子导率和均匀性。在 PCA 分析的基础上, 进一步开展 K 均值聚类分析, 将不同条件下获得的固态电解质分为 3 类: 1) 高离子导率与高均匀性; 2) 高离子导率与低均匀性; 3) 低离子导率、低均匀性。最后, 采用支持向量机(SVM)进一步定量分析材料合成因素(球磨条件、聚合物种类、液固比、共溶剂比例等)与固态电解质离子导率和均匀性之间的关系。基于上述机器学习方法, Chen 和 Duquesnoy 等在第一类中找到性能优异的固态电解质, 并构建了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2\|\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}\|\text{LiIn}$ 电池, 实现了 100 圈的稳定循环, 体现了机器学习方法在指导固态电解质合成中的重要作用。类似地, Mahbub 等^[85]采用自然语言处理和机器学习模型, 从几千篇文献中提取固态电解质材料合成信息和离子导率数据, 以 LLZO 为例分析了掺杂剂和烧结剂种类对烧结温度和合成的 LLZO 的影响, 体现了文本数据挖掘方法在固态电解质研究中的重要作用。

固态金属锂电池在循环过程中, 金属锂负极与固态电解质界面存在显著的界面演变, 并形成界面孔洞, 造成界面脱离接触, 这也是固态电池失效的

图 6 机器学习辅助制备固态电解质薄膜^[84]Fig. 6 Machine-learning-assisted fabrication of thin-film SSEs^[84]

主要原因之一。近年来, 大量谱学表征被用于研究固态电池界面空洞的形成机理和演变过程。但由于锂原子相对原子质量较小, 难以获取高分辨的界面成像, 分辨界面处成分信息更具挑战。Dixit 等^[86]采用同步辐射方法表征了金属锂负极与 LLZO 固态电解质在循环过程中的界面演变, 并采用卷积神经网络方法对获取的图像进行定量分析。相比于传统方法, 卷积神经网络方法可以显著提高局部图像分析过程中的保真度和对金属锂空洞的识别准确率(图 7)。

除了与同步辐射方法相结合, 机器学习有望与其他表征技术共同探究固态电解质中关键问题, 例如计算机断层扫描(CT)、电化学阻抗谱(EIS)。一方面, 机器学习方法的引用可以更加充分的挖掘先进表征海量数据中的高价值信息; 另一方面, 通过引入数据标签, 机器学习方法更容易发现数据背后的科学内涵, 指导后续实验开展。更多机器学习辅助固态电解质合成与表征相关工作可以参考 Zhao^[87]、Hatakeyama-Sato^[88]等的研究。

图 7 机器学习辅助固态电池金属锂负极界面空洞演变同步辐射成像分析^[86]Fig. 7 Machine-learning segmentation of synchrotron imaging of pore formation in Li metal solid-state batteries^[86]

4 总结与展望

近年来, 机器学习方法快速发展, 并广泛应用于各类功能材料研究。固态电解质是固态电池的核

心材料之一, 也面临着离子导率、化学与电化学稳定性、机械性能等多方面的要求。机器学习方法可以与传统理论模拟和实验表征方法相结合, 加速突破当前固态电解质研究的重大挑战, 促进高比能固

态电池的实际应用。

机器学习方法可以促进理论模拟方法的发展,例如发展深度学习分子动力学模拟,拓展模拟计算的时间与空间尺度,能够在更大尺度上研究锂离子运输机制,突破原有理论方法在研究固态电解质晶界和界面结构与输运性质的局限性。

基于现有理论计算与实验数据,机器学习方法可以构建固态电解质材料结构与相关理化性质(离子导率、力学性质等)之间的定量关系,从而实现性能优异的固态电解质的高通量筛选,建立数据驱动的电池材料研发新范式。

理论计算与高通量筛选之外,固态电池的最终实现依赖于固态电解质的实验合成与表征。材料合成往往涉及诸多变量,机器学习方法尤其擅长建立这类变量与固态电解质性质、性能之间的定量关系,从而加速固态电解质的设计、合成与应用。并且,机器学习方法可以与先进表征方法结合,深入揭示固态电池中化学原理,例如解析同步辐射信号,阐明固态电解质与金属锂负极界面处空洞的形成机制与演变过程。

尽管机器学习方法为固态电解质研究带来了许多新的机遇,但挑战与机遇并存。针对小样本、背景误差大的样本,开发高精度、可解释机器学习模型依然面临巨大挑战。一方面,需要发展新的机器学习理论与模型,例如主动学习、半监督机器学习、深度学习等;另一方面,理论计算与实验层面数据积累与规范化管理,为机器学习研究提供可靠的数据,也至关重要。在算法模型和数据两方面的共同努力与推进下,机器学习方法将大幅促进锂电池固态电解质研究与实用化进程。

参考文献:

- [1] YAO N, CHEN X, FU Z H, et al. Applying classical, ab initio, and machine-learning molecular dynamics simulations to the liquid electrolyte for rechargeable batteries[J]. *Chem Rev*, 2022, 122(12): 10970–11021.
- [2] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(15): 10403–10473.
- [3] KWAD E A, HASELRIEDER W, LEITHOFF R, et al. Current status and challenges for automotive battery production technologies[J]. *Nat Energy*, 2018, 3(4): 290–300.
- [4] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nat Chem*, 2015, 7(1): 19–29.
- [5] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652–657.
- [6] MANTHIRAM A. An outlook on lithium ion battery technology[J]. *ACS Cent Sci*, 2017, 3(10): 1063–1069.
- [7] MASIAS A, MARCICKI J, PAXTON W A. Opportunities and challenges of lithium ion batteries in automotive applications[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(2): 621–630.
- [8] ZENG L, QIU L, CHENG H M. Towards the practical use of flexible lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 434–438.
- [9] ALBERTUS P, BABINEC S, LITZELMAN S, et al. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries[J]. *Nat Energy*, 2017, 3(1): 16–21.
- [10] LIU J, BAO Z, CUI Y, et al. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(3): 180–186.
- [11] CHEN X, HOU T Z, LI B, et al. Towards stable lithium–sulfur batteries: Mechanistic insights into electrolyte decomposition on lithium metal anode[J]. *Energy Storage Mater*, 2017, 8: 194–201.
- [12] SHEN X, LIU H, CHENG X B, et al. Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 12: 161–175.
- [13] FU Z H, CHEN X, ZHANG Q. Review on the lithium transport mechanism in solid-state battery materials[J]. *WIREs Comput Mol Sci*, 2022, DOI: 10.1002/wcms.1621.
- [14] BANERJEE A, WANG X, FANG C, et al. Interfaces and interphases in all-solid-state batteries with inorganic solid electrolytes[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6878–6933.
- [15] BALAISH M, GONZALEZ-ROSILLO J C, KIM K J, et al. Processing thin but robust electrolytes for solid-state batteries[J]. *Nat Energy*, 2021, 6(3): 227–239.
- [16] FAMPRIKIS T, CANEPA P, DAWSON J A, et al. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(12): 1278–1291.
- [17] MANTHIRAM A, YU X, WANG S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(4): 16103.
- [18] ZHAO Q, STALIN S, ZHAO C Z, et al. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(3): 229–252.
- [19] ZOU Z, LI Y, LU Z, et al. Mobile ions in composite solids[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(9): 4169–4221.
- [20] LIANG J, LI X, ADAIR K R, et al. Metal halide superionic conductors for all-solid-state batteries[J]. *Acc Chem Res*, 2021, 54(4): 1023–1033.
- [21] HAN G, VASYLENKO A, NEALE A R, et al. Extended condensed ultraphosphate frameworks with monovalent ions combine lithium mobility with high computed electrochemical stability[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(43): 18216–18232.
- [22] ZHANG Z, LI H, KAUP K, et al. Targeting superionic conductivity by turning on anion rotation at room temperature in fast ion conductors[J]. *Matter*, 2020, 2(6): 1667–1684.
- [23] JUN K, SUN Y, XIAO Y, et al. Lithium superionic conductors with corner-sharing frameworks[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(8): 924–931.
- [24] CHEN L Q, ZHAO Y. From classical thermodynamics to phase-field method[J]. *Prog Mater Sci*, 2022, 124: 100868.
- [25] LIU X, ZHANG X Q, CHEN X, et al. A generalizable, data-driven online approach to forecast capacity degradation trajectory of lithium batteries[J]. *J Energy Chem*, 2022, 68: 548–555.
- [26] LUO K, CHEN X, ZHENG H, et al. A review of deep learning approach to predicting the state of health and state of charge of lithium-ion batteries[J]. *J Energy Chem*, 2022, 74: 159–173.
- [27] KANG Y, LI L, LI B. Recent progress on discovery and properties

- prediction of energy materials: Simple machine learning meets complex quantum chemistry[J]. *J Energy Chem*, 2021, 54: 72–88.
- [28] CAI J, WANG Z, WU S, et al. A machine learning shortcut for screening the spinel structures of Mg/Zn ion battery cathodes with a high conductivity and rapid ion kinetics[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 42: 277–285.
- [29] LIU Y, GUO B, ZOU X, et al. Machine learning assisted materials design and discovery for rechargeable batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 31: 434–450.
- [30] ZHANG H, WANG Z, REN J, et al. Ultra-fast and accurate binding energy prediction of shuttle effect-suppressive sulfur hosts for lithium-sulfur batteries using machine learning[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 35: 88–98.
- [31] CHEN X, LIU X, SHEN X, et al. Applying machine learning to rechargeable batteries from microscale to macroscale[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(46): 24354–24366.
- [32] LOMBARDO T, DUQUESNOY M, EL-BOUYSIDY H, et al. Artificial intelligence applied to battery research: Hype or reality?[J]. *Chem Rev*, 2021, 122(12): 10899–10969.
- [33] AYKOL M, HERRING P, ANAPOLSKY A. Machine learning for continuous innovation in battery technologies[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(10): 725–727.
- [34] KRAUSKOPF T, RICHTER F H, ZEIER W G, et al. Physicochemical concepts of the lithium metal anode in solid-state batteries[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(15): 7745–7794.
- [35] 施思齐, 涂章伟, 邹欣欣, 等. 数据驱动的机器学习在电化学储能材料研究中的应用[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(3): 739–759.
- SHI Siqi, TU Weizhang, ZOU Xinxin, et al. *Energy Storage Sci Technol* (in Chinese), 2022, 11(3): 739–759.
- [36] DERINGER V L, BARTÓK A P, BERNSTEIN N, et al. Gaussian process regression for materials and molecules[J]. *Chem Rev*, 2021, 121(16): 10073–10141.
- [37] JABLONKA K M, ONGARI D, MOOSAVI S M, et al. Big-Data science in porous materials: Materials genomics and machine learning[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(16): 8066–8129.
- [38] POLLICE R, DOS PASSOS GOMES G, ALDEGHI M, et al. Data-driven strategies for accelerated materials design[J]. *Acc Chem Res*, 2021, 54(4): 849–860.
- [39] KRISHNAMURTHY D, WEILAND H, BARATI FARIMANI A, et al. Machine learning based approaches to accelerate energy materials discovery and optimization[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 4(1): 187–191.
- [40] CORREA-BAENA J-P, HIPALGAONKAR K, VAN DUREN J, et al. Accelerating materials development via automation, machine learning, and high-performance computing[J]. *Joule*, 2018, 2(8): 1410–1420.
- [41] BUTLER K T, DAVIES D W, CARTWRIGHT H, et al. Machine learning for molecular and materials science[J]. *Nature*, 2018, 559(7715): 547–555.
- [42] BATRA R, SONG L, RAMPRASAD R. Emerging materials intelligence ecosystems propelled by machine learning[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 6(8): 655–678.
- [43] BARTÓK A P, DE S, POELKING C, et al. Machine learning unifies the modeling of materials and molecules[J]. *Sci Adv*, 2017, 3(12): e1701816.
- [44] BARRETT T D, MALYSHEV A, LVOVSKY A I. Autoregressive neural-network wavefunctions for ab initio quantum chemistry[J]. *Nat Mach Intell*, 2022, 4(4): 351–358.
- [45] DICK S, FERNANDEZ-SERRA M. Machine learning accurate exchange and correlation functionals of the electronic density[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 3509.
- [46] XU N, SHI Y, HE Y, et al. A deep-learning potential for crystalline and amorphous Li–Si alloys[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(30): 16278–16288.
- [47] LU D, WANG H, CHEN M, et al. 86 PFLOPS Deep potential molecular dynamics simulation of 100 million atoms with ab initio accuracy[J]. *Comput Phys Commun*, 2021, 259: 107624.
- [48] WANG H, ZHANG L, HAN J, et al. DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics[J]. *Comput Phys Commun*, 2018, 228: 178–184.
- [49] FU Z H, CHEN X, YAO N, et al. The chemical origin of temperature-dependent lithium-ion concerted diffusion in sulfide solid electrolyte $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [J]. *J Energy Chem*, 2022, 70: 59–66.
- [50] HUANG J, ZHANG L, WANG H, et al. Deep potential generation scheme and simulation protocol for the $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type superionic conductors[J]. *J Chem Phys*, 2021, 154(9): 094703.
- [51] LI W, ANDO Y, MINAMITANI E, et al. Study of Li atom diffusion in amorphous Li_3PO_4 with neural network potential[J]. *J Chem Phys*, 2017, 147(21): 214106.
- [52] HAJIBABAEI A, KIM K S. Universal machine learning interatomic potentials: Surveying solid electrolytes[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(33): 8115–8120.
- [53] FRIEDERICH P, HÄSE F, PROPPE J, et al. Machine-learned potentials for next-generation matter simulations[J]. *Nat Mater*, 2021, 20(6): 750–761.
- [54] RAFF L M, MALSHE M, HAGAN M, et al. Ab initio potential-energy surfaces for complex, multichannel systems using modified novelty sampling and feedforward neural networks[J]. *J Chem Phys*, 2005, 122(8): 084104.
- [55] BEHLER J, PARRINELLO M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98(14): 146401.
- [56] SCHUCH N, PÉREZ-GARCÍA D, CIRAC I. Classifying quantum phases using matrix product states and projected entangled pair states[J]. *Phys Rev B*, 2011, 84(16): 165139.
- [57] ZUBATYUK R, SMITH J S, LESZCZYNSKI J, et al. Accurate and transferable multitask prediction of chemical properties with an atoms-in-molecules neural network[J]. *Sci Adv*, 2019, 5(8): eaav6490.
- [58] ZUO Y, CHEN C, LI X, et al. Performance and cost assessment of machine learning interatomic potentials[J]. *J Phys Chem A*, 2020, 124(4): 731–745.
- [59] BEHLER J. Four Generations of high-dimensional neural network potentials[J]. *Chem Rev*, 2021, 121(16): 10037–10072.
- [60] UNKE O T, CHMIELA S, SAUCEDA H E, et al. Machine learning force fields[J]. *Chem Rev*, 2021, 121(16): 10142–10186.
- [61] ZHANG L, HAN J, WANG H, et al. Deep potential molecular dynamics: A scalable model with the accuracy of quantum mechanics[J]. *Phys Rev Lett*, 2018, 120(14): 143001.
- [62] MIWA K, ASAH I. Molecular dynamics simulations with machine learning potential for Nb-doped lithium garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ [J]. *Phys Rev Mater*, 2018, 2(10): 105404.
- [63] MIWA K, ASAH I. Molecular dynamics simulations of lithium superionic conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ using a machine learning potential[J]. *Solid State Ionics*, 2021, 361: 115567.
- [64] RAO K K, YAO Y, GRABOW L C. Accelerated modeling of lithium diffusion in solid state electrolytes using artificial neural networks[J].

- Adv Theory Simulat, 2020, 3(9): 2000097.
- [65] LI F, CHENG X, LU L L, et al. Stable all-solid-state lithium metal batteries enabled by machine learning simulation designed halide electrolytes[J]. Nano Lett, 2022, 22(6): 2461–2469.
- [66] WANG C, AOYAGI K, WISESA P, et al. Lithium Ion conduction in cathode coating materials from on-the-fly machine learning[J]. Chem Mater, 2020, 32(9): 3741–3752.
- [67] SENDEK A D, YANG Q, CUBUK E D, et al. Holistic computational structure screening of more than 12 000 candidates for solid lithium-ion conductor materials[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(1): 306–320.
- [68] ZHANG Y, HE X, CHEN Z, et al. Unsupervised discovery of solid-state lithium ion conductors[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 5260.
- [69] FUJIMURA K, SEKO A, KOYAMA Y, et al. Accelerated materials design of lithium superionic conductors based on first-principles calculations and machine learning algorithms[J]. Adv Energy Mater, 2013, 3(8): 980–985.
- [70] XU Y, ZONG Y, HIPPALGAONKAR K. Machine learning-assisted cross-domain prediction of ionic conductivity in sodium and lithium-based superionic conductors using facile descriptors[J]. J Phys Commun, 2020, 4(5): 055015.
- [71] VERDUZCO J C, MARINERO E E, STRACHAN A. An active learning approach for the design of doped LLZO ceramic garnets for battery applications[J]. Integr Mater Manuf Innov, 2021, 10(2): 299–310.
- [72] ZHAO Q, AVDEEV M, CHEN L, et al. Machine learning prediction of activation energy in cubic Li-argyrodites with hierarchically encoding crystal structure-based (HECS) descriptors[J]. Sci Bull, 2021, 66(14): 1401–1408.
- [73] SHEN X, ZHANG R, SHI P, et al. How does external pressure shape Li dendrites in Li metal batteries?[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(10): 2003416.
- [74] SHEN X, ZHANG R, CHEN X, et al. The failure of solid electrolyte interphase on Li metal anode: Structural uniformity or mechanical strength?[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(10): 1903645.
- [75] SU X, GUO K, MA T, et al. Deformation and chemomechanical degradation at solid electrolyte–electrode interfaces[J]. ACS Energy Lett, 2017, 2(8): 1729–1733.
- [76] SUN N, LIU Q, CAO Y, et al. Anisotropically electrochemo-mechanical evolution in solid-state batteries and interfacial tailored strategy[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(51): 18647–18653.
- [77] ZHANG X, LIU T, ZHANG S, et al. Synergistic coupling between $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ and poly(vinylidene fluoride) induces high ionic conductivity, mechanical strength, and thermal stability of solid composite electrolytes[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(39): 13779–13785.
- [78] DIXIT M B, SINGH N, HORWATH J P, et al. *In situ* investigation of chemomechanical effects in thiophosphate solid electrolytes[J]. Matter, 2020, 3(6): 2138–2159.
- [79] FU C, VENTURI V, KIM J, et al. Universal chemomechanical design rules for solid-ion conductors to prevent dendrite formation in lithium metal batteries[J]. Nat Mater, 2020, 19(7): 758–766.
- [80] MONROE C, NEWMAN J. The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(2): A396.
- [81] JO J, CHOI E, KIM M, et al. Machine learning-aided materials design platform for predicting the mechanical properties of Na-ion solid-state electrolytes[J]. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4(8): 7862–7869.
- [82] CHOI E, JO J, KIM W, et al. Searching for mechanically superior solid-state electrolytes in Li-ion batteries via data-driven approaches[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(36): 42590–42597.
- [83] HONRAO S J, YANG X, RADHAKRISHNAN B, et al. Discovery of novel Li SSE and anode coatings using interpretable machine learning and high-throughput multi-property screening[J]. Sci Rep, 2021, 11(1): 16484.
- [84] CHEN Y T, DUQUESNOY M, TAN D H S, et al. Fabrication of high-quality thin solid-state electrolyte films assisted by machine learning[J]. ACS Energy Lett, 2021, 6(4): 1639–1648.
- [85] MAHBUB R, HUANG K, JENSEN Z, et al. Text mining for processing conditions of solid-state battery electrolytes[J]. Electrochem Commun, 2020, 121: 106860.
- [86] DIXIT M B, VERMA A, ZAMAN W, et al. Synchrotron imaging of pore formation in Li metal solid-state batteries aided by machine learning[J]. ACS Appl Energy Mater, 2020, 3(10): 9534–9542.
- [87] ZHAO Y, SCHIFFMANN N, KOEPPE A, et al. Machine learning assisted design of experiments for solid state electrolyte lithium aluminum titanium phosphate[J]. Front Mater, 2022: DOI: 10.3389/fmats.2022.821817.
- [88] HATAKEYAMA-SATO K, TEZUKA T, NISHIKITANI Y, et al. Synthesis of lithium-ion conducting polymers designed by machine learning-based prediction and screening[J]. Chem Lett, 2019, 48(2): 130–132.