

基于机器学习势函数的沸石框架钠离子导体筛选

符 晓, 肖睿娟, 李 泓

(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

摘 要: 随着机器学习原子间势(MLIP)的发展, 采用分子动力学解决大尺度体系结构下的离子输运问题成为可能。沸石结构由于其特殊的孔道和空腔, 且结构中存在复杂的 Si/Al 无序排布, 使得其动力学性质的模拟较为困难。采用原子位置光滑重叠(SOAP)描述符找到 TO_4 四面体排布差距最大的 10 个沸石结构框架作为 MLIP 训练集, 得到适用于在 Na-Si-Al-O 四元结构进行分子动力学模拟的 MLIP, 计算统计了具有代表性的 18 个结构中的 Na^+ 均方位移, 筛选到了迁移势垒为 0.25 eV 和外推室温离子电导率为 2.66 mS/cm 的 ACO 框架沸石材料, 可以作为具有高稳定性的钠离子导体。

关键词: 钠离子导体; 沸石结构; 机器学习势函数; 固态电解质筛选

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1779-07

网络出版时间: 2025-05-30



电池作为对当代社会发展起重要作用的储能设备, 影响着人们日常的信息获取方式、交通方式和生活方式。目前运用最广泛的电池体系之一——锂离子电池在充放电过程中, 可能因高温或短路引发热失控, 甚至导致燃烧和爆炸。锂离子电池面临着如何不断满足更高能量和功率密度、更长循环寿命、更高安全性和更低成本的要求的问题^[1]。全固态电池(ASSBs)技术将易燃的非水有机溶剂的液态电解质替换为离子导电固体, 这使得其具备更高的热稳定性, 降低了漏液及热失控的风险, 有望解决传统锂离子电池所面临的安全问题^[2-3]。此外, 固态电池中最重要的组成部分固态电解质(SEs), 尤其是氧化物, 具有足够宽的电化学窗口, 可适应最常用的正负极化学成分, 从而使高电压和高能量密度设备成为可能^[4-5]。因此, 固态电解质材料引起了研究人员的广泛关注^[6-8], 其根据传输离子种类可分为锂离子导体、钠离子导体和钾离子导体等, 按照结构框架中的阴离子类型可分为氧化物固态电解质、硫化物固态电解质和卤化物固态电解质等。为了不断提高固态电解质的离子输运效率, 许多研究工作围绕着找到更适宜阳离子迁移的结构特征开展, 这些特征

包括迁移阳离子配位特征^[9-10]、阴离子结构框架^[6,11]以及结构无序度^[12-13]等方面。同时, 高通量筛选方法在探索新型固态电解质的工作中也起到非常关键的作用, 可按照一定的性质或者结构特征对材料数据库中的结构进行逐步的计算筛选, 从而得到同时满足多种性能要求的材料^[14-16]。

沸石是一类无机晶体材料, 由 TO_4 四面体(T = Si、Al、P 等)共角连接构成具有有序微孔的结构, 因此具有一维、二维或三维通道系统和阳离子交换能力, 为成为快离子导体提供了良好的先决条件^[17-18]。同时, 属于氧化物的沸石材料对空气成分表现出高度稳定性, 可以提升固态电池的化学稳定性和电化学稳定性, 而且具有紧密堆积结构的沸石膜的低电子电导($1.5 \times 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)能有效减少枝晶的生长^[19]。Chi 等^[20]将 LiX 沸石膜作为无机固态电解质, 开发了具有高稳定性、灵活性和集成性的固态锂空气电池, 克服了传统固态电解质不稳定和界面相容性差等缺点。沸石在各种电池系统中的优异适应性、大规模生产的巨大潜力以及低廉的原材料和加工成本, 都能进一步提高其在未来固态电池市场中的竞争力。

收稿日期: 2024-11-25。 修订日期: 2024-12-25。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52172258)。

第一作者: 符 晓(1999—), 女, 博士研究生。

通信作者: 肖睿娟(1980—), 女, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-11-25. Revised date: 2024-12-25.

First author: FU Xiao (1999-), female, Doctoral candidate.

E-mail: fuxiao211@mails.ucas.ac.cn

Correspondent author: XIAO Ruijuan (1980-), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: rxiao@iphy.ac.cn

然而, 由于沸石材料中的 TO_4 四面体具有多种不同的排列方式, 导致结构框架中存在大量的通道系统, 且钠离子在晶格位置上存在部分占据, 属于基于简单基础单元搭建而成的复杂结构, 所以采用第一性原理计算方法对其进行动力学性质的模拟需要消耗非常大的计算量^[21]。近年来, 快速发展的机器学习原子间势(MLIP)为固态电解质的开发及其中离子输运机制的深入研究等相关计算工作提供了更大的空间尺度和更长的时间尺度^[22–24], 其中一个较为典型的是硫银锆矿材料 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 。该材料中也存在大量的 S/Cl 无序排布, Lee 等^[25]的研究表明不同超胞下的部分占据结构模拟出的离子电导率有明显的区别, 较小的超胞不足以体现 S/Cl 无序排布的情况, 因此在这类结构的计算模拟研究中引入 MLIP 能够大大提升计算效率。尽管通常认为表现良好的 MLIP 能够达到和密度泛函理论(DFT)近似的计算精度, 但也有研究人员提出许多 MLIP 由于训练数据的局限性以及与实际模拟过程的差异, 在一些情况下仍然存在较大的计算误差^[26], 选择足够广泛的训练数据以及验证模型在实际模拟过程中的泛化性能具有不可忽视的重要性。本工作通过计算结构特征描述符差异, 选取具有广泛结构特征的多种沸石结构框架作为训练数据集, 生成能够描述由 SiO_4 , AlO_4 和 Na 搭建的更广泛结构和组分空间的机器学习势函数, 进一步采用基于机器学习势函数的分子动力学(MLIP-MD)模拟计算不同结构框架中的离子输运能力, 探索了沸石结构作为钠离子导体的可能性, 并在无机晶体结构数据库(ICSD)中筛选出具有较高钠离子导电性的结构框架。

1 方法

沸石结构特征描述采用 DSScribe 软件包提供的 SOAP 描述符方法^[27–28]。SOAP 描述符不过分依赖参数选择, 在批量描述结构时具有更好的稳定性, 同时基于球谐函数的展开能够更好地描述包括键长键角等在内的局域环境特征, 适合作为沸石结构框架的结构特征描述符。用于构造训练数据集的从头算分子动力学(AIMD)数据通过 VASP 软件^[29]计算得到。所有第一性原理计算均采用投影缀加波(PAW)^[30]赝势法和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[31]广义梯度近似(GGA)^[32]泛函, 并选取布里渊区 Γ 点中心作为 k 点, 在所有的模拟中都使用了 NVT 系综和 Nosé-Hoover 恒温器, 并且选择了相当于 40 个时间步长周期的 Nosé 质

量($\text{SMASS} = 0$)^[33], 模拟步长为 1 fs, 模拟温度为 1000 K。

MLIP 模型是在晶体哈密顿图神经网络(CHGNet)^[34]的预训练模型基础上, 将 AIMD 计算得到的能量和力作为目标值训练得到的, 训练学习率为 10^{-3} 。将训练好的 CHGNet 势函数嵌入原子模拟环境(ASE)库^[35]中进行 NVT 系综下的分子动力学(MD)模拟, 模拟步长为 1 fs, 模拟总时长为 100 ps。

2 结果与讨论

2.1 训练数据生成

CHGNet 势函数是一种基于图神经网络的 MLIP, 该预训练模型是根据 Materials Project^[36]数据集中 150 多万个无机结构的密度泛函理论计算结果训练而成, 在对特定化学成分进行微调后, 它可以作为一种数据效率高、鲁棒性强的模型, 用于动力学性质模拟^[34]。同时, CHGNet 势函数通过识别结构中每个原子的截断半径范围内的相邻原子, 将周期晶体转换为原子图, 使用成对距离绘制边。三体相互作用是使用键图辅助计算的, 键图是通过将角度作为键之间的成对信息来构建的^[34]。这种方法充分考虑了结构中角度及三体相互作用的信息, 能够很好地处理沸石结构中 TO_4 四面体复杂连接方式的问题。在进一步的模型微调中, 训练数据的选择对于提高 MLIP 的预测效果具有非常重要的作用, 沸石结构中决定结构特征的是 TO_4 四面体的连接方式, 因此, 需要构建包含足够丰富的四面体连接方式的数据集。

为了尽可能提高训练数据的有效性, 采用结构特征描述符的方法对沸石结构框架的分布进行了初步研究。结构特征描述符方法作为机器学习处理构效关系的输入特征, 能够将不可定量的具体结构构造转化为能够进行定量比较的描述符数学语言, 便于对不同晶系不同晶胞大小的结构进行对比。将无机晶体结构数据库中 Na–Si–Al–O 四元化合物的结构框架进行简化, 即删除所有 Na 原子并且将 Al 用 Si 替代, 得到由四面体连接而成的 Si–O 结构框架。对这些结构生成 SOAP 描述符并计算描述符之间的 L_2 范数, 选取差距最大的 10 个结构框架, 作为生成训练数据的结构框架。

由于沸石结构框架大多存在较为复杂的钠离子和空位的无序排列, 而大多数常规计算方法无法按照部分占据进行计算, 因此按照原始结构的原子占据情况, 对含有部分占据的晶格位点进行随机占位

处理, 得到 10 个确定的结构如图 1 所示。将这 10 个结构分别在 1000 K 下进行 1 ps 短时间 AIMD 计算, 得到 10 000 个 MD 路径结构信息, 将其作为 MLIP 的训练数据。由于在后续的离子传输效果筛选过程中钠离子的迁移能力是最主要的目标性质, 因此对这 10 个结构的 1 ps AIMD 过程中 Na 的均方

位移(MSD)进行了统计, 结果显示即使是在很短时间产生的数据集中仍然包含大量的钠离子迁移运动信息, 其中最显著的是 ICSD-027717 结构, 1 ps 中钠离子的 MSD 可以超过 $10 \text{ \AA}^2$, 这表明训练集中不仅包含了有代表性的结构框架, 同时也包含了钠离子迁移过程中的各种过渡态信息。

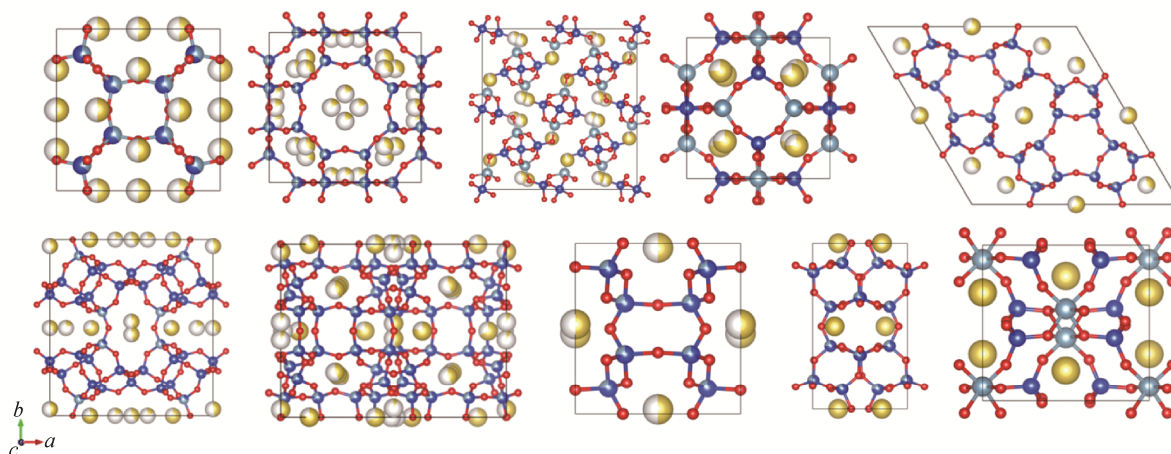


图 1 组成训练集的 10 个结构框架, 其中球的颜色分配代表对应原子的部分占据情况(黄色: Na, 深蓝色: Si, 浅蓝色: Al, 红色: O)

Fig. 1 10 structural frames that make up the training, in which the color assignment of the balls represents the fraction occupancy of the corresponding atoms (yellow: Na, dark blue: Si, light blue: Al, red: O)

2.2 模型训练效果

由于 CHGNet 预训练模型中已经包含了覆盖多种元素的大量的无机晶体结构势能面信息, 因此 CHGNet 势函数的微调不同于常规 MLIP 的构建, 其需要的计算量明显减少。经过测试, 100 次迭代即可得到比较理想的模型预测效果。如图 2 所示, 模型在训练集和验证集上的预测效果没有表现出较大的差异, 模型没有出现过拟合, 最终在测试集上的预测效果达到了能量平均绝对误差 $\text{MAE}=0.41 \text{ meV/atom}$, 均方根误差 $\text{RMSE} = 0.58 \text{ meV/atom}$, 力平均绝对误差 $\text{MAE} = 0.020 \text{ eV/\AA}$, 均方根误差 $\text{RMSE} = 0.026 \text{ eV/\AA}$, 达到了与第一性原理计算近似的精度。MLIP 的泛化能力是衡量模型在不同计算参数、原子占据位点有一定变化等情况下的模拟效果。由于模型训练的数据集来源相同, 因此尽管其在测试集上的误差达到很低, 也需要考虑在其他计算条件下以及目标泛化结构下的预测效果评估。通过对不同温度下的 MLIP-MD 产生的构型进行单点能计算验证, 可以了解模型在较长时间和宽温度范围内的模拟效果, 如表 1 所示。表中分别给出了加入训练数据集的构型 ICSD-038170 和未加入训练数据集的构型 ICSD-236364 各自在 800 K/1000 K/1200 K

计算 50 ps AIMD 得到的部分结构在该势函数下的预测误差, 可以发现由 1000 K 下的数据训练得到的模型在高温和低温下都能有较好的预测效果, 即其在模拟温度上具有较好的泛化能力。而对于没有包含在数据集中的构型, 虽然其能量预测误差略高于加入数据集中的结构, 但 10 meV/atom 左右的误差是远低于预训练模型的, 且力的误差没有明显差异, 这对后续利用势函数进行 MLIP-MD 模拟至关重要。

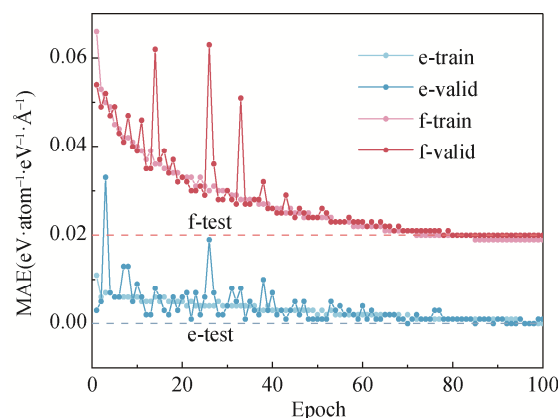


图 2 模型微调平均绝对误差(MAE)曲线

Fig. 2 MAE curves of model fine-tuning

表 1 模型对其训练包含的结构(038170)和不包含的结构(236364)在不同温度下产生的构型的预测效果

Table 1 Effectiveness of the model in predicting the configurations produced at different temperatures for the structure included in its training (038170) and the structure not included (236364)

ICSD-ID	T/K	MAE _e / (meV·atom ⁻¹)	RMSE _e / (meV·atom ⁻¹)	MAE _f / (eV·Å ⁻¹)	RMSE _f / (eV·Å ⁻¹)
038170	800	2.51	2.59	0.038	0.050
	1000	2.30	2.40	0.041	0.053
	1200	3.43	3.79	0.048	0.062
236364	800	10.53	10.55	0.043	0.056
	1000	10.57	10.61	0.052	0.069
	1200	10.47	10.50	0.054	0.071

2.3 沸石结构框架筛选

由于沸石结构具有相似的物理化学性质,且通常存在丰富的孔道结构,采用常规电解质高通量计算方法中的低成本计算方法(如带隙计算和键价计算等)通常无法显著区分相似结构之间离子传输性质上的差异。因此,为了筛选到适合 Na⁺ 离子运输的沸石结构框架,本工作基于微调后在 Na–Si–Al–O 体系有较好预测能力的 MLIP 进行加速 MD 模拟并评估结构中的阳离子输运性质。根据空间群以及结构特征,在 124 个结构中按照 14 个不同的空间群选取了具有代表性的 18 个结构进行 1200 K 下的 MLIP-MD 模拟,统计 100 ps 后得到的 Na⁺ 扩散的 MSD,如表 2 所示。根据 MSD 值的分布可知,多数结构中 Na⁺ 的传输并不显著(MSD < 50 Å²),这可能是由于结构对 Na⁺ 的吸附作用在占主导,导致 Na⁺ 无法在孔道结构中形成连续的离子传输网络。这与早期研究人员的结论一致^[18],即扩散路径交叉点上的大通道和空腔会造成相对较高的势垒,离子会部分固定在远离通道和空腔中心的位置上。

表 2 CHGNet 势函数在 1200 K 下持续 100 ps 的 MLIP-MD 模拟中统计的 Na⁺ 扩散的 MSD

Table 2 MSD of Na⁺ diffusion as statistically determined by the CHGNet potential function in MLIP-MD simulations lasting 100 ps at 1200 K

Formula	ICSD ID	Space group	MSD/Å ²
Na ₃ Si ₅ Al ₃ O ₁₆	027717	229	822.02
NaSiAlO ₄	236364	15	420.45
Na ₂ Si ₃ Al ₂ O ₁₀	160821	43	143.93
NaSi ₅ AlO ₁₂	097842	12	113.29
NaSi ₂ AlO ₆	100382	12	92.60
Na ₃ Si ₃ Al ₃ O ₈	280470	92	56.48
NaSiAlO ₄	038170	221	34.38
NaSiAlO ₄	069395	96	23.31
NaSi ₂ AlO ₆	157867	194	19.45
NaSiAlO ₄	189692	15	16.73
NaSiAlO ₄	085513	218	3.00
NaSiAlO ₄	187788	58	0.90
Na ₂ Si ₃ Al ₂ O ₁₀	083011	5	0.87
NaSiAlO ₄	085553	169	0.58
NaSi ₃ AlO ₈	201919	2	0.40
NaSiAlO ₄	073511	29	0.30
NaSi ₃ AlO ₈	088898	12	0.29
NaSi ₂ AlO ₆	157730	15	0.11

值得注意的是,与其他沸石结构不同,ACO 结构(IZA-SC 认证的沸石结构框架类型命名方式),即表 2 中的 ICSD-027717,模拟得到的 MSD 非常高,说明 Na⁺ 在结构中能够充分利用孔道结构跳跃迁移,该结构框架对离子的吸附作用则不显著。根据沸石结构数据库中提供的 ACO 结构信息可知,其孔道结构中可以自由活动的最大球体直径是 3.56 Å,而结构中 Na 占据在 12d 位置,最近邻 Na 距离为 3.53 Å,相对较小的孔道尺度对 Na 连续运动形成快速协同传输可能是有利的。图 3 给出了在 ACO 结构框架下 Na⁺ 的概率密度分布图以及多温度 MD

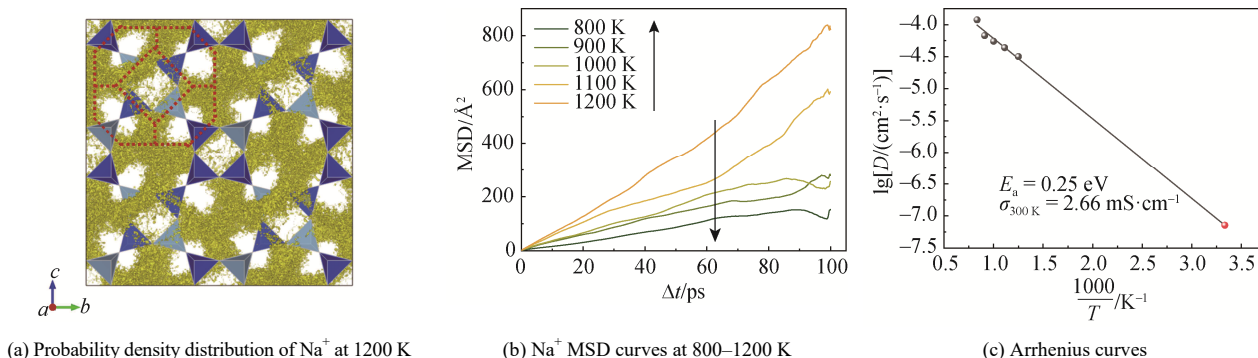


图 3 MLIP-MD 模拟得到的 ACO (ICSD 027717)沸石材料 1200 K 下的 Na⁺ 概率密度分布图, 800~1200 K 下 Na⁺ 的 MSD 曲线以及拟合得到的 Arrhenius 曲线

Fig. 3 Probability density distribution of Na⁺ at 1200 K, Na⁺ MSD curves at 800–1200 K and Arrhenius curves obtained with MLIP-MD simulations obtained ACO zeolite (ICSD 027717)

模拟得到的 MSD 曲线和阿伦尼乌斯(Arrhenius)曲线。由于该结构是立方相, 离子传输通道也具有三维对称的特征, 且显示的迁移路径在孔道中的连接性较好。同时, 通过图 3a 可以看出, Na 传输通道形成了由四边形和六边形围成的截角八面体, 其中的四边形与共角连接的 4 个 $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ 组成的四边形共面交错分布。根据 Arrhenius 曲线拟合得到 Na^+ 迁移势垒 $E_a = 0.25 \text{ eV}$, 室温离子电导率 $\sigma_{300 \text{ K}} = 2.66 \text{ mS/cm}$, 这个值仅比 Chi 等^[20]报道的单晶 LiX 沸石中的 Li^+ 电导率低 1 个数量级, 在沸石结构的钠离子导体中处于领先地位, 具有较好的应用前景。

3 结论

利用 SOAP 描述符找到 TO_4 四面体排布差距最大的 10 个沸石结构框架, 通过这些结构的第一性原理分子动力学数据微调 CHGNet 势函数模型, 得到在 Na-Si-Al-O 四元结构中有较好泛化能力的 MLIP。利用 MLIP 进行 MD 模拟发现, 在 124 个沸石结构中, 大多数结构被证实其中的 Na^+ 都被吸附在距离空腔中心较远的位置, 无法形成连续的传输通道, 但筛选到了一种 Na^+ 迁移势垒为 0.25 eV 和外推室温离子电导率为 2.66 mS/cm 的 ACO 框架(ICSD-027717), 在该框架下 Na^+ 能够借助孔道结构进行快速传输, 可以作为固态钠电池的电解质材料进行进一步的研究。此外, 基于 MLIP 还可以研究沸石材料 Si/Al 比对其离子输运性质的影响, 进一步提升离子电导率。

附录

本工作中 SOAP 描述符的读取采用 DDescribe 包(<https://singroup.github.io/dscribe/latest/#>), MLIP 采用 CHGNet 势函数也是开源 python 包(<https://github.com/CederGroupHub/chgnet>)。

参考文献:

- [1] HAN X, CHEN J Z, CHEN M F, et al. Induction of planar Li growth with designed interphases for dendrite-free Li metal anodes[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 39: 250–258.
- [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] JANEK J, ZEIER W G. A solid future for battery development[J]. *Nat Energy*, 2016, 1(9): 16141.
- [4] LI S M, CHEN Z F, ZHANG W T, et al. High-throughput screening of protective layers to stabilize the electrolyte-anode interface in solid-state Li-metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2022, 102: 107640.
- [5] GOODENOUGH J B. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(1): 14–18.
- [6] WANG S, FU J M, LIU Y S, et al. Design principles for sodium superionic conductors[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 7615.
- [7] ZHU Y Z, HE X F, MO Y F. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: Insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(42): 23685–23693.
- [8] HE X F, ZHU Y Z, MO Y F. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 15893.
- [9] ZHANG B K, ZHONG J J, ZHANG Y P, et al. Discovering a New class of fluoride solid-electrolyte materials via screening the structural property of Li-ion sublattice[J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105407.
- [10] JUN K, SUN Y Z, XIAO Y H, et al. Lithium superionic conductors with corner-sharing frameworks[J]. *Nat Mater*, 2022, 21: 924–931.
- [11] XU J, WANG Y Q, WU S Y, et al. New halide-based sodium-ion conductors $\text{Na}_3\text{Y}_2\text{Cl}_9$ inversely designed by building block construction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(17): 21086–21096.
- [12] LAVRINENKO A K, FAMPRIKIS T, QUIRK J A, et al. Optimizing ionic transport in argyrodites: A unified view on the role of sulfur/halide distribution and local environments[J]. *J Mater Chem A Mater*, 2024, 12(39): 26596–26611.
- [13] ZENG Y, OUYANG B, LIU J, et al. High-entropy mechanism to boost ionic conductivity[J]. *Science*, 2022, 378(6626): 1320–1324.
- [14] JANG S H, TATEYAMA Y, JALEM R. High-throughput data-driven prediction of stable high-performance Na-ion sulfide solid electrolytes[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(48): 2206036.
- [15] 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.
- [16] FU X, WANG Y Q, XU J, et al. First-principles study on a new chloride solid lithium-ion conductor material with high ionic conductivity[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(17): 10562–10570.
- [17] LI Y, YU J H. Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 1156–1174.
- [18] KELEMEN G, SCHÖN G. Ionic conductivity in dehydrated zeolites[J]. *J Mater Sci*, 1992, 27(22): 6036–6040.
- [19] LI M L, CHI X W, YU J H. Zeolite-based electrolytes: A promising choice for solid-state batteries[J]. *PRX Energy*, 2022, 1(3): 031001.
- [20] CHI X W, LI M L, DI J C, et al. A highly stable and flexible zeolite electrolyte solid-state Li-air battery[J]. *Nature*, 2021, 592(7855): 551–557.
- [21] PLUTH J J, SMITH J V. Accurate redetermination of crystal structure of dehydrated zeolite A. Absence of near zero coordination of sodium. Refinement of silicon, aluminum-ordered superstructure[J]. *J Am Chem Soc*, 1980, 102(14): 4704–4708.
- [22] ANSTINE D M, ISAYEV O. Machine learning interatomic potentials and long-range physics[J]. *J Phys Chem A*, 2023, 127(11): 2417–2431.
- [23] LIU Y, GUO B R, ZOU X X, et al. Machine learning assisted materials design and discovery for rechargeable batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 31: 434–450.
- [24] DERINGER V L, CARO M A, CSÁNYI G. Machine learning

- interatomic potentials as emerging tools for materials science[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(46): e1902765.
- [25] LEE J, JU S, HWANG S, et al. Disorder-dependent Li diffusion in $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ investigated by machine-learning potential[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(35): 46442–46453.
- [26] LIU Y S, HE X F, MO Y F. Discrepancies and error evaluation metrics for machine learning interatomic potentials[J]. *NPJ Comput Mater*, 2023, 9: 174.
- [27] HIMANEN L, JÄGER M O J, MOROOKA E V, et al. DScribe: Library of descriptors for machine learning in materials science[J]. *Comput Phys Commun*, 2020, 247: 106949.
- [28] DE S, BARTÓK A P, CSÁNYI G, et al. Comparing molecules and solids across structural and alchemical space[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(20): 13754–13769.
- [29] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [30] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [31] PERDEW J P, ERNZERHOF M, BURKE K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations[J]. *J Chem Phys*, 1996, 105(22): 9982–9985.
- [32] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [33] NOSÉ S. Constant temperature molecular dynamics methods[J]. *Prog Theor Phys Suppl*, 1991, 103: 1–46.
- [34] DENG B W, ZHONG P C, JUN K, et al. CHGNet as a pretrained universal neural network potential for charge-informed atomistic modelling[J]. *Nat Mach Intell*, 2023, 5(9): 1031–1041.
- [35] LARSEN A H, MORTENSEN J J, BLOMQVIST J, et al. The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms[J]. *J Phys Condens Matter*, 2017, 29(27): 273002.
- [36] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. 2013, 1(1): 011002.

Screening of Zeolite Framework Sodium Ion Conductor Based on Machine Learning Potential Function

FU Xiao, XIAO Ruijuan, LI Hong

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Extended Abstract

Introduction All-solid-state batteries (ASSBs), which replace flammable organic-based liquid electrolytes into ion-conducting solids, are expected to address the safety challenges for conventional lithium-ion batteries. Solid-state electrolyte materials as the most important constituent in ASSBs can be classified as oxide, sulfide, and halide solid-state electrolytes according to the anion type in the structural framework. To improve the efficiency of solid-state electrolytes in ion transport, some research efforts focus on the structural features suitable for cation migration events. Zeolite is a type of inorganic crystalline material made up of vertex-connected TO_4 tetrahedra (*i.e.*, T = Si, Al, P, *etc.*) with ordered microporous structures. They have one-, two-, or three-dimensional channel systems and cation exchange capabilities, which make them ideal for use as fast ion conductors. Zeolite membranes with a close-packed structure have a low electronic conductivity (*i.e.*, 1.5×10^{-10} S/cm), making them an ideal option for solid-state batteries due to the high stability to air components and ability to reduce dendrite growth. In this paper, the molecular dynamics (MD) simulations of zeolite structures of relatively large sizes were accelerated *via* training a machine learning interatomic potential function (MLIP) with a good generalization ability, in turn screening zeolite structural frameworks suitable for Na^+ transport as promising solid-state electrolytes for sodium ions in ASSBs.

Methods The zeolite structure was characterized using the Smooth Overlap of Atomic Positions (SOAP) descriptor method provided by a software package named DScribe. *Ab initio* arithmetic molecular dynamics (AIMD) data used to construct the training dataset were computed by the Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP). The projector-augmented-wave (PAW) pseudopotential method and the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation (GGA) function were used for the first-principles calculations, and the centre of the Γ -point in the Brillouin zone was chosen as the k-point, the NVT systematic and the Nosé-Hoover thermostat were used for the simulations, and a Nosé-mass corresponding to a period of 40 time steps was chosen (SMAS = 0, a simulation time-step of 1 fs, and a simulation temperature of 1000 K). The MLIP model was based on the Nosé-Hoover model.

The MLIP was fine-tuned based on a pretrained model of the Crystal Hamiltonian Graph Neural Network (CHGNet) with the energy and force calculated by AIMD as target values, and the model was trained with a learning rate of 10^{-3} . The trained CHGNet potential function was embedded into the Atomic Simulation Environment (ASE) library to carry out the MD simulations under the NVT regime with a simulation step of 1 fs and a total simulation duration of 100 ps.

Results and discussion The CHGNet pretrained model is based on the first-principles computational data of more than 1.5 million inorganic structures in the Materials program database, and it needs to be fine-tuned *via* adding the relevant data to achieve the better results when used for the computation of specific systems. To ensure that the data in the training set are applicable to all zeolite structures in the Na–Si–Al–O quaternary, the SOAP descriptors are used to select the ten structures with the differences in structural frameworks for the construction of the dataset, and the model obtained by training is capable of achieving a superior generalization in terms of simulated temperatures and systems. The model is used to select 18 representative structures from 124 zeolite structures for MD simulations at 1200 K. In most of the structures, Na^+ is moved slightly and adsorbed to the edge of the pore channel, and only Na^+ in ACO framework (ICSD 027717) is able to achieve a high enough mean-square displacement (MSD) of more than $800 \text{ \AA}^2$, which is extrapolated to obtain a potential barrier of 0.25 eV and an extrapolated room temperature ionic conductivity of 2.66 mS/cm after supplementing the multi-temperature simulation data. This is promising to be investigated as an important zeolite-structured solid-state electrolyte.

Conclusions In this work, different structures selected by SOAP descriptors were used to fine-tune the CHGNet potential function model to obtain MLIP with a better generalization ability in the Na–Si–Al–O quaternary system. Using this MLIP for MD simulations indicated that in most of the zeolite structures Na ions could be adsorbed far away from the cavity centre and could not form a continuous transport channel, but the ACO framework (ICSD 027717) with a migration barrier of 0.25 eV and an extrapolated room-temperature ionic conductivity of 2.66 mS/cm occurred. Na^+ ions could be transported rapidly with the help of a pore structure, and it could be considered as a solid-state sodium battery electrolyte material for further studies.

Keywords sodium ion conductors; zeolite structure; machine learning interatomic potential; solid electrolyte screening