

基于固态电解质大原子模型的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 中缺陷调控离子导率卢智浩^{1,2}, 吴宏宇³, 高于翔¹, 钟志诚¹

(1. 中国科学技术大学人工智能与数据科学学院, 江苏 苏州 215123; 2. 中国科学技术大学纳米科学技术学院, 江苏 苏州 215123; 3. 苏州实验室, 江苏 苏州 215123)

摘 要: $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 是一种具有高离子导率的固态电解质, 其中复杂的缺陷是实现对其性能进一步调控的关键。然而, 传统理论计算方法无法兼顾量子力学精度和大尺度计算, 难以有效研究 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 复杂的缺陷态。本工作使用固态电解质大原子模型, 通过少量缺陷态数据微调模型, 并加以蒸馏构建力场模型。该模型可在模拟上千原子规模的各种缺陷态时兼顾量子力学精度。研究发现, 低温下 LiCl 缺陷的引入使有序 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 呈现出一定离子导率, 但高温下 LiCl 缺陷会导致体系不稳定, 部分 PS_4 四面体开始分解, 从而限制 Li 离子的迁移。

关键词: 大原子模型; 机器学习势; 分子动力学; 固态电解质; 缺陷
中图分类号: TM912 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)07-1920-09
网络出版时间: 2025-05-26



锂离子电池已被广泛应用于便携式电子设备和电动交通工具领域, 并取得了巨大成功。然而, 其在安全性和能量密度上的进一步提升面临着瓶颈^[1-5]。传统商用有机液态电解质因其易燃性和热稳定性不足, 限制了电池的安全性能, 且在高能量密度需求下易引发安全隐患。因此, 全固态电池因其潜在的高能量密度与优异的安全性, 成为下一代储能器件的重要研究方向^[6-7]。在全固态电池中, 固态电解质是其核心组件, 其离子导率的高低对电池的性能具有至关重要的影响。与商用液态电解质相比, 大多数固态电解质的离子迁移效率较低, 这直接限制了全固态电池的倍率性能和循环寿命^[8-9]。为满足全固态电池在实际应用中的高能量密度与长期稳定性要求, 开发具有高离子导率的固态电解质成为研究重点。

硫化物固态电解质由于其高离子导率、低界面阻抗和优良的力学柔顺性, 是当前研究的热点^[10-11]。在众多硫化物固态电解质材料中, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSC) 因其高离子导率、低弹性模量以及与电极材料良好的界面适配性而备受关注^[12-13]。LPSC 基于类方钠石结构, 其内部丰富的锂离子迁移通道为实现高效

传输离子提供了保障。然而, 实际应用中, LPSC 通常包含多种缺陷[如锂空位、硫(S)氯(Cl)取代、晶界与相界缺陷等], 这些缺陷在微观尺度上调控了锂离子的迁移势垒和电子结构, 从而在宏观上显著影响离子导率^[14-15]。

尽管实验研究逐步揭示了 LPSC 中的晶体结构与离子扩散通道^[16-17], 但缺陷态对材料离子导率的具体影响尚未得到充分理解。针对这些复杂的缺陷行为, 理论计算方法可以提供深入的原子尺度洞察。例如, 对于 Li_3OBr 固态电解质的研究显示, 缺陷浓度和分布对锂离子扩散行为的影响显著, 特别是缺陷浓度的增加会显著改变离子迁移的动力学特性, 同时对离子电导率起到一定的调控作用^[18]。例如理论计算发现立方相 Na_3SbS_4 中, 间隙原子缺陷可以显著提高钠离子的扩散系数, 使室温下的电导率提升约 2 个数量级^[19]。这些研究表明, 理论计算在揭示固态电解质中缺陷的形成、稳定性以及对离子迁移的影响方面具有重要作用。尽管传统的第一性原理分子动力学(AIMD)能够提供量子力学精度的计算, 但其计算成本随着模拟体系的原子数的增加呈

收稿日期: 2025-02-13。 修订日期: 2025-03-14。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFA1403000, 2021YFA0718900);
中国科学院前沿科学重点研究计划(ZDBS-LY-SLH008);
国家自然科学基金(12374096)。

第一作者: 卢智浩(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 钟志诚(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-02-13. Revised date: 2025-03-14.

First author: LU Zhihao (1998—), male, Master candidate.

E-mail: luzhihao@mail.ustc.edu.cn

Correspondent author: ZHONG Zhicheng (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zczhong@ustc.edu.cn

指数增长,通常模拟尺度最大只有数百原子^[20]。而对于缺陷丰富且结构复杂的材料体系,通常需要模拟数千甚至上万原子,这使得 AIMD 难以在大尺度和长时间尺度的模拟中实际应用^[21];基于经典势函数的分子动力学(MD)虽然计算效率高,但由于材料中复杂的原子以及缺陷之间的相互作用需要通过空间坐标的高维函数进行描述,经典势函数的简单解析表达式难以准确描述,其在精度方面存在局限^[22–23]。

在过去的数十年中,材料模拟领域从传统的经验势函数(如嵌入原子势方法 EAM)^[24]逐渐向基于机器学习的方法(如神经网络势 NNP^[25];高斯近似势 GAP^[26];深度势能 DP^[27])转变。EAM 利用嵌入能函数描述金属原子间的键合与相互作用,计算成本低且在金属体系中表现良好,NNP 通过神经网络对势能面进行高维拟合,针对训练数据可获得较高的精度与较好的泛化能力。然而,在处理化学成分极其复杂或含有大量缺陷的结构时,由于所需的参考数据量庞大,NNP 的可扩展性与通用性会面临一定挑战。GAP 基于高斯过程回归原理,通过核函数在高维空间对原子势能面进行逼近,可在训练数据较少的情况下取得较高精度。但对于化学组成种类繁多、局部环境高度异质的体系,GAP 可能需要更具针对性的训练数据来确保模型精准度。

为克服上述挑战,基于机器学习的势能模型多层感知器(MLPs)逐渐成为研究复杂体系的有效工具^[28–29]。通过利用密度泛函理论(DFT)方法生成的高精度数据学习势能分布,MLPs 能够在量子力学精度下实现大尺度分子动力学模拟^[30]。具体代表如 DP,其在多种材料体系模拟中取得了成效。然而,和其他机器学习势能模型类似,DP 在面对全新体系时,同样需要规模较大的高精度参考数据集来保证可迁移性与精度。例如,对于复杂化学成分体系以及缺陷等结构特殊的体系,需要准备大量高精度相关的 DFT 数据才可以训练适合的模型,限制了其对于真实材料体系的模拟^[31–32]。而大原子模型通过在大量相互关联的数据集上进行预训练,凝练不同应用问题中化学知识和原子构型知识的共同信息,之后针对特定问题仅需少量数据集进行模型微调就可以得到高精度专用模型,从而大幅减少对新应用问题的专用训练数据需求^[33]。在模型微调阶段只需引入少量的缺陷结构密度泛函理论计算数据集,并加以蒸馏即可构建能够精确描述固态电解质缺陷结构的专用模型^[34]。该模型可应用于数百万原子和

纳秒尺度的动力学模拟,大幅提升固态电解质表缺陷跨尺度模拟的效率与可行性。

本工作提出一种基于 DPA-SSE (Deep potential model for sulfide solid electrolyte)^[35]大原子模型的“预训练–微调–蒸馏”方法,用少量数据高效生成 LPSC 以及缺陷的固态电解质的原子间势函数。运用这一模型进行了超大空间和时间尺度的 MD 模拟,研究了 LiCl 缺陷浓度对离子导率等性能的影响。333 K 时, LiCl 缺陷的引入会略微提升无缺陷块体 LPSC 的离子导率。在 500 K,缺陷浓度为 0、3.8%、7.7%时,离子导率反而降低,分别约为 3.23×10^{-2} 、 2.06×10^{-2} 、 1.36×10^{-2} S/cm。LiCl 缺陷的引入导致体系变得不稳定,部分 PS_4 四面体框架解体,限制了扩散通道的形成。同时,这一研究方法具有高度的可推广性,可为其他固态电解质或电池材料的设计与优化提供理论支撑。

1 方法

1.1 模型微调

微调是一种基于预训练模型优化的高效方法,通过少量目标体系的数据调整模型参数,从而提升其在特定应用场景中的表现。DPA-SSE^[35]是一个面向硫化物固态电解质的深度学习势大模型,该模型已经在多种硫化物电解质体系中得到了验证,例如在许多常规的体相体系中展现出不错的预测精度。尽管 DPA-SSE 模型在多种硫化物固态电解质体系中表现出良好的适用性,但其能量和力的预测精度在某些复杂构型(例如缺陷态)中与 DFT 计算仍存在一定偏差,难以完全满足高精度研究的需求。通过微调这种方法,模型能够针对特定材料体系优化其势能面描述,从而在能量和力的预测上接近 DFT 的精度。

本工作使用 3 种 LPSC 原胞如图 1 所示,其中无缺陷块体由 52 个原子构成,具体包括 24 个锂(Li)原子、4 个磷(P)原子、20 个硫(S)原子和 4 个氯(Cl)原子,在块体原胞中删除 1 对和 2 对 LiCl 原子来分别表示 3.8%和 7.7%的缺陷浓度。通过 DFT 计算生成了 11 631 条高精度数据,这些数据涵盖了不同浓度 LiCl(0, 3.8%, 7.7%)的 LPSC 缺陷环境,并随机选取了约 5%(即 551 条)的数据作为训练集,对 DPA-SSE 模型进行微调。其余 95% 的数据被保留为测试集,用于验证模型性能。微调后的模型精度测试结果如图 2 所示,图 2a 为微调后的 DPA-SSE 模型在测试集上的能量预测与 DFT 能量的对比结果。横坐标为 DFT 计算值,纵坐标为模型预测值,

数据点分布紧贴 $y=x$ 参考线, 表明微调模型能够高精度再现 DFT 计算的能量结果; 图 2b 则表示预测的原子力(分量 f_x 、 f_y 和 f_z)与 DFT 计算结果的一致性, 所有分量数据点分布同样紧贴 $y=x$ 参考线。微调后的模型在缺陷结构测试集上的预测, 平均每原子能量误差降低至 5.94×10^{-4} eV/atom, 平均力误差

也控制在 1.95×10^{-2} eV/Å。这表明, 微调模型能够在量子力学精度下准确描述缺陷态的复杂势能面。这种基于少量 DFT 数据的优化方法不仅节省了计算资源, 还降低了对大规模 DFT 计算的依赖程度, 为处理其他复杂缺陷体系提供了一种高效且可扩展的建模思路。

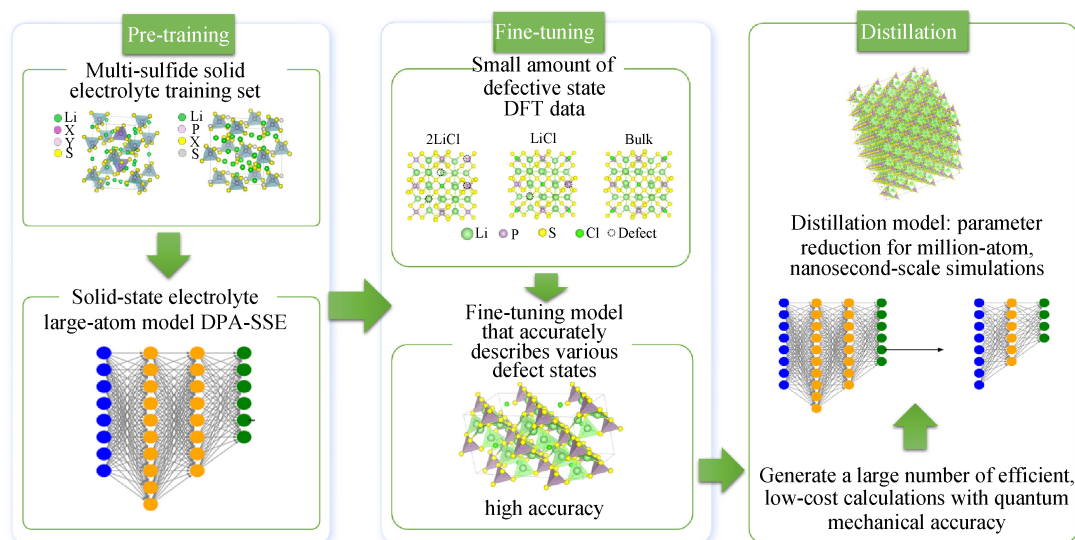


图 1 “预训练-微调-蒸馏”方法训练模型的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the model trained using the “pre-training-fine-tuning-distillation” method

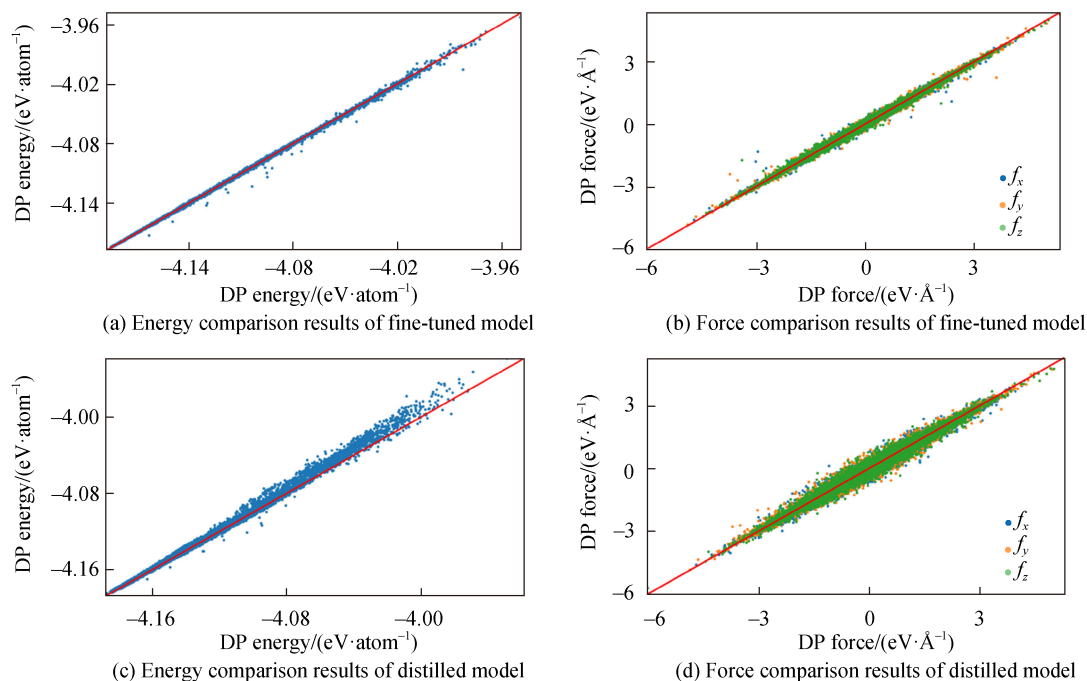


图 2 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的微调和蒸馏模型精度测试结果

Fig. 2 The accuracy test results for the fine-tuned and distilled models of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

1.2 模型蒸馏

微调模型虽然能够通过少量数据实现对目标体系的精准描述, 但为了同时保证良好的泛化能力和

高精度, 通常需要较大参数量。这种高参数量模型在预测能量和力时计算效率较低, 具体而言, 微调模型在分子动力学模拟中仅适用于数百原子的体

系, 无法应对包含数万原子以上的体系, 以及纳秒时长的计算, 难以满足实际材料研究的需求。因此, 虽然微调模型能替代 DFT 进行小规模计算, 但在大规模体系模拟中的应用仍然受到很大局限。因此, 需要对微调模型做进一步的蒸馏。

蒸馏是一种基于模型压缩和性能优化的高效策略, 通过从微调后的模型中提取知识, 舍弃过多不必要的参数, 构建一个轻量化的蒸馏模型, 同时保持高精度的物性预测能力。由于微调模型具有极强的泛化能力及和 DFT 一致的精度(即能够以 DFT 的精度预测各种缺陷构型的能力与受力), 且微调模型的计算成本远小于 DFT, 因此, 可以使用微调模型替代 DFT 进行海量的数据集标定, 通过特定采样策略可使这些数据集覆盖各种缺陷构型。再使用该数据集进行在一个参数量小的模型框架下训练出蒸馏模型。蒸馏模型能以与 DFT 一致的精度进行数百万原子、数十纳秒的分子动力学模拟。

蒸馏模型的对比测试了 700 K 条件下的 AIMD 轨迹构型。蒸馏模型的测试结果如图 2c 和图 2d 所示。图 2c 为蒸馏模型在测试集上的能量预测结果, 数据点分布紧贴 $y=x$ 参考线, 表明蒸馏模型保留了能量预测的高精度; 图 2d 为蒸馏模型在原子力预测上的对比结果, 分量 f_x 、 f_y 和 f_z 的数据点分布同样紧贴 $y=x$ 参考线。蒸馏模型的能量与力的平均绝对误差分别为 $\sim 1.98 \times 10^{-3}$ eV/atom 和 $\sim 3.14 \times 10^{-2}$ eV/Å, 这表明蒸馏模型能够以 DFT 的精度准确描述 LPSC 缺陷态。经测试, 蒸馏模型模拟十万原子的体系只需约 0.5 s 可以完成一步计算, 表明其同时显著降低了模型复杂度和计算资源需求。

1.3 数据集构建

模型微调的 DFT 数据集的计算参数如下。所有的 DFT 计算均使用 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)完成^[36]。通过摄影锥加波 PAW(Projector-augmented wave)^[37]和 PBEsol(Perdew-Burke-Ernzerhof)-GGA^[38]泛函对电子—离子相互作用进行描述, 并将平面波截断能量设为 600 eV, 能量与力收敛精度分别设置为 10^{-6} eV 和 10^{-4} eV。使用 Monkhorst-Pack 方法在布里渊区对 K 点网络进行采样, 将 Kspacing 参数设置为 0.3。随后基于 LPSC 的初始晶格(来源于 Materials Project 数据库, 如图 1 所示)构建包括无缺陷与含 LiCl 缺陷的多种构型, 通过在 50~700 K 的温度区间下进行一系列 NPT 模拟采样, 从而获得与目标模拟温度范围密切相关的多样构型。最终, 共收集到 11 631 组不同构型, 以及用 DFT 方法计

算获得的能量、力信息。

2 结果与讨论

2.1 均方位移

均方位移(MSD)是描述离子扩散行为的一项关键指标, 用于量化原子或离子在特定时间间隔内的空间位移大小。通过统计体系中所有目标原子的位移信息, MSD 可揭示离子在材料内部的迁移特性, 是研究扩散系数和电子导率的重要基础。MSD 的计算基于分子动力学轨迹, 能够直观反映离子随时间的扩散行为, 其数学表达式为

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N [r_j(t) - r_j(0)]^2 \right\rangle \quad (1)$$

式中: $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ 表示均方位移; $r_j(t)$ 表示第 j 个目标原子在时间 t 的坐标向量; $r_j(0)$ 为该原子在初始时刻的坐标; N 为原子总数。式(1)的物理意义: 相对于一个选定的初始帧, 之后时间某一帧的原子与初始帧相对位移的平方, 并对这样的全体原子相对位移的平方进行平均。

在本工作中, 基于训练的蒸馏模型进行 MD 模拟, 采集了大量均方位移的信息。模拟在一个 $4 \times 4 \times 4$ 的超晶胞中进行(无缺陷时为 3328 个原子), 模拟在恒温恒体积(NVT)系统下进行, 温度范围为 300~700 K, 时间步长为 2 fs, 总模拟时长为 5 ns, MSD 的采样间隔为 5000 步长(即 10 ps)。在图 3 中分别为 333 K 和 500 K 下的不同缺陷浓度的 MSD 曲线, 3 条曲线分别表示无缺陷体系、3.8%、7.7% 缺陷浓度的情况。其中, 333 K 无缺陷块体的 MSD 在稳定后不随时间发生变化, 即并未表现出扩散行为; 7.7% 缺陷浓度时 MSD 随时间的变化幅度较小, 而 3.8% 缺陷 Li 离子的 MSD 随时间变化幅度最大(约 1.4×10^{-19} m²)。为了进一步解释缺陷对 MSD 影响的机理, 使用微动弹性带(NEB)方法计算了不同缺陷态下的扩散势垒, 结果如图 3c 和图 3d 所示。首先, DFT 与蒸馏模型的势垒计算结果基本一致, 表明蒸馏后的力场模型能够准确描述 Li 离子的迁移行为, 从而用于可靠地进行大尺度缺陷态下的预测。相较于无缺陷的最高势垒(约 0.52 eV), 当缺陷浓度为 3.8% 时, 跃迁势垒降低至约 0.3 eV; 缺陷浓度达 7.7% 后, 尽管部分扩散路径的势垒进一步下降至 0.2 eV 以下, 但另一部分扩散路径的势垒达 0.45 eV。以上结果表明 LPSC 块体在 7.7% 浓度、3.3% 缺陷浓度中, Li 离子会逐渐变得容易发生扩散, 这与图 2a 的结果一致。

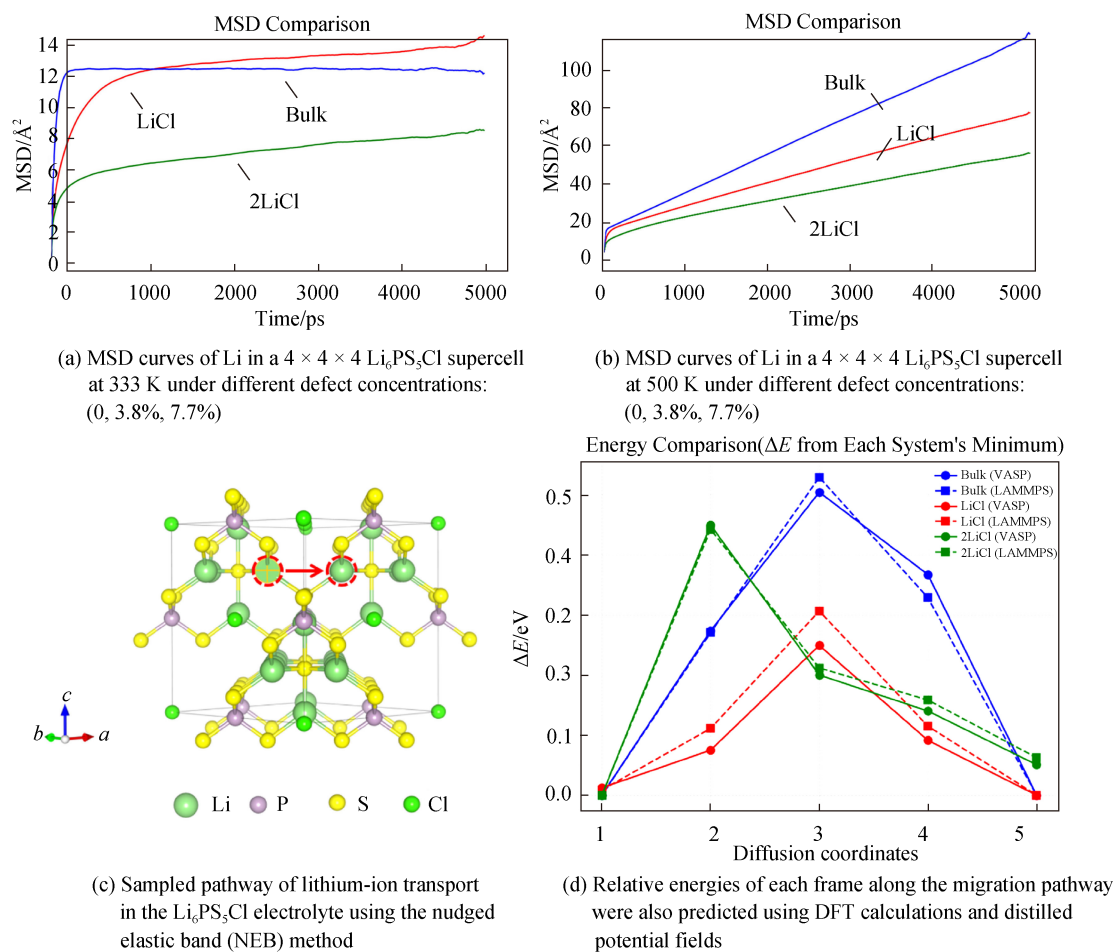


图3 在不同缺陷浓度和温度下, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 中 Li 的 MSD 曲线以及 NEB 计算

Fig. 3 MSD curves of Li in $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ at different defect concentrations and temperatures, along with the NEB calculations

而如图 2b 所示, 在 500 K 各体系的 MSD 均显著增加, 但缺陷体系却低于无缺陷块体, 与低温下引入缺陷的结果不符。为进一步研究此现象, 本工作模拟了一个更大超晶胞 $5 \times 5 \times 5$ (无缺陷时为 6500 个原子), 总时长为 1 ns, MSD 的采样间隔为 2 ps 的恒温恒体积(NPT)系统, 并统计其他离子的 MSD 情况。如图 4 所示, S 离子相对于无缺陷块体出现明显的 MSD。随着缺陷浓度的提升, MSD 的值以及扩散系数都逐渐上升, 并且发现部分 PS_4 骨架结构发生较大幅度的解体或重排, 反观无缺陷的块体(见图 4c), 3 种元素的 MSD 值始终保持在较低范围, 说明未受额外缺陷扰动的晶格结构更为稳定, P、S、Cl 原子均仅在热振动程度内小幅波动。虽然在常见的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 结构中, PS_4 四面体是最基本且显著的骨架单元, 但整个固态电解质的“三维骨架”并不仅仅是这些孤立四面体本身, 也包含了 S/Cl 阴离子亚晶格。一旦缺失了某个本该由 Cl 占据的阴离子位置, 该局部就会出电荷失衡, 尽管在模拟中同步移除了一个 Li 原子以维持整体电中性, Cl 原子

的缺失仍会在局部破坏原本由 S、Cl 共同构成的阴离子亚晶格与电荷分布。这会导致周围 S 原子和 Li 原子的排列及应力平衡被打破, 出现带正电荷的 S 原子为了“补偿”电荷, 可向空位坍塌或者整体迁移, 进一步表现出 PS_4 四面体散架或重排。综上可见, 高温高缺陷浓度下, 骨架不稳定性对 Li 离子传输行为存在显著影响。

在 500 K, 从径向分布函数(RDF)的结果得知(见图 5), 随着 Cl 原子被去除后, Li—P 和 Li—S 的峰升高, P—S 峰的下降。这一结果也证明了在 500 K 下, PS_4 四面体发生了分解, P 和 S 分别与 Li 离子形成 Li—P 键和 Li—S 键。

2.2 扩散系数与离子导率

为了更直观地量化不同缺陷浓度对 Li 离子迁移能力的影响, 进一步计算了体系的扩散系数。根据爱因斯坦关系, 扩散系数 D 的计算公式为

$$D = \frac{1}{2d} \langle \Delta r^2(t) \rangle / t \quad (2)$$

式中: D 表示扩散系数; d 为系统维度(如 $d=3$ 表示

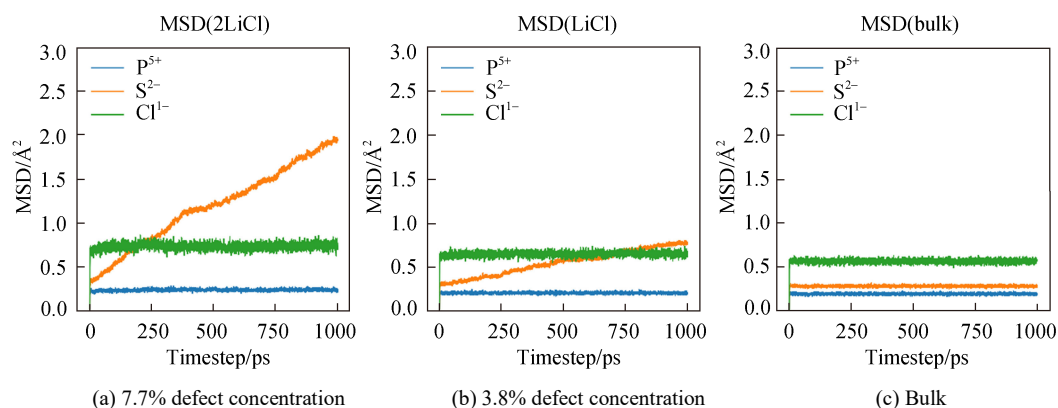
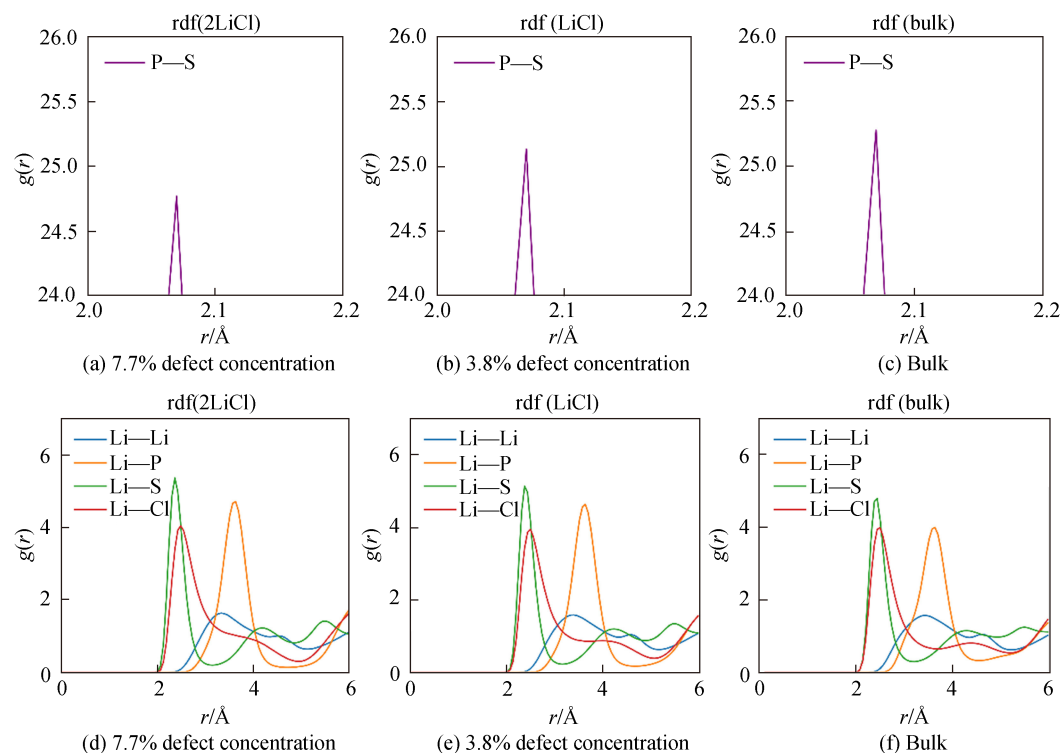
图 4 500 K 时 $5 \times 5 \times 5$ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 超晶胞中其余离子的 MSD 曲线

Fig. 4 The MSD curves of other ions at 500 K

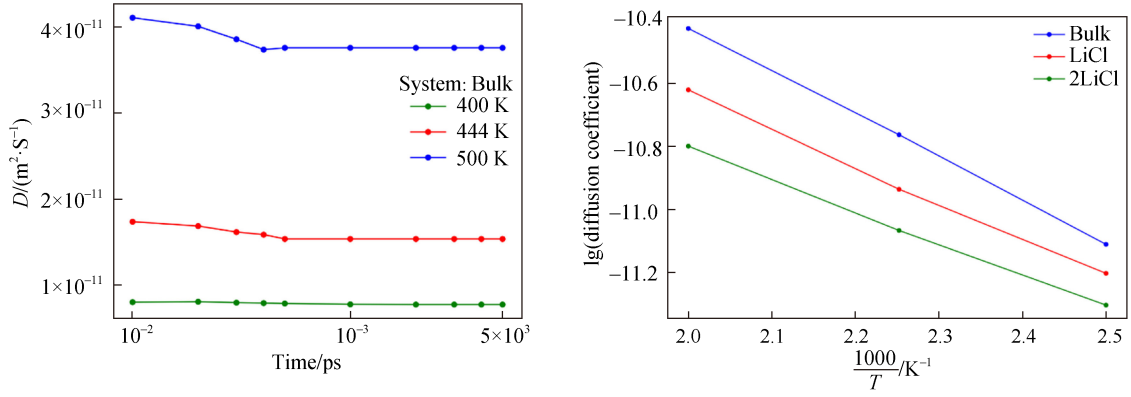
图 5 500 K 时 Li 离子的径向分布函数 $g(r)$ Fig. 5 Radial distribution function $g(r)$ of lithium ions at 500 K is shown in the figure

三维); $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ 是均方位移 (MSD); t 为时间。

从图 3 的 MSD 结果可以得出, 在模拟的前 100 ps, MSD 随时间的变化程度较大。此时模拟的体系未达到热平衡状态, Li 离子的跃迁存在明显的波动, 无法根据式(2)对 MSD 进行求导得到稳定的扩散系数。因此为了排除初始阶段 MSD 的不稳定性, 将 3.8%和 7.7%缺陷浓度 MSD 数据前 1000 ps 视为体系从初始态演化至平衡态的过渡阶段, 并在 1000 ps 之后取间隔 10 ps 的 MSD 数据进行分析。

扩散系数 D 随模拟时间的变化如图 6a 所示,

模拟时间较短时扩散系数 D 变化较大, 体系尚未达到平衡状态。而当模拟时长靠近 1000 ps 后, D 的计算值逐渐收敛, 并且它们的线性拟合 $R^2 \approx 0.99$, 表明在 1000 ps 模拟时间时的扩散系数计算值达到了统计平衡且更为可靠。由此可以确定在 400、444、500 K, 块体 LPSC 的自扩散系数分别为 $D = 8.05 \times 10^{-12}$ 、 1.54×10^{-11} 、 $3.76 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。由图 6a 可见, 对于低温块体 LPSC 而言, 整个模拟过程中变化较小, 说明 Li 离子的运动主要受限于晶格的强约束, 扩散行为以局域跳跃为主, 同时也表明块体 LPSC 在室温下 Li 离子几乎不发生扩散行为。

(a) Bulk $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ diffusion coefficient over time (400, 444, 500 K)

(b) Diffusion coefficients of bulk, 3.8% and 7.7% defects at different temperatures (400, 444, 500 K)

图6 模拟时间和温度对块体 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 中 Li 离子扩散系数的影响Fig. 6 Effect of simulation time and temperature on the lithium ion diffusion coefficient in bulk $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

离子导率是衡量固态电解质性能的直接指标, 可以通过能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein), 关系结合扩散系数求出:

$$\sigma = \frac{nq^2 D}{k_B T} \quad (3)$$

式中: σ 为离子导率; n 为 Li 离子的平均体积密度; q 为元电荷; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为温度。

计算得到室温下无缺陷 LPSC 的 MSD 曲线几乎无斜率, 离子导率极小。500 K 室温下不同 LiCl 缺陷(0, 3.8%, 7.7%)浓度下, 分别对应的离子导率为 $\sigma_{\text{bulk}} \approx 3.23 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, $\sigma_{\text{LiCl}} \approx 2.06 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, $\sigma_{2\text{LiCl}} \approx 1.36 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。无缺陷 LPSC 的 σ 与文献中硫化物固态电解质^[39]的计算结果相符, 说明本模拟在合理范围内能够有效反映实际材料的性能。

无缺陷 LPSC 在不同温度(400、444、500 K)下, 锂离子自扩散系数 D 随模拟时间(ps)的变化趋势见图 6a。可以观察到, 在每个温度条件下, 在模拟时间接近 1000 ps 时, 各温度条件下的扩散系数均表现出良好的稳定性, 验证了模拟时间范围内体系的扩散行为已达到稳态, 具有良好的统计可靠性。

在 400、444、500 K 条件下, 晶格的热膨胀显著增强了 Li 离子的迁移能力。更高的温度促进了 Li 离子的动态行为, 提高了跃迁频率, 并引发占位重新分布, 从而进一步降低离子迁移能垒并提升扩散系数。随着温度继续升高, 体系中的 Li 离子更易克服迁移势垒, 实现更高效的扩散^[17]。在 500 K 条件下, 扩散系数达到了最大值(见图 6b), 表明高温大幅增强了 Li 离子的迁移能力。在无缺陷 LPSC 中, Li 离子的扩散能力在所有温度下均显著优于 3.8% 和 7.7% 的缺陷体系, 表明 LiCl 缺陷的引入对 Li 离子迁移造成

了明显的阻碍作用。随着温度的升高, 各体系的扩散系数 D 均呈现增加的趋势, 符合典型的阿伦尼乌斯(Arrhenius)行为。相比之下, 高缺陷浓度(7.7%)体系的扩散系数最低, 特别是在低温区域时(高 $1000/T$), 而 3.8% 缺陷体系表现出中等水平的迁移能力, 但与无缺陷体系相比仍存在一定程度的受限。

3 结论

本工作基于 DPA-SSE 大原子模型的深度学习势方法, 结合少量 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 原胞 DFT 数据进行微调, 成功构建了适用于 LPSC 缺陷体系的高精度势能模型。同时, 基于蒸馏模型的分子动力学模拟揭示了材料中锂离子扩散性能与缺陷浓度的密切关系。在低温(333 K), LiCl 缺陷的引入使本来无离子导率的有序 LPSC 开始出现略微导率, 而在高温(500 K), 不同 LiCl 缺陷(0, 3.8%, 7.7%)浓度下, 分别对应的离子导率为 $\sigma_{\text{bulk}} \approx 3.23 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, $\sigma_{\text{LiCl}} \approx 2.06 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, $\sigma_{2\text{LiCl}} \approx 1.36 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。在高温下, 随着缺陷浓度升高, 离子导率逐渐降低。这是因为 LiCl 缺陷会使结构变得不稳定, PS_4 面体骨架开始解体, 破坏离子通道, 从而限制 Li 离子的迁移, 减少了有效迁移路径。

研究表明, DPA-SSE 大原子模型作为硫化物固态电解质的基础势能库, 通过少量数据的微调即可针对缺陷体系实现高精度描述, 其性能在复杂体系中也达到机器学习势水平, 且计算效率显著提升。此方法为大规模模拟缺陷对固态电解质中 Li 离子输运特性的影响提供了高效而可靠的工具, 同时具有高度的可推广性, 可为其他固态电解质或电池材料的设计与优化提供理论支撑。

参考文献:

- [1] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(4): 1167–1176.
- [2] TARASCON J M. Is lithium the new gold?[J]. *Nature Chem*, 2010, 2(6): 510.
- [3] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359–367.
- [4] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928–935.
- [5] WACHSMAN E D, LEE K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 935–939.
- [6] MANTHIRAM A. An outlook on lithium ion battery technology[J]. *ACS Cent Sci*, 2017, 3(10): 1063–1069.
- [7] TAKADA K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries[J]. *Acta Mater*, 2013, 61(3): 759–770.
- [8] JANEK J, ZEIER W G. A solid future for battery development[J]. *Nat Energy*, 2016, 1(9): 16141.
- [9] WANG S, FU J M, LIU Y S, et al. Design principles for sodium superionic conductors[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 7615.
- [10] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(9): 682–686.
- [11] KATO Y, HORI S, SAITO T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. *Nat Energy*, 2016, 1(4): 16030.
- [12] DEISEROTH H J, KONG S T, ECKERT H, et al. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(4): 755–758.
- [13] XUAN M J, XIAO W D, XU H J, et al. Ultrafast solid-state lithium ion conductor through alloying induced lattice softening of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(39): 19231–19240.
- [14] YU C, GANAPATHY S, HAGEMAN J, et al. Facile synthesis toward the optimal structure-conductivity characteristics of the argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid-state electrolyte[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(39): 33296–33306.
- [15] ZHANG Q, CAO D X, MA Y, et al. Sulfide-based solid-state electrolytes: Synthesis, stability, and potential for all-solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(44): 1901131.
- [16] UITZ M, EPP V, BOTTKE P, et al. Ion dynamics in solid electrolytes for lithium batteries[J]. *J Electroceram*, 2017, 38(2): 142–156.
- [17] STAMMINGER A R, ZIEBARTH B, MROVEC M, et al. Ionic conductivity and its dependence on structural disorder in halogenated argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$)[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(21): 8673–8678.
- [18] XIA L R, TANG J, CHEN Y F, et al. Exploring the effects of defect concentrations and distribution on Li diffusion in Li_3OBr solid-state electrolyte using a deep potential model[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(11): 6724–6732.
- [19] SHI S Q, QI Y, LI H, et al. Defect thermodynamics and diffusion mechanisms in Li_2CO_3 and implications for the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(17): 8579–8593.
- [20] GORAI P, FAMPRIKIS T, SINGH B, et al. Devil is in the defects: Electronic conductivity in solid electrolytes[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(18): 7484–7498.
- [21] HUANG G C, HUANG F Q, DONG W J. Machine learning in energy storage material discovery and performance prediction[J]. *Chem Eng J*, 2024, 492: 152294.
- [22] PAN J, CHENG Y T, QI Y. General method to predict voltage-dependent ionic conduction in a solid electrolyte coating on electrodes[J]. *Phys Rev B*, 2015, 91(13): 134116.
- [23] LI J, ZHOU M S, WU H H, et al. Machine learning-assisted property prediction of solid-state electrolyte[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(20): 2304480.
- [24] DAW M S, BASKES M I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals[J]. *Phys Rev B*, 1984, 29(12): 6443–6453.
- [25] BEHLER J, PARRINELLO M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98(14): 146401.
- [26] BARTÓK A P, PAYNE M C, KONDOR R, et al. Gaussian approximation potentials: The accuracy of quantum mechanics, without the electrons[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 104(13): 136403.
- [27] ZHANG L F, HAN J Q, 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.
- [28] HAJIBABAEI A, KIM K S. Universal machine learning interatomic potentials: Surveying solid electrolytes[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(33): 8115–8120.
- [29] ZHOU R, LUO K, MARTIN S W, et al. Insights into lithium sulfide glass electrolyte structures and ionic conductivity *via* machine learning force field simulations[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(15): 18874–18887.
- [30] ASHERI A, FATHIDOOST M, GLAVAS V, et al. Data-driven multiscale simulation of solid-state batteries *via* machine learning[J]. *Comput Mater Sci*, 2023, 226: 112186.
- [31] MISHRA A K, RAJPUT S, KARAMTA M, et al. Exploring the possibility of machine learning for predicting ionic conductivity of solid-state electrolytes[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(18): 16419–16427.
- [32] BAKTASH A, REID J C, ROMAN T, et al. Diffusion of lithium ions in Lithium-argyrodite solid-state electrolytes[J]. *NPJ Comput Mater*, 2020, 6: 162.
- [33] GUO H Y, WANG Q, STUKE A, et al. Accelerated atomistic modeling of solid-state battery materials with machine learning[J]. *Front Energy Res*, 2021, 9: 695902.
- [34] DAWSON J A, CANEPA P, CLARKE M J, et al. Toward understanding the different influences of grain boundaries on ion transport in sulfide and oxide solid electrolytes[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(14): 5296–5304.
- [35] WANG R Y, GUO M Y, GAO Y X, et al. A pre-trained deep potential model for sulfide solid electrolytes with broad coverage and high accuracy[EB/OL]. 2024: 2406.18263. <https://arxiv.org/abs/2406.18263v2>.
- [36] 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.
- [37] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [38] PACK J D, MONKHORST H J. “Special points for Brillouin-zone integrations”: A reply[J]. *Phys Rev B*, 1977, 16(4): 1748–1749.
- [39] 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.

Defect Regulation of Ionic Conductivity in Li₆PS₅Cl Based on a Large-Atom Model for Solid-State Electrolytes

LU Zhihao^{1,2}, WU Hongyu³, GAO Yuxiang¹, ZHONG Zhicheng¹

(1. School of Artificial Intelligence and Data Science, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, Jiangsu, China; 2. School of Nano Science and Technology, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, Jiangsu China; 3. Suzhou Lab, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Extended Abstract

Introduction Solid-state electrolytes are critical for advancing lithium-ion battery technologies due to their potential to provide higher safety, improved energy density, and better long-term stability, compared to conventional liquid electrolytes. Among solid-state electrolytes, sulfide-based materials such as Li₆PS₅Cl (LPSC) are especially promising because of their high ionic conductivity, low interface impedance, and mechanical flexibility. LPSC has an argyrodite structure that inherently offers abundant lithium-ion migration pathways, ensuring efficient ionic transport. However, practical applications of LPSC are often hindered in the presence of intrinsic defects, such as lithium vacancies and LiCl substitutions, thus altering the local atomic environments and macroscopic ionic transport properties. Conventional computational methods like ab initio molecular dynamics (AIMD) offer a quantum-level precision, but are computationally prohibitive in large scales, whereas classical empirical potentials lack the accuracy to capture complex defect-induced local rearrangements. Therefore, developing a computational method that combines quantum accuracy with large-scale simulations remains an important challenge.

Methods This study used a deep learning-based large-atom model (DPA-SSE), employing a "pretraining–fine-tuning–distillation" strategy specifically designed for sulfide solid electrolytes. Initially, the model was pretrained based on extensive density functional theory (DFT) data covering diverse sulfide materials and defect structures. Subsequently, it was fine-tuned using a carefully selected subset of 551 high-value DFT configurations specifically related to LPSC and its defect environments, chosen from a larger dataset of 11 631 configurations. These configurations included comprehensive DFT-calculated energies, atomic forces, and virial stress tensors. The fine-tuned model could achieve a quantum-level precision with a significantly reduced mean absolute error in predicting energies and forces. Finally, a distilled model was proposed *via* leveraging the fine-tuned model to label extensive datasets efficiently, enabling simulations of large-scale systems with thousands to millions of atoms in nanosecond time scales.

Results and discussion The molecular dynamics simulations are conducted to systematically investigate the effect of LiCl defect concentration on the ionic conductivity in LPSC at different temperatures by the distilled DPA-SSE model. At a lower temperature (*i.e.*, 333 K), the simulations show that introducing LiCl defects moderately improves the ionic conductivity, compared to pristine LPSC, indicating that defects at a low concentration can create a beneficial local disorder facilitating ion transport. However, at an elevated temperature (*i.e.*, 500 K), the simulations clearly demonstrate a negative correlation between ionic conductivity and increasing defect concentrations. Specifically, the measured ionic conductivities at different defect concentrations (*i.e.*, 0%, 3.8%, and 7.7%) are approximately 3.23×10^{-2} , 2.06×10^{-2} S/cm, and 1.36×10^{-2} S/cm, respectively. The reduced ionic conductivity at higher defect concentrations is attributed to an increased structural instability, leading to a partial decomposition or a significant rearrangement of PS₄ tetrahedral units, which form critical frameworks for efficient ion migration. The radial distribution function (RDF) analysis further corroborates these findings, showing intensified local coordination and disrupted ion diffusion pathways at higher defect levels.

Conclusions This work demonstrated the feasibility and effectiveness of using a deep learning-based large-atom model to accurately and efficiently simulate ionic transport in defect-rich sulfide solid electrolytes. The "pretraining–fine-tuning–distillation" approach significantly reduced the computational cost associated with conventional quantum mechanical simulations, while maintaining a high predictive accuracy. This study provided valuable theoretical insights that could inform the design and optimization of high-performance solid-state electrolytes *via* revealing the intricate relationship among defect concentrations, local structural dynamics and ionic conductivity. Moreover, the methodological framework presented could have a broad applicability, offering a powerful and scalable computational tool for studying a variety of complex materials in energy storage applications.

Keywords large-atom model; machine learning potential; molecular dynamics; solid-state electrolyte; defects