

引用格式: 林奕希, 蒋雨桥, 冯相民, 等. 机器学习原子间势分子动力学模拟在电化学储能材料研究中的应用进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(4): 330-348.

LIN Y X, JIANG Y Q, FENG X M, *et al.* Application Progress of Machine Learning Interatomic Potential Molecular Dynamics Simulations in the Research of Electrochemical Energy Storage Materials[J]. Materials China, 2025, 44(4): 330-348.

特约专栏

机器学习原子间势分子动力学模拟在电化学 储能材料研究中的应用进展

林奕希, 蒋雨桥, 冯相民, 要腾宇, 夏颖慧, 刘振辉,
郑明波, 申来法, 许真铭

(南京航空航天大学材料科学与技术学院 江苏省高效电化学储能技术重点实验室, 江苏 南京 210016)

摘要: 电化学储能材料研究领域对分子模拟有着切实的需求, 而经典分子动力学和从头算分子动力学模拟因无法兼顾精度和效率的问题限制了分子模拟的广泛应用。近年来, 基于机器学习方法构建原子间势模型得到了快速的发展, 机器学习原子间势分子动力学模拟可以兼顾经典分子动力学模拟的计算效率和从头算分子动力学模拟的准确性。为了更好地呈现机器学习原子间势分子动力学模拟技术在电化学储能材料研究领域的应用进展和前景, 重点介绍了其在固体电解质、电解液、电极/电解质(液)界面等研究领域的应用, 并总结了材料领域机器学习原子间势及其分子动力学模拟所存在的挑战和机遇。

关键词: 分子动力学模拟; 第一性原理计算; 机器学习; 分子力场; 电化学储能材料

中图分类号: TP181; TM912; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)04-0330-19

Application Progress of Machine Learning Interatomic Potential Molecular Dynamics Simulations in the Research of Electrochemical Energy Storage Materials

LIN Yixi, JIANG Yuqiao, FENG Xiangmin, YAO Tengyu, XIA Yinghui, LIU Zhenhui,
ZHENG Mingbo, SHEN Laifa, XU Zhenming

(Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technologies for Energy Storage, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: There is a growing demand for molecular simulations in the field of electrochemical energy storage materials research. However, the widespread application of molecular simulations has been limited by the inability of the classical molecular dynamics and ab-initio molecular dynamics to balance the accuracy and efficiency. In recent years, the machine

learning-based models for interatomic potentials have developed rapidly, offering the potential for the machine learning interatomic potential molecular dynamics (MLMD) simulations to achieve both the computational efficiency of the classical molecular dynamics and the accuracy of the ab-initio molecular dynamics. To better present the advancements and prospects of the MLMD simulation technology in the research of the electrochemical energy storage materials, this work focuses on its applications in solid electrolytes, electrolytes, and electrode/electrolyte interfaces, and summarizes the challenges and opportunities for the machine learning interatomic potentials and their molecular dynamics simulations in the materials field.

收稿日期: 2024-09-17 **修回日期:** 2024-11-14

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(22209074); 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金项目(BK20231512)

第一作者: 林奕希, 男, 1999年生, 硕士研究生

通讯作者: 郑明波, 男, 1980年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: zhengmingbo@nuaa.edu.cn

申来法, 男, 1986年生, 教授, 博士生导师,

Email: lfshen@nuaa.edu.cn

许真铭, 男, 1990年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: xuzhenming@nuaa.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202409017

Key words: molecular dynamics simulation; first-principles calculation; machine learning; molecular force field; electrochemical energy storage materials

1 前 言

分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟作为一种强有力的理论计算工具, 助力深入解析材料微观粒子微观扩散、吸附和结构演变等机制, 揭示实验难以观察的现象^[1, 2]。MD 模拟可以高效预测材料性能, 指导材料实验工作, 降低材料研发成本, 加速新材料的发现与优化。MD 模拟已广泛应用于能源材料研究之中, 包括锂离子电池材料^[3, 4]、超级电容器材料^[5, 6]、太阳能电池材料^[7, 8]、燃料电池材料^[9, 10]以及储氢材料^[11, 12]等。在经典分子动力学 (classical molecular dynamics, CMD) 模拟中, 分子系统中原子间相互作用通常使用分子力场来描述。分子力场是一种基于半经验的势函数模型和参数, 因此 CMD 模拟结果的准确性直接取决于所使用分子力场的可靠性^[13]。分子力场的开发是一个复杂且富有挑战性的工作, 其势函数模型需要根据具体研究对象针对性地选择, 即通过物理/化学知识猜测体系能量具有某种数学表达形式, 如 Lennard-Jones 模型适用于惰性气体和范德华作用^[14, 15], Buckingham 模型适用于离子晶体^[16, 17]。分子力场的参数一般通过拟合大量的量子化学计算数据 (原子电荷和原子间的势能曲线等) 以及实验数据 (晶体结构、光谱数据和热力学数据等) 来确定^[18]。经验分子力场经过 40 余年的高速发展, 形成了若干比较成熟的工作, 常见的分子力场有 COMPASS (适用于有机分子、金属和金属氧化物等)^[19]、CHARMM (适用于生物分子)^[20]、AMBER (适用于生物分子)^[21]、OPLS (适用于离子液体)^[22]、GROMOS (适用于生物分子、气相分子)^[23]和 UFF (通用型力场)^[24]等, 每种分子力场都有其独特的参数训练集以及适用范围。其中, UFF 通用型力场覆盖了元素周期表上几乎所有元素, 适用于有机化合物、无机化合物以及金属配合物等多种体系。但是, 相比于为

特定体系专门设计的力场 (如 AMBER 或 CHARMM), UFF 通用型力场也存在着描述某些特定系统或非键相互作用时精度低等问题, UFF 通用型力场在能量计算、几何优化、热力学性质预测方面表现较差^[25, 26]。因此, CMD 模拟中的力场选择是一项非常重要且谨慎的工作, 需要根据具体研究系统和研究性质来确定。

不同于 CMD 模拟, 从头算分子动力学 (Ab-initio molecular dynamics, AIMD) 不依赖于任何经验参数, 可通过量子力学计算直接获得体系原子势能面, 如表 1 数据对比所示^[27, 28]。具体来说, AIMD 模拟通过哈特里-福克近似或密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 等计算方法处理体系电子的薛定谔方程获得原子间势能面 (原子势能和受力), 再求解牛顿运动方程获得原子运动轨迹, 进而对体系的性质进行统计分析。AIMD 模拟不仅可以精确处理元素周期表内所有元素, 还能够模拟涉及到电子的 (电) 化学反应和极化效应, 这些是传统 CMD 大部分力场所无法做到的, 因此 AIMD 也广泛应用于碱金属离子电池有机电解液、电极界面化学反应以及催化反应过程的模拟^[29-36]。虽然 AIMD 模拟可获得高精度模拟结果, 但其模拟体系的大小以及模拟效率也受到其计算量的极大限制, 这是由于 AIMD 模拟过程涉及到大量复杂的电子结构计算。AIMD 模拟的时间尺度较短, 通常只有几百皮秒, 空间尺度也较小, 通常只有几百个原子, 而基于经验力场 CMD 模拟效率非常高, 最大体系规模甚至达到 2×10^{13} 个原子^[37]。因此, AIMD 模拟难以直接模拟材料的一些大空间尺度和长时间尺度的性质现象, 例如低温甚至室温条件下晶格中稀有的离子扩散事件。在已报道的绝大多数固体电解质材料 AIMD 模拟工作中, 离子扩散模拟主要在高温 (>500 K) 条件下进行, 以加强离子扩散事件的采样, 并在几百皮秒时间尺度上获得充分的扩散统计, 以降低低温 AIMD 模拟统计误差, 进而

表 1 不同分子动力学 (MD) 模拟方法原理和特点对比^[27, 28]

Table 1 Comparison of the principles and characteristics of different molecular dynamics (MD) simulation methods^[27, 28]

	CMD	AIMD	MLMD
Potential energy surface method	Semi-empirical force field	First-principles calculation	Machine learning interatomic potentials
System size	Hundreds of millions of atoms	<1000 atoms	Hundreds of millions of atoms
Simulation time scale	Microseconds, milliseconds	Picoseconds	Microseconds, milliseconds
Accuracy	Low	High	High
Computational cost	Low	High	Moderate
Portability	Poor	Good	Relatively good

基于阿伦尼乌斯假设外推获得室温离子扩散系数和电导率^[38-40]。不幸的是,对于一部分固体电解质材料,基于 AIMD 模拟计算,由阿伦尼乌斯假设所外推的室温离子扩散计算结果较实验数据偏大,这正是因为该材料在低温区间存在着一定的非阿伦尼乌斯行为或结构相变^[41-44]。对于 CMD 和 AIMD 模拟这两种技术方法而言,MD 模拟计算精度和计算效率不可兼得,是一对不可调和的矛盾。因此,在做分子动力学模拟时,研究者面临着这样的两难困境——在精度和效率中抉择,要么选择基于量子力学计算的 AIMD 模拟,非常昂贵,但是精度有保证;要么选择基于经验力场的 MD 模拟,效率高但是精度没有保证。因此,我们需要寻求可同时兼顾计算精度和计算效率的更先进的分子模拟方法。幸运的是,人工智能(artificial intelligence, AI)为高精度、高效率分子模拟提供了一定的解决方案。

2 机器学习原子间势

近年来,人工智能浪潮方兴未艾,成为全球技术和经济领域的一个重要推动力。人工智能与材料科学研究不断交叉、融合,即 AI for material science。由于机器学习对高维函数的强大表达能力,基于机器学习方法构建原子间相互作用势模型得到了快速发展,即机器学习力场或机器学习原子间势(machine learning interatomic potential, MLIP)^[45, 46]。与传统的经验分子力场不同的是,MLIP 不再使用固定的数学形式来描述原子间相互作用,而通过满足一定的几何学和晶体学规律限制(广延性、对称不变性等),将每个原子的局域环境(local environment)表示为一个描述符(descriptor),再应用机器学习方法拟合其与高精度第一性原理数据(能量、力等)间的映射关系,从而获得自适应的势函数(力场)^[47]。通过不断从第一性原理计算数据中学习迭代提高势函数的精度和

泛用性,MLIP 通常可以达到接近量子力学计算的精度,尤其是在模拟复杂分子或材料系统时表现出色。经过充分训练的 MLIP 可以在较大范围的化学空间内进行有效的预测,而不需要重新参数化。相比于直接进行量子力学计算,使用 MLIP 可以大幅降低计算成本,特别是在进行大规模 MD 模拟时。

如图 1 所示,构建 MLIP 的过程一般包括以下几个主要步骤^[47-50]。① 数据收集:收集包含分子(晶体)结构、能量和原子受力的训练数据集。这些数据可以来自第一性原理计算、高精度实验数据或已知可靠力场计算结果。② 特征工程:多体描述符是一种存储描述信息的数据结构,在机器学习势函数的应用中,扮演着表达原子有效坐标信息的角色,不仅在势能面的构建中起着至关重要的作用,也会影响材料科学中关于结构-性能关系及定量构效关系的预测。将原子坐标转化为一组恰当表示的多体描述符,其必须满足平移、旋转、置换和点群对称变换等条件。当这些多体描述符确定后,系统的所有性质都可由这些变换多体描述符的线性组合来确定。理想情况下,结构与描述符值的集合应满足双射关系,即一一对应。③ 模型选择和训练:选择恰当的机器学习势模型,并使用训练数据对模型进行训练。常见的 MLIP 模型包括神经网络势(neural network potential, NNP)^[51]、矩张量势(moment tensor potential, MTP)^[52]、高斯近似势(Gaussian approximation potential, GAP)^[53]、原子位置平滑重叠(smooth overlap of atomic position, SOAP)^[54]、光谱邻域分析势(spectral neighbor analysis potential, SANP)^[55]等。④ 模型评估和优化:使用验证集或交叉验证方法评估模型的性能,并对模型进行优化,包括调整势模型类型及其参数、增加训练数据量、改进描述符等。⑤ 势能预测:MLIP 模型可用于预测新体系的原子间相互作用能量和原子受力,也可结合 MD 模拟计算材料性质。

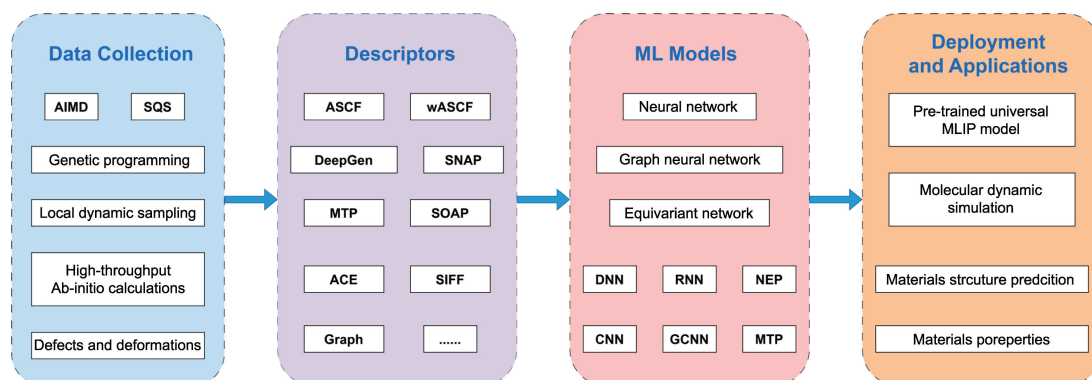


图 1 构建 MLIP 主要步骤^[47]

Fig. 1 Main Steps of constructing MLIP^[47]

以往构造高精度分子力场需要专业的研究人员进行长期开发优化,目前广泛使用的分子动力学模拟软件如LAMMPS、GROMACS等自建的力场都来源于专业人士的长期开发和积累。机器学习势函数方法使得力场构建这一“旧时王谢堂前燕”,现在也能“飞入寻常百姓家”。尽管如此,在实践中,要快速构建某一材料体系的势函数并实现高精度模拟,还需要关注自动化计算和数据处理流程。由于不同机器学习势函数构造方法和代码实现的区别,在计算多元素体系时,计算性能往往有数量级的差异。因此,需要针对所研究问题建立一套高效、稳定的采样手段,如自适应采样、均匀性空间采样、多样性时间采样和主动学习等,从而保证势函数训练的稳定性 and 预测结果的准确性。近年来计算材料学领域的迅猛发展,尤其是材料基因组项目的建设,推动了高效且标准化的开源材料数据处理工具的开发,使得材料计算模拟更加自动化、标准化。这些工具为机器学习势函数相关代码的开发提供了坚实基础。目前,在机器学习势函数构建方面,基于Deep Potential的Deep Potential GENerator (DP-GEN)^[56, 57] 国产软件包提供了自动训练机器学习势

函数的开源解决方案。由于其基于End-to-End(端到端)的多层神经网络架构,具有多体作用建模灵活性高、并行处理效率高和泛化能力高等优点,使其在复杂体系下能够实现更高的计算效率和精度,因而在描述复杂相互作用上优于传统机器学习势函数方法^[58]。如图2所示,DP-GEN采用主动学习/同步学习算法生成数据,做到数据尽可能覆盖所有可能的结构空间。DP-GEN构建机器学习势函数主要由训练、探索和标签等3个步骤构成:①基于原始数据集(包括结构、能量和力等数据)进行训练;②基于上一步训练出的机器学习势函数模型执行不同温度和压力状态下的MD模拟计算,以充分探究结构空间中所有可能的构型;③根据预设的原子受力误差区间,基于给定的数据集(主动学习)或由机器学习势函数模型生成的数据集(同步学习),对机器学习势函数模型进行误差估计,再对误差较大的构型进行标签,最后将标签数据重新加入训练集并重新训练模型^[59]。训练、探索和标签3任务形成一个迭代式闭环,不断运行,直至最后训练的机器学习势函数模型预测能量和力的精度达到要求。

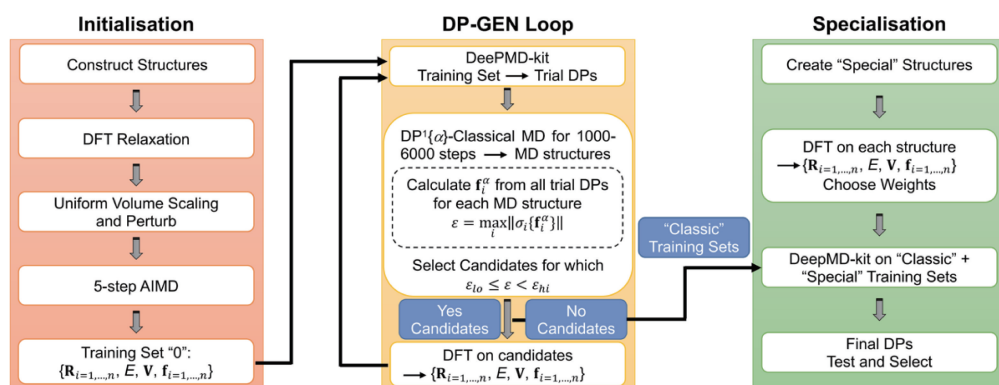


图2 基于DP-GEN自动训练机器学习势函数工作流程^[59]

Fig. 2 Workflow for automatically training machine learning potentials based on DP-GEN^[59]

3 机器学习原子间势分子动力学模拟技术在电化学储能材料研究中的应用

机器学习原子间势分子动力学模拟(machine learning molecular dynamics, MLMD)兼顾CMD模拟的计算效率和AIMD模拟的准确性,代表着现代分子模拟技术前沿。相比于AIMD,MLMD可显著扩大模拟体系尺寸,从前者的数百个原子数提升到数千万乃至亿级别的原子数,模拟时长从前者的数百皮秒提升至纳秒、微秒甚至毫秒级别^[60],如表1所示。相比于CMD,MLMD以原子单元进行模拟,摒弃原子之间成键关系定义,从而提供更为直接而精确的分子模拟。值得注意的是,MLMD的模拟速度仍不及CMD,且随着模拟体系的元素种类增多,数

据集构建与模型训练的挑战也随之增大^[61]。目前,MLMD模拟已广泛应用于各类材料、化学和生物体系,如分子团簇^[62, 63]、半导体^[64, 65]、溶液^[66, 67]、界面^[68, 69]以及生物大分子^[70, 71]等,并且非常适合模拟具有化学反应的动态过程。为了更好地呈现MLMD模拟技术在电化学储能材料研究领域的潜力,尤其是在二次离子电池材料模拟领域的应用前景,本综述主要介绍MLMD模拟在固体电解质、电解液、电极/电解质(液)界面等研究领域的应用进展,并总结材料领域MLIP和MLMD模拟所存在的挑战和机遇。

3.1 固体电解质MLMD模拟

固态电解质材料是全固态锂离子电池的核心,需具备高离子电导率、良好的(电)化学稳定性以及机械性

能, 拥有与电极材料优良的接触性和兼容性^[72-74]。作为一款合适的固态电解质材料首先要求其具有可比拟于液态有机电解液的室温离子电导率, 因此充分了解固体内部离子扩散机理对优化现有固体电解质材料和设计开发新型固体电解质材料至关重要^[75-80]。最近, 一些通过 AIMD 模拟的计算研究表明, 部分无机固体电解质材料中阴离子基团旋转运动和阳离子平移运动之间的耦合动力学可增强阳离子扩散, 称为“paddle-wheel”效应^[81-85], 如图 3a 所示^[86]。这些 AIMD 模拟主要在高温下进行, 以增强离子扩散事件的采样, 并在 ~100 ps 的时间水平上

获得充分的扩散统计, 以减小低温 AIMD 模拟的统计误差。此外, 由阿伦尼乌斯假设所外推的室温离子电导率和扩散率通常较实验数据有很大误差。由于这些阴离子基团旋转和“paddle-wheel”效应通常是在具有大自由体积和高原子动能的高温 AIMD 模拟中观察到的, 因此在低温甚至室温条件下锂离子导体中是否存在阴离子基团旋转、是否存在“paddle-wheel”效应仍然是有疑问的。MLMD 凭借在长时间尺度和大空间尺度模拟的优势, 被一些研究者用于理解固体电解质材料中的离子扩散行为, 是高效解析电池材料复杂构效关系的有力工具^[78]。

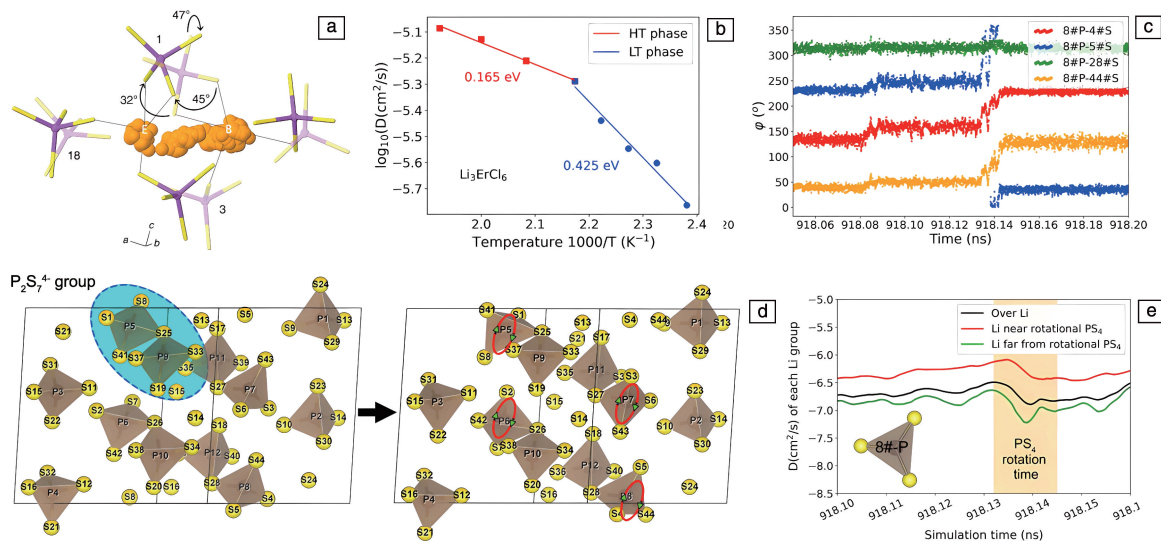


图 3 低密度 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 玻璃中的“paddle-wheel”效应 (a)^[86]; Li_3ErCl_6 中锂离子的非线性阿伦尼乌斯行为 (b), $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 晶体 MLMD 模拟过程中 PS_4 阴离子四面体旋转所引起的角度交换 (c), $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 晶体 MLMD 模拟始末结构 (PS_4 阴离子四面体旋转) (d), $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 晶体中 PS_4 阴离子四面体旋转降低周围锂离子扩散能力 (e)^[78]

Fig. 3 The “paddle-wheel” effect in low-density $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass (a)^[86]; nonlinear Arrhenius behavior of lithium ions in Li_3ErCl_6 (b), angle exchange caused by the rotation of PS_4 tetrahedral anions during MLMD simulation of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ crystals (c), initial and final structures of MLMD simulation of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ crystals (PS_4 tetrahedral anion rotation) (d), rotation of PS_4 tetrahedral anions reducing the diffusion capability of surrounding lithium ions in $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ crystals (e)^[78]

Xu 等^[78]为 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、 Li_3ErCl_6 、 Li_3YBr_6 这 5 种常见锂离子固体电解质开发了机器学习原子间势 (矩张量势, MTP) 模型, 并开展基于机器学习原子间势的微妙级室温 MLMD 模拟, 探索 5 种锂离子导体中的非阿伦尼乌斯行为、阴离子旋转事件以及“paddle-wheel”效应, 提供室温离子导体中阴离子旋转与阳离子扩散关系的直接物理图像。该工作发现 Li_3ErCl_6 中的 Li 离子扩散呈现非线性阿伦尼乌斯行为 (图 3b), 这正是传统 AIMD 模拟高估其离子电导率的主要原因。此外, MLMD 模拟捕获到室温 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 晶体中的阴离子旋转事件 (图 3c 和 3d), 长链 $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ 中 $[\text{PS}_4]^{3-}$ 四面体被发现具有旋转运动能力, 而孤立的基团 $[\text{PS}_4]^{3-}$ 不旋转。然而, 室温下 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、 Li_3ErCl_6 和 Li_3YBr_6 晶

体中没有观察到聚阴离子旋转。此外, 超长时间 MLMD 模拟表明室温下 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 晶体不仅不存在“paddle-wheel”效应, 而且旋转的 $[\text{PS}_4]^{3-}$ 聚阴离子基团对整体 Li 离子扩散具有微弱的负面影响 (图 3e)。又如, Zhou 等^[87]发现 M3GNet 预训练机器学习势模型对部分硫化物玻璃态固体电解质的结构和性质描述性能较差, 其能量预测值相较 DFT 计算值误差较大 (图 4a), 因此基于 DP-GEN 工具分别重新为 3 种玻璃态固体电解质体系开发了机器学习力场模型, 对能量和力的预测精度大幅提升 (图 4b)。该工作进而通过 MLMD 模拟分别计算 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 等玻璃体系的结构性质 (图 4c ~ 4f)、弹性性质和离子扩散性质 (图 4g), 与 DFT 计算结果和实验数据基本吻合。在该工作中, MLIP 模型可以很

好地再现玻璃体系中的局域结构,如实验报道的 $50\text{Li}_2\text{S}-50\text{SiS}_2$ 玻璃体系中 edge-sharing 结构(图 4f),而这正是目前的经典分子力场所不能表达的。另一方面,该工作通过室温 MLMD 模拟发现玻璃结构中 $[\text{PS}_4]^{3-}$ 和

$[\text{SiP}_4]^{4-}$ 四面体呈现不同的旋转行为,一部分四面体旋转明显,在 30 ps 内旋转了 $9.7^\circ \sim 22.2^\circ$,可能会促进周围锂离子的扩散迁移;而另一部分四面体处于振动状态,仅旋转 $1^\circ \sim 3^\circ$ 。

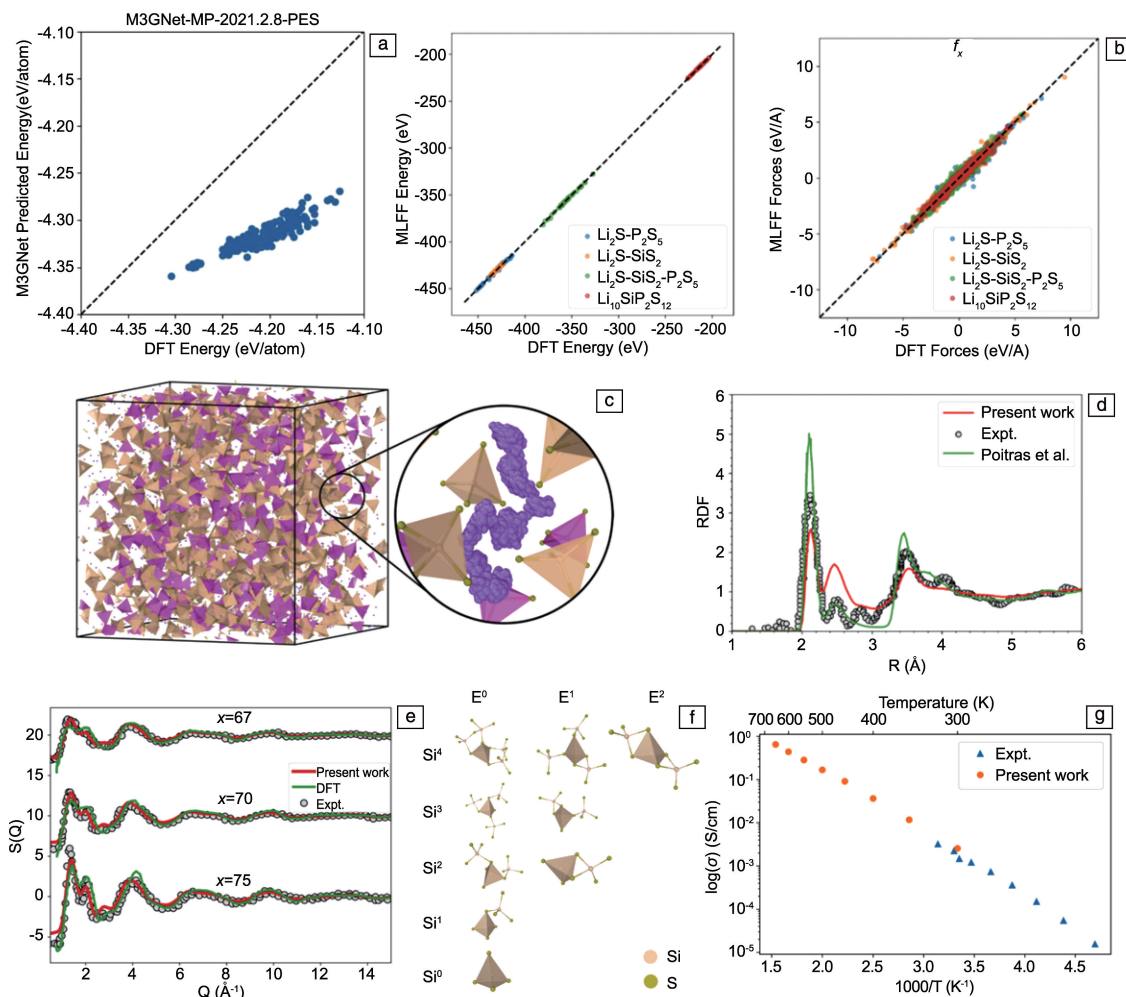


图4 Li-Si-P-S 玻璃体系的 MLIP 模型和 MLMD 模拟^[87]: (a) 基于 M3GNet 预训练模型的能量预测值和 DFT 计算值对比, (b) 基于 MLIP 模型的能量和原子受力预测值和 DFT 计算值对比, (c) 玻璃结构及其锂离子扩散轨迹, (d) 径向分布函数(RDF), (e) 结构因子, (f) Si 原子局域配位结构, (g) 不同温度下锂离子电导率

Fig. 4 MLIP model and MLMD simulation of Li-Si-P-S glass system^[87]: (a) comparison of energy predictions between the M3GNet pre-trained model and DFT calculations, (b) comparison of energy and atomic forces between MLIP model predictions and DFT calculations, (c) structure of glass and lithium-ion diffusion trajectories, (d) radial distribution function (RDF), (e) structure factor, (f) local coordination structure of Si atoms, (g) lithium-ion conductivity at different temperatures

Maltsev 等^[88]使用基于范德华校正密度泛函理论(rev-vdW-DF2 泛函)的机器学习原子间势模型计算了 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 固体电解质材料的结构和离子扩散性质,发现温度诱导的 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 基团重定向运动主导着该材料的有序-无序相变(图 5a 和 5b),即在低温有序 α 相($T < 625$ K)中, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 基团沿着特定的方向振动,而在高温无序的 β 相($T > 625$ K)中, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 基团振动或旋转方向是随机的。同时,该工作的 MLMD 模拟揭示晶体中锂空位缺

陷含量对锂离子扩散性能有着重要影响(图 5c),另一方面,在高温富含 Li 空位的晶体中, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 基团可以完成完整的 360° 旋转运动(图 5d 和 5e),而在完美晶体中或低温环境下, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 基团呈现有限幅度的振动状态。但是,此工作并没有进一步研究室温条件下含锂空位缺陷晶体中是否存在“paddle-wheel”效应。现有的研究表明室温固体材料中是否存在“paddle-wheel”效应还存在着很大的争议,部分工作^[86, 87]认为其存在会促进阳离

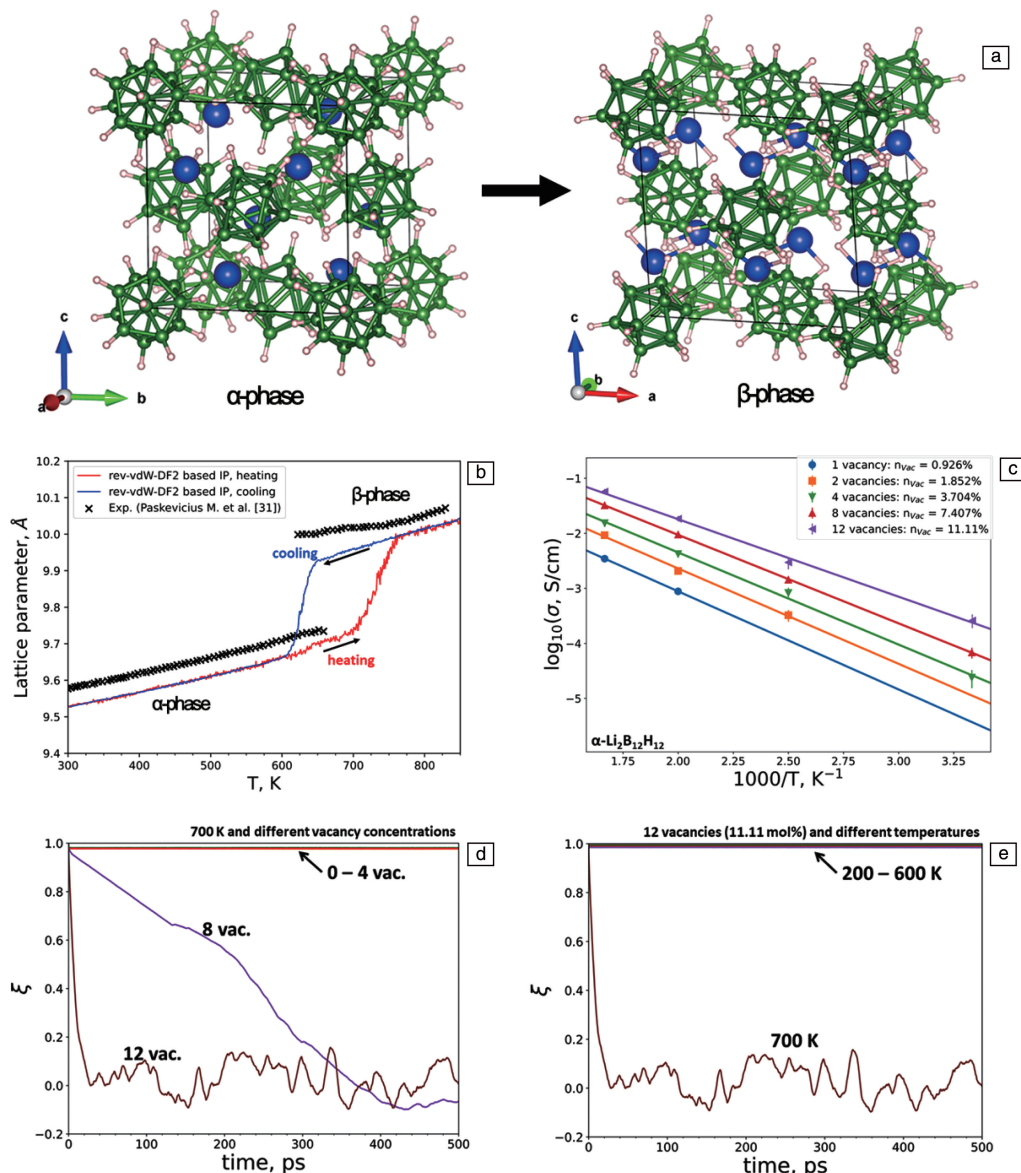


图5 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 晶体结构(a), 不同温度下 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 晶体晶格常数(b), 不同锂空位浓度和不同温度条件下 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 锂离子扩散系数(c), 不同锂空位浓度下 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 阴离子基团角速度关联函数(700 K)(d), 不同温度下 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 阴离子基团角速度关联函数(12个Li空位)(e)^[88]

Fig. 5 Crystal structure of $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (a), lattice constants of $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ crystals at different temperatures (b), lithium-ion diffusion coefficients of $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ under different lithium vacancy concentrations and temperature conditions (c), angular velocity correlation function of $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ anion groups at different lithium vacancy concentrations (700 K) (d), angular velocity correlation function of $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ anion groups at different temperatures (12 lithium vacancies) (e)^[88]

子扩散; 而另一部分学者^[78, 82, 89]认为其很微弱, 甚至不存在。至少从目前看来, “paddle-wheel”效应存在的条件很复杂, 不仅与材料结构中自由体积、阴离子基团质量和阳离子空位缺陷等因素有关^[90], 可能还与材料具体结晶度有很大关系, 有待我们使用更先进的实验和模拟手段进一步探索。

又如, Qi等^[41]针对 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ 、 Li_3YCl_6 和 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等固体电解质材料开发了基于矩张量的机器学习

势函数模型, 并通过 MLMD 模拟分别计算 3 种材料的晶格常数、体积膨胀率以及离子扩散性质。在此工作中, 该工作详细研究了基于不同泛函的 DFT 计算数据集对机器学习势函数模型精度的影响, 发现 optB88 泛函可以很好地再现材料的结构和离子扩散性质, 计算结果更接近于实验结果, 同时还可以描述好材料在低温区域内的非阿伦尼乌斯行为(图 6a)。因此, 在准备训练集数据时需要重点关注 optB88 等其他泛函, 仔细考量其对 MLIP 模

型精度的影响。Huang 等^[91] 基于 DP-GEN 工具针对 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ 和 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 这 3 种硫化物固体电解质材料开发了深度势能力场模型, 探究截断半径、训练迭代步数等不同训练参数对机器学习力场模型精度的影响。同时, 该工作基于 MLMD 模拟系统地评估模拟原子总数(盒子大小)(图 6b)、模拟总时间(图 6c)以及非锂阳离子无序性(图 6d)等因素对锂离子扩散计算结果的影响, 发现在传统 AIMD 计算中所使用的 200 个原子模型会高估室温离子扩散系数(10 到 100 倍), 该工作建议对于 >400 K 的高温体系, 900 个原子体系运行 1 ns, 扩散系数计算值即可获得良好的收敛性, 而在室温下, MLMD 模拟时间需要延长到 10 ns 才能获得相对较准的扩散系数计算结果。另一方面, 该工作发现不同泛函(PBE 和 PBEsol)对扩散系数计算结果影响并不明显, 这一点

与 Qi 等^[41] 的工作发现不太一样。类似地, Zhang 等^[92] 基于嵌入式原子神经网络模型针对 Li_3YCl_6 固体电解质材料开发机器学习势函数模型, 并通过 MLMD 模拟发现 Li_3YCl_6 在 420 K 时发生相变, 发生非阿伦尼乌斯行为, 这是之前所有 AIMD 模拟所忽略的现象。该 MLMD 模拟计算的室温下离子电导率为 0.34 mS/cm, 与实验结果很接近, 精度与 Qi 等^[41] 使用的 MTP 模型基本一致。另外, 该工作还研究基于不同超胞大小(图 6e)、泛函和机器学习势模型(图 6f)所构建的训练集对机器学习势模型预测相变现象的能力和室温离子电导率计算结果精度的影响, 发现超胞大小比泛函类型具有更显著的影响, 因此, 该工作提出采用更大超胞的 AIMD 模拟应该可以捕捉到相变现象(非阿伦尼乌斯行为)。

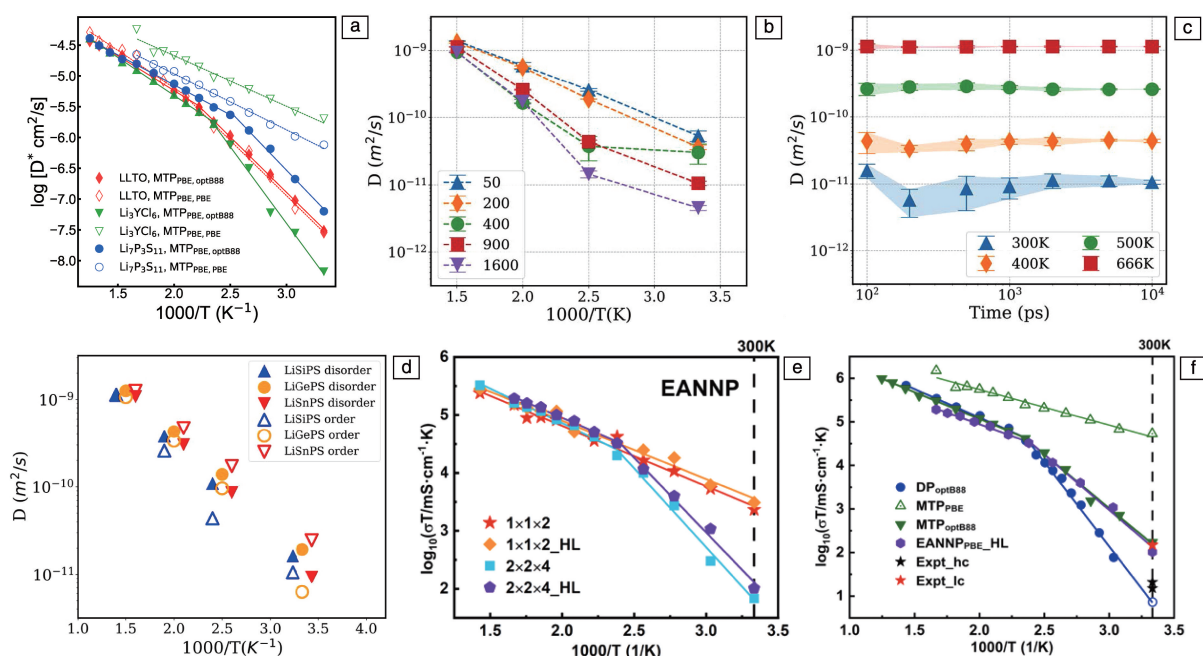


图6 MLMD 模拟计算锂离子扩散系数: (a) 不同泛函对 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2-3x}\text{TiO}_3$ 、 Li_3YCl_6 和 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 离子扩散系数计算结果的影响^[41]; (b, c)

原子总数和模拟时长对 $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ 离子扩散系数计算结果的影响, (d) 非锂阳离子无序性对 $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ ($M=\text{Si}$, Ge 和 Sn) 离子扩散系数计算结果的影响^[91]; (e, f) 超胞模型大小和泛函、机器学习势模型对 Li_3YCl_6 离子扩散系数计算结果的影响^[92]

Fig. 6 MLMD simulation of ionic diffusion coefficient: (a) the effect of functionals on the calculated lithium-ion diffusion coefficients for $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2-3x}\text{TiO}_3$, Li_3YCl_6 , and $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ^[41]; (b, c) the effect of the total number of atoms and simulation time on the calculated lithium-ion diffusion coefficient for $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, (d) the effect of non-lithium cation disorder on the calculated lithium-ion diffusion coefficient for $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ ($M=\text{Si}$, Ge , and Sn)^[91]; (e, f) the effect of supercell model size and functionals and machine learning potential models on the calculated lithium-ion diffusion coefficient for Li_3YCl_6 ^[92]

3.2 电解液 MLMD 模拟

电解液是二次离子电池、锂(钠)硫电池、超级电容器等电化学储能器件的“血液”, 承担着阴阳极之间离子传输和电子隔绝的重要角色, 决定着电化学储能器件的工作温度、比能量、循环效率、安全性等主要关键性

能^[93-95]。我们需要充分了解电解液的基础物理化学性质, 深度掌握化学组分(官能团)与基础物理化学性质之间的构效关系^[96, 97]。目前, MD 模拟技术已被广泛运用到电解液结构与性质的研究之中, 计算内涵主要包括熔沸点、分子轨道、氧化还原电位、溶剂化结构、溶剂化

能、粘度和离子电导率等^[3, 98, 99]。最近, 字节跳动公司 Gong 等^[100]基于物理性质等变图神经网络架构针对锂离子电池有机电解液体系开发了一套机器学习力场模型 BAMBOO, 该机器学习架构支持直接使用密度和电导率等实验数据对训练模型进行校准, 以提高 MLIP 的精度和 MLMD 模拟的稳定性。BAMBOO 模型覆盖 12 种常见的溶剂分子和 3 种溶质, 支持多组分、多配比的电解液

MLMD 模拟, 可实现对密度、粘度和离子电导率的高效预测, 其准确度可比拟于实验结果, 如图 7 所示。该模型还可以用于解析不同电解液组分下的溶剂化结构和原子电荷性质, 这是常规 CMD 和 AIMD 难以达到的。同时, BAMBOO 模型对含新型溶剂分子的电解液体系表现出良好的迁移性, 如对训练集中所不包含的氟化碳酸乙烯酯分子体系, 其密度预测值与实验结果相差仅 0.03 g/cm^3 。

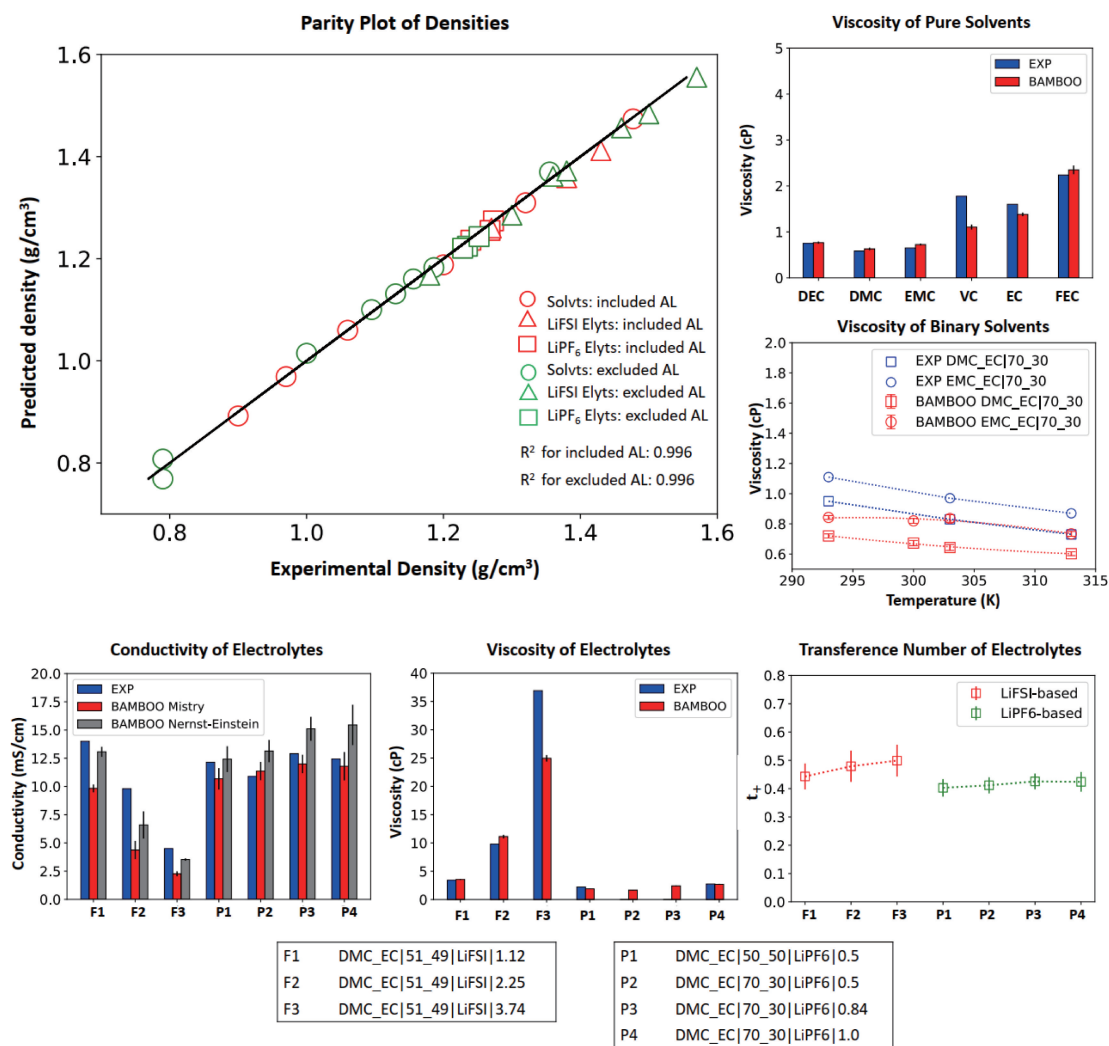


图 7 基于 BAMBOO 模型的电解液密度、粘度、室温离子电导率和迁移数等性质计算结果^[100]

Fig. 7 Calculation results of electrolyte properties such as density, viscosity, room temperature ionic conductivity, and transference number based on the BAMBOO model^[100]

Wang 等^[101]基于 DP-GEN 工具针对甘醇二甲醚类电解液体系开发深度势能力场模型, 对比分析了不同泛函 (PBE-D3 和 BLYP-D3) 对机器学习力场精度的影响, 发现基于 PBE-D3 泛函的机器学习力场模型预测能量和原子受力的精度更高, 且对电解液密度的计算精度更高 (图 8a), 与实验值相差仅 0.04 g/cm^3 。此外, 该 MLMD 模拟工作揭示了三甘醇二甲醚 (TEGDME) + 双三氟甲基磺

酰亚胺锂 (LiTFSI) 电解液体系的溶剂化结构 (图 8b 和 8c), 计算发现锂离子溶剂化壳层配位数 (~ 5) 基本不会随着溶剂与锂盐的物质的量比变化而变化, 且当 $n(\text{TEGDME}) : n(\text{LiTFSI}) = 1:1$ 时, 锂离子溶剂化壳层由 3 个 $[\text{TFSI}]^-$ 阴离子和 3 个 TEGDME 分子组成 (图 8b), 而非全部由 TEGDME 溶剂分子参与。又如, Wang 等针对小分子、有机液体等体系开发了一套基于 MLIP 和 MLMD 模拟的自

由能计算 workflow, 实现对氧化还原电位、酸度常数和溶剂化自由能等基础热力学性质的自动化计算^[102-104]。该工作程序的自由能计算效率非常高, 计算速度是常规 AIMD 模拟的 1000 倍。Wang 等^[105]在另一个工作中运用 MLMD 模拟针对 water-in-salt 电解液 (WiSE, LiTFSI + LiBETI+H₂O) 进行原子振动态密度 (VDOS) 计算, 并与拉曼光谱实验数据进行对比, 以验证 MLMD 模拟 WiSE 微观结构的准确性。该工作通过自由能计算研究不同盐浓度下 WiSE 的局域溶剂化结构 (图 9a 和 9c)、阴离子氧化还原电位以及水分子氧化还原电位, 解析溶剂化结构与

电化学窗口宽度的关系, 同时发现在该 WiSE 中析氢反应被更高的阴离子还原电位所抑制 (图 9b), 进而促进 SEI 膜形成并提升 WiSE 在负极侧的还原稳定性^[105]。Zhu 等^[106]结合量子化学计算和 MLMD 模拟研究 [H₃O]⁺杂质对 LiPF₆-EC(DMC) 电解液性能的衰减机制, 计算所得的溶剂化结构 (图 9d) 和溶剂化能 (图 9e) 等数据一致表明 [H₃O]⁺与 EC 或 DMC 分子中的羰基氧强烈络合, 形成稳定的整合结构, 使得 [H₃O]⁺和 [PF₆]⁻实现空间分离, 提高降解反应动力学能垒, 降低锂盐阴离子被降解的可能性, 进而提升电解液的稳定性。除了锂离子电池电解液

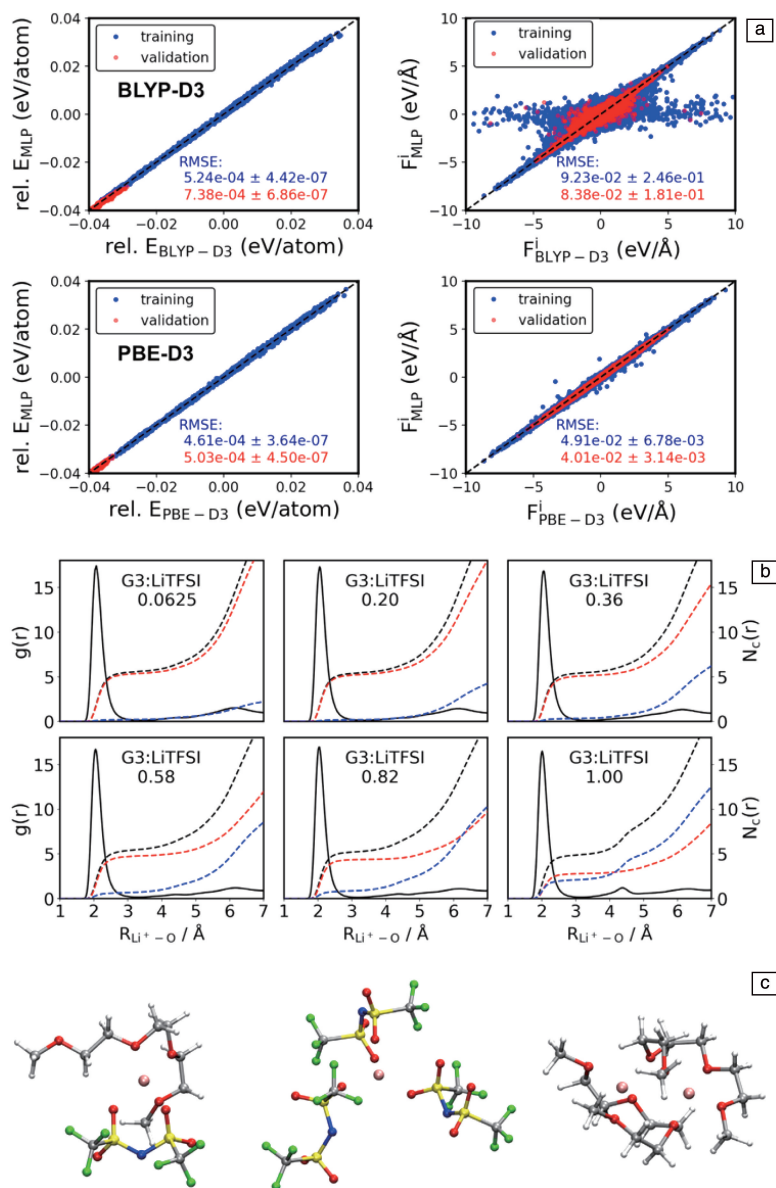


图8 甘醇二甲醚类电解液 MLIP 模型和 MLMD 模拟^[101]: (a) 泛函对 MLIP 模型预测能量和原子受力精度的影响; 不同溶剂与锂盐物质的量比下锂离子溶剂化结构^[101]; (b) 径向分布函数和配位数, (c) 锂离子第一溶剂化壳层结构

Fig. 8 Glycol dimethyl ether-based electrolyte MLIP model and MLMD simulation^[101]: (a) the effect of functionals on the accuracy of MLIP model predictions for energy and atomic forces; lithium-ion solvation structure at different solvent-to-lithium salt molar ratios^[101]; (b) radial distribution function and coordination number, (c) lithium-ion first solvation shell structure

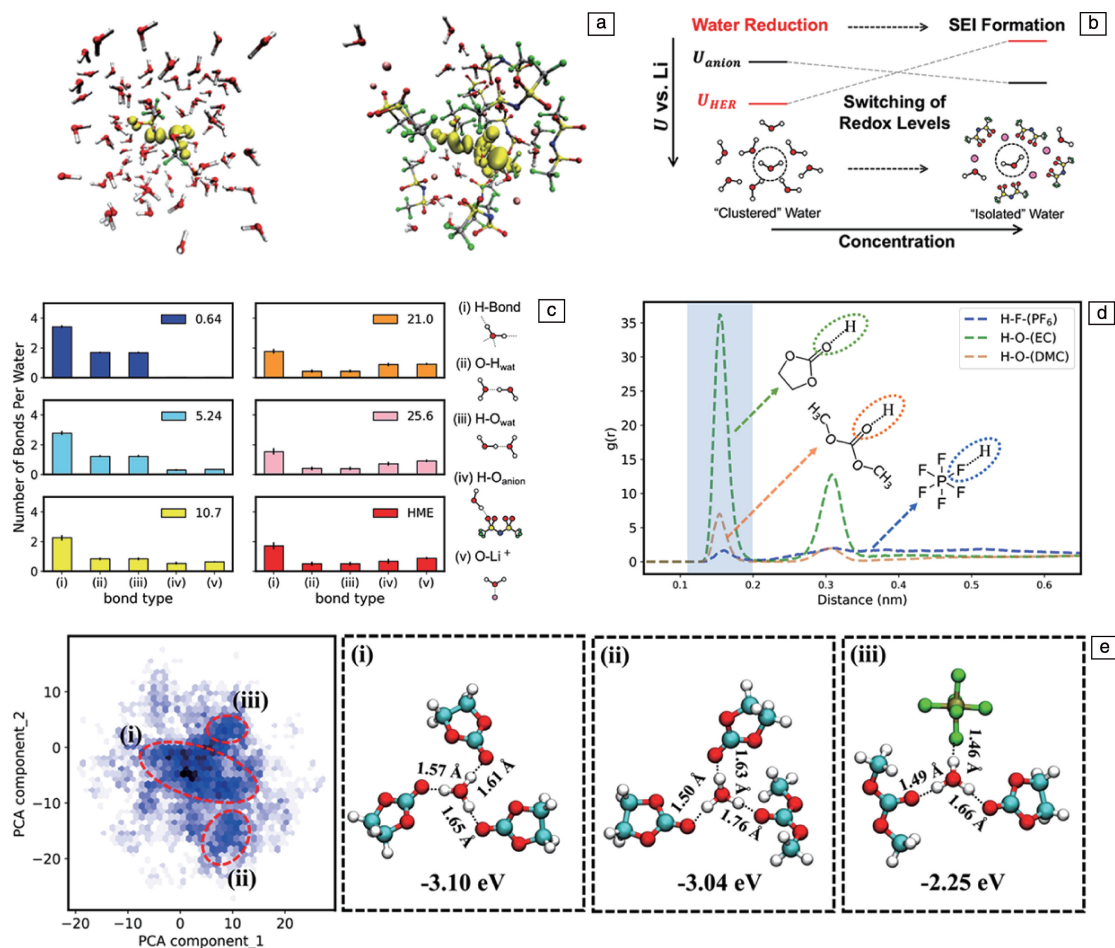


图 9 不同锂盐浓度下 WiSE 电解液溶剂化结构 (a), WiSE 电解液析氢与阴离子还原反应竞争机制 (b), 不同锂盐浓度下 WiSE 电解液中氢键和羟基数目统计结果 (c)^[105]; 含有杂质水的 LiPF₆-EC-DMC 混合电解液 MLMD 计算模拟^[106]; (d) 水分子分别与 PF₆⁻ 阴离子、EC 和 DMC 分子的径向分布函数, (e) 水分子的溶剂化结构类型聚类分析和溶剂化壳层结构结合能

Fig. 9 Solvation structure of WiSE electrolyte at different lithium salt concentrations (a), competition mechanism between hydrogen evolution and anion reduction reactions in WiSE electrolytes (b), statistical results of the number of hydrogen bonds and hydroxyl groups in WiSE electrolytes at different lithium salt concentrations (c)^[105]; MLMD simulation of LiPF₆-EC-DMC mixed electrolyte with water impurities^[106]; (d) radial distribution function of water molecules with PF₆⁻ anions, EC, and DMC molecules, (e) cluster analysis of solvation structure types and binding energies of solvation shells for water molecules

体系, MLMD 模拟还被用于解析其他碱(土)金属离子电池电解液的微观结构与性质, 如 Hua 等^[107]通过 MLMD 模拟对比分析 3-甲氧基丙胺+MgCl₂ 以及 3-甲氧基丙胺+Mg(TFSI)₂ 两种电解液体系的溶剂化结构, 发现 Cl⁻ 相较于 [TFSI]⁻ 更容易参与溶剂化结构配位, 进而提高电解液与电极材料界面稳定性以及溶剂化壳层结构的解离动力学。

3.3 电极/电解质(液)界面 MLMD 模拟

二次离子电池、锂(钠)硫电池、超级电容器等电化学储能器件的电极/电解质(液)界面通常为固-液和固-固界面, 对电化学储能器件的充放电倍率性能、稳定性和使用寿命有着重要的影响^[108-110]。因此, 在原子和电子尺度对界面的微观结构、热力学稳定性和离子传输的充分了解有助于优化设计优良的电极/电解质(液)界面,

提高电化学储能器件的综合性能^[111-113]。AIMD 模拟作为一种洞悉微观电子、原子和分子结构的最直观的计算方法, 广泛应用于研究电极/电解质(液)界面结构与性质^[114-116]。一般地, 用于 AIMD 模拟的界面模型尺度较大(>200 个原子), 需要长时间模拟以充分还原结构演化过程, 尤其是涉及到(电)化学反应的界面^[28]。因此, 电极/电解质(液)界面的 AIMD 模拟计算量大, 需要耗费大量的时间和计算资源, 亟待寻求更为高效且高精度的分子模拟方法。最近, 兼具高效率和高精度的 MLMD 模拟方法逐渐被引入到电极/电解质(液)界面理论研究工作中, 用以实现大尺度、长时间的分子模拟。

在电极/电解质界面方面, 针对锂离子电池无机 SEI 层非晶结构是否有利于离子扩散的问题, Hu 等^[117]基于

低温 MLMD 模拟解析锂离子在 $\text{LiF} + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 非晶 SEI 层 (960 个原子系统, 图 10a) 中的输运机理, 发现温度低于 500 K 的非晶 LiF 结构中存在大量极其稳定的 LiF_4 四面体 (图 10b), 限制锂离子的运动, 致使低温离子扩散系

数急剧降低 ($10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$), 呈现非阿伦尼乌斯行为 (图 10c), 而 $\text{LiF} + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 混合非晶结构中所存在的 Li_2CO_3 会抑制 LiF_4 四面体的形成, 进而改善非晶 SEI 层中的锂离子传输性能, 使其离子扩散系数提高 1 个数量级,

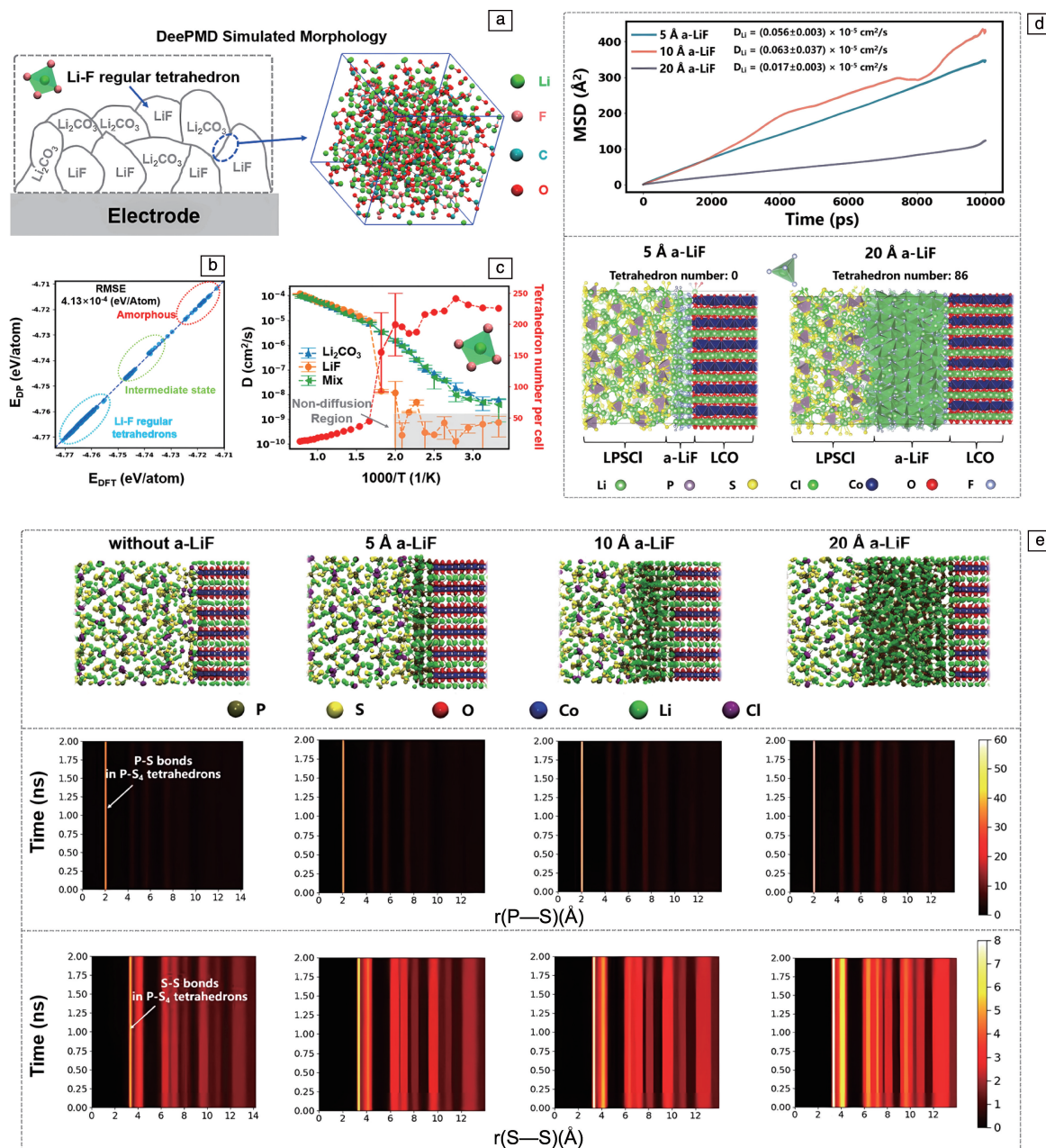


图 10 $\text{LiF} + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 非晶 SEI 层结构示意图 (a), 非晶 LiF 体系 MLIP 模型预测能量与 DFT 计算结果对比 (b), 不同温度下非晶 Li_2CO_3 、 LiF 和 $\text{LiF} + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 的离子扩散系数和 LiF_4 四面体数量 (c)^[117]; 不同非晶 LiF 厚度下 $\text{LiCoO}_2/\text{LiF}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 界面的锂离子扩散能力 (均方位移, MSD) (d), 不同非晶 LiF 厚度下 $\text{LiCoO}_2/\text{LiF}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 界面的 P—S 和 S—S 径向分布函数随模拟时间的演化过程 (e)^[118]

Fig. 10 Schematic diagram of the amorphous $\text{LiF} + \text{Li}_2\text{CO}_3$ SEI layer structure (a), comparison of energy predictions between the MLIP model and DFT calculations for the amorphous LiF system (b), ionic diffusion coefficients and the number of LiF_4 tetrahedra in amorphous Li_2CO_3 , LiF , and $\text{LiF} + \text{Li}_2\text{CO}_3$ at different temperatures (c)^[117]; lithium-ion diffusion capability (mean squared displacement, MSD) at the $\text{LiCoO}_2/\text{LiF}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ interface with different amorphous LiF thicknesses (d), evolution of P—S and S—S radial distribution functions over simulation time at the $\text{LiCoO}_2/\text{LiF}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ interface with varying amorphous LiF thickness (e)^[118]

如图 10c 所示。固态电池中正极材料/固体电解质界面一直存在着界面化学反应、界面高离子阻抗等问题,在界面间引入合适的包覆层可在一定程度上缓解上述问题。Hu 等^[118]基于 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{LiCoO}_2/\text{LiF}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 等界面模型(数千个原子系统),通过运用 MLMD 模拟系统地评价非晶 LiF 包覆层对 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 界面化学稳定性和离子扩散的影响规律,发现非晶 LiF 的存在可以保护 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质中 PS_4^{3-} 基团免受正极材料中过渡金属 Co 的攻击(图 10e),同时提出非晶 LiF 包覆层厚度不宜超过 1 nm(图 10d),以免过度牺牲界面锂离子扩散能力。在全固态锂

硫电池领域,Chandruppa 等^[119]通过第一性原理计算和 MLMD 模拟研究不同固态电解质与硫正极界面(>1000 个原子系统)的(电)化学反应热力学和离子扩散动力学等性质(图 11),发现硫化物固体电解质与 S_8 正极几乎不发生(电)化学反应,相较其他氧化物、氮化物和卤化物类固态电解质,对硫正极界面更加稳定。同时该工作提出对于非硫化物固体电解质与硫正极界面体系, LiAlS_2 、 Sc_2S_3 和 Y_2S_3 这 3 种硫化物可作为包覆缓冲层引入以提高界面热力学稳定性。此外,该工作通过 MLMD 模拟发现 $\text{S}_8/\text{Li}_3\text{PS}_4(100)$ 界面稳定性较好,且提供能垒较低的二维离子扩散通道。

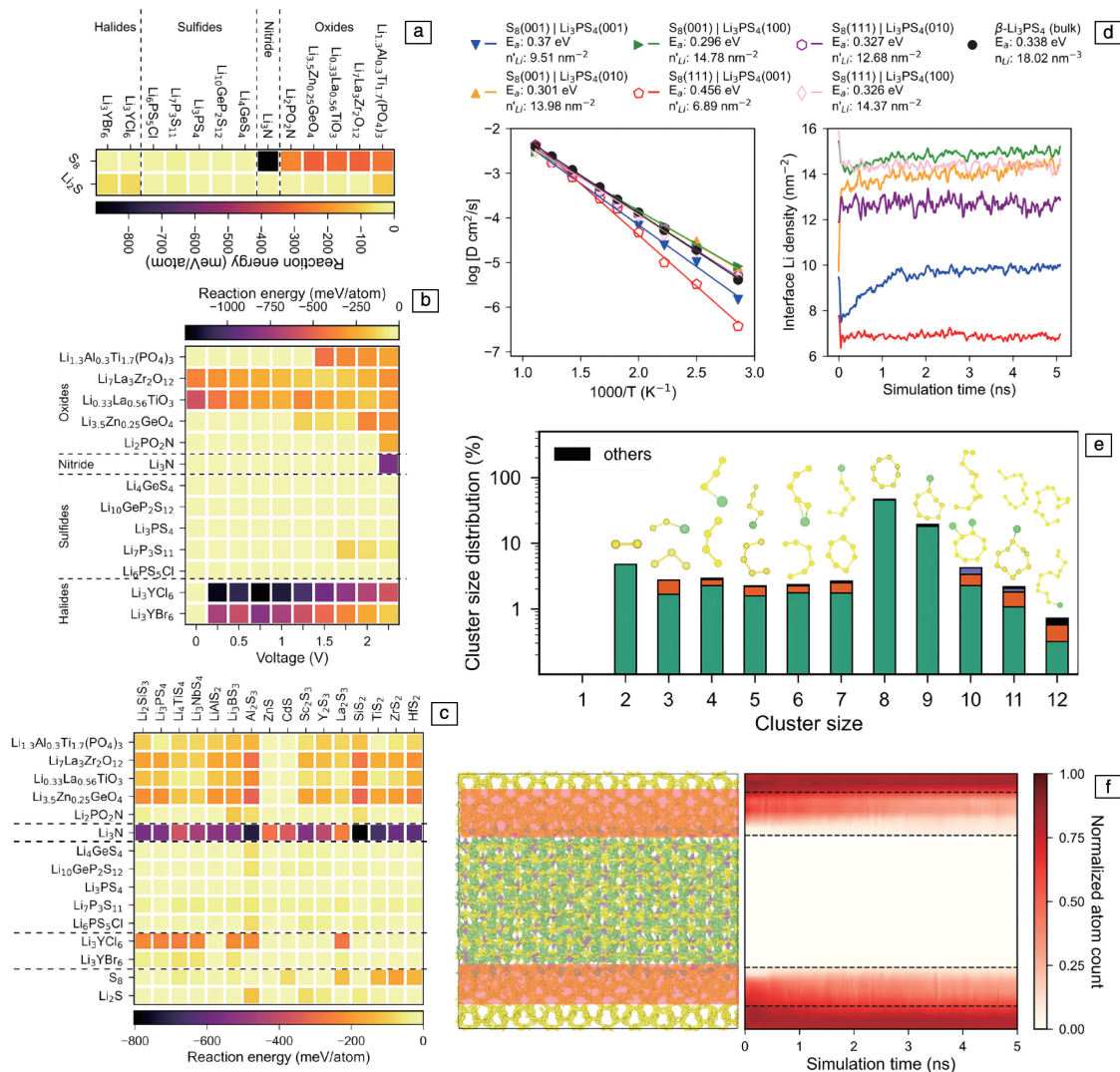


图 11 若干固体电解质材料与 S_8 化学反应能(a),不同电极电位下固体电解质材料与 S_8 电化学反应能(b),不同硫化物包覆层与固体电解质化学反应能(c),不同温度下 $\text{S}_8/\text{Li}_3\text{PS}_4$ 界面锂离子扩散系数和锂离子浓度(d); $\text{S}_8/\text{Li}_3\text{PS}_4(100)$ 界面硫原子团簇分布;(e)不同长度硫原子团簇的平均数目,(f)不同长度硫原子团簇随模拟时间的演化^[119]

Fig. 11 Chemical reaction energies between various solid electrolyte materials and S_8 (a), electrochemical reaction energies between solid electrolyte materials and S_8 at different electrode potentials(b), chemical reaction energies between different sulfide coating layers and solid electrolytes(c), lithium-ion diffusion coefficients and lithium-ion concentration at the $\text{S}_8/\text{Li}_3\text{PS}_4$ interface at different temperatures(d); $\text{S}_8/\text{Li}_3\text{PS}_4(100)$ interface sulfur atom cluster distribution; (e) average number of sulfur atom clusters of different lengths, (f) evolution of sulfur atom clusters of different lengths over simulation time^[119]

在电极/电解液界面方面, Zhang 等^[120] 利用 MLMD 模拟研究不同电极电位条件下微孔碳/电解液界面双电层(图 12a)的储荷机制, 解析不同盐浓度下双电层中的钠离子和水分子具体分布(图 12b), 发现直径为 ~ 0.65 nm

的微孔碳非常有利于离子脱溶剂化鞘层, 同时获得双电层界面电荷密度与电极电位之间的关系(图 12c)。Li 等^[121] 针对 $\text{TiS}_2/\text{H}_2\text{O}$ 固液界面(图 12d)开发 MLIP 模型, 并通过 MLMD 模拟探究不同 TiS_2 表面终端原子结构对界

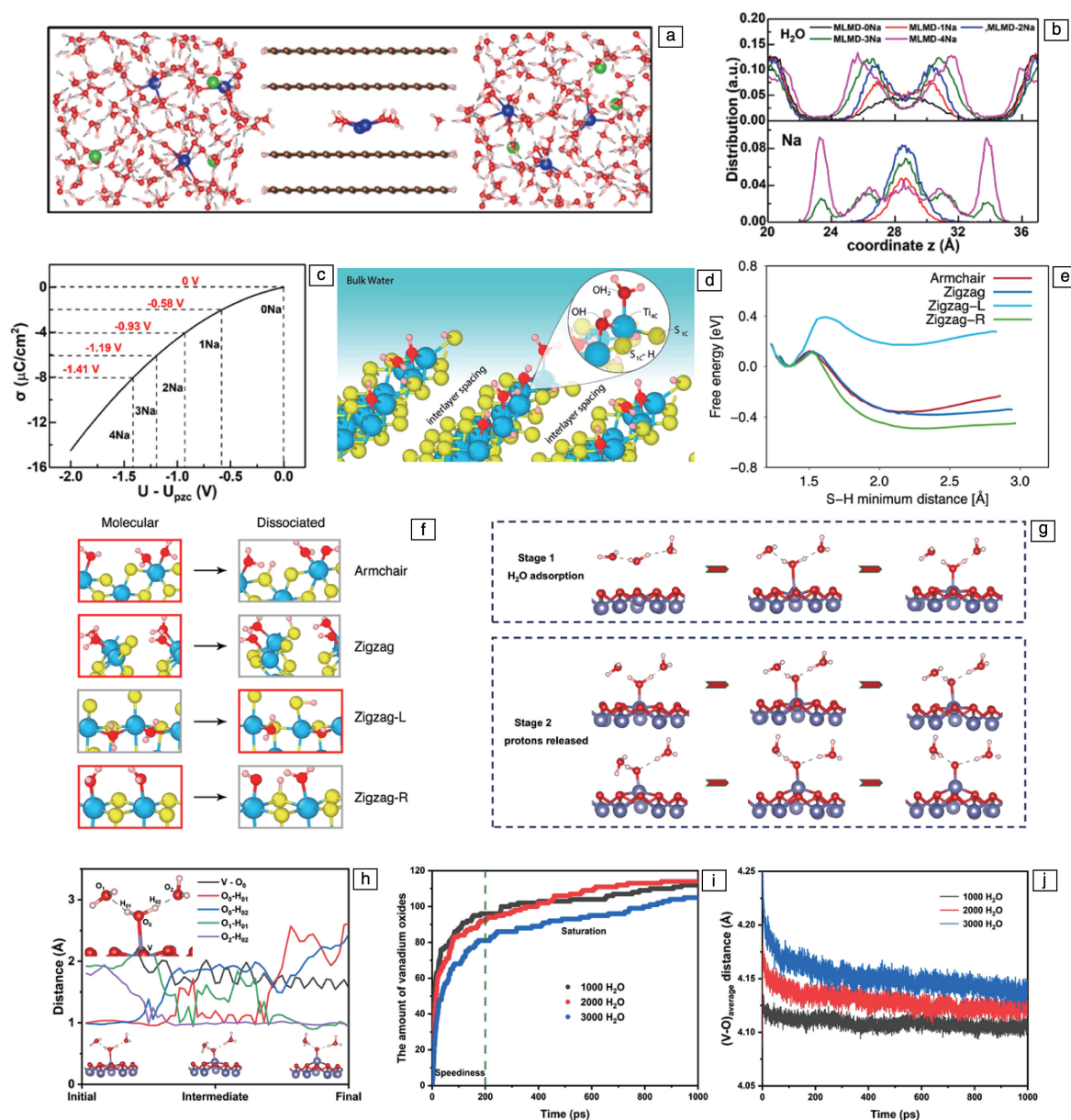


图 12 微孔碳/电解液界面模型(a), 不同盐浓度下界面钠离子和水分子分布(b), 界面电荷密度与电极电位关系(c)^[120]; $\text{TiS}_2/\text{H}_2\text{O}$ 固液界面模型(d), $\text{TiS}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面的质子势能面(e), TiS_2 表面水分子解离路径(f)^[121]; V_2CO_2 表面水分子两步氧化降解机理(g), 氧化降解过程的 V—O 和 H—O 键长变化(h), 不同含水量下 $\text{V}_2\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面处 VO 溶解数目(i)和 V—O 键长(j)随模拟时间的演化^[122]

Fig. 12 Microporous carbon/electrolyte interface model(a), distribution of sodium ions and water molecules at the interface under different salt concentrations(b), relationship between interfacial charge density and electrode potential(c)^[120]; $\text{TiS}_2/\text{H}_2\text{O}$ solid-liquid interface model(d), proton potential energy surface at the $\text{TiS}_2/\text{H}_2\text{O}$ interface(e), dissociation pathways of water molecules on the TiS_2 surface (f)^[121]; two-step oxidation degradation mechanism of water molecules on the V_2CO_2 surface(g), changes in V—O and H—O bond lengths during the oxidation degradation process(h), number of VO dissolved species(i) and evolution of V—O bond lengths (j) over simulation time at the $\text{V}_2\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ interface with different water contents^[122]

面水分子分布和解离的影响,解析质子在 $\text{TiS}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面转移的势能面(图 12e),阐明水分子在不同 TiS_2 表面的解离机理(图 12f),同时 MLMD 模拟计算发现,部分水分子在 Zigzag-R 型 TiS_2 表面解离不仅热力学自发而且动力学能垒也较低,而其他类型的 TiS_2 表面没有足够活性 S 位点吸附和解离水分子。Hou 等^[122] 基于神经网络势模型为 $\text{V}_2\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 固液界面系统开发一套机器学习力场,并利用 MLMD 模拟在纳秒时间尺度研究 MXenes 材料(>10 000 个原子系统)在水溶液环境中的氧化降解过程,通过追踪特定原子间距变化揭示 $\text{V}_2\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 固液界面的两步降解过程(图 12g 和 12h),同时发现由质子参与的氧化降解过程是一个自衰减过程,其氧化速率指数级降低(图 12i),且 $\text{V}_2\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 固液界面的含水量对氧化降解过程同样有着一定的影响(图 12j),该工作提出基于自由质子和界面保护层引入的抗氧化降解保护策略。但是,此工作并未研究二维 MXenes 材料边缘结构在水溶液中的氧化降解过程,通常边缘结构具有更高的吸附、反应活性,其与水分子的反应应该比晶体内部层间原子更加剧烈,值得我们未来使用 MLMD 模拟来进一步探索。

需要注意的是,上述关于无机固体电解质、电解液和电极/电解质(液)界面的 MLMD 模拟所使用的 MLIP 模型,基本都是遵循“一事一议”的专用模型建模原则,即针对特定研究对象体系,通过同步学习方法生成适配的训练数据集,再基于该数据集训练出适用于解决该问题的机器学习势函数模型。因此,专用模型不具有迁移性,如 $\text{TiS}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面的 MLIP 模型无法用于 $\text{V}_2\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面系统。

3.4 通用型机器学习势函数大模型

最近,一些通用型机器学习势函数大模型被陆续地报道,如 M3GNet、CHGNet、GPTFF 和 DPA-2 模型等,其迁移性高,适用范围广,涵盖元素周期表绝大多数单质以及一些简单化合物。其中, M3GNet(Materials Graph Network with Many-Body Interactions)是由加州大学圣地亚哥分校 Materials Virtual Lab 开发的基于图神经网络的通用原子间势能模型,旨在为周期表中的所有元素提供一种通用原子间势模型(IAPs)^[46]。M3GNet 通过结合传统 IAPs 中的多体特征和灵活晶体图表示,使用 Materials Project(MP)数据库中的大量结构弛豫数据进行训练。该模型能够准确预测能量、力和应力,并且在声子振动计算、弹性性质计算和结构弛豫等方面具有广泛的应用。M3GNet 的一个关键特点是它的可扩展性,可以轻松地应用于多组分化学体系,而不需要重新训练。此外, M3GNet 还能够作为其他结构探索技术(如进化算法和生成模型)的替代模型,用于生成更多样化和不受限制的候选结构。

CHGNet(Crystal Hamiltonian Graph Neural Network)是一种基于图神经网络的 MLIP 模型,由加州大学伯克利分校 Ceder 团队开发^[123]。它专为解决原子建模中的电子相互作用问题而设计,特别是在处理含有异价离子的固态材料时。CHGNet 在训练过程中明确包含了磁矩信息,这使得模型能够学习和准确表示电子的轨道占据情况,从而增强了描述体系电子自由度的能力,这些自由度是以往 MLIP 模型所无法表达的。尽管 M3GNet 和 CHGNet 模型在原子尺度模拟领域取得了重要进展,为材料科学研究提供了强大的工具,但它们各自也有一些局限性。如 CHGNet 非常依赖于预先定义的氧化态,这会限制它在处理复杂材料系统中的适用性。而 M3GNet 虽然在预测能量、力和应力方面表现出色,但其训练数据主要集中在 MP 数据库里的 DFT 结构优化轨迹和平衡结构(0 K)上,并未覆盖高温结构相空间,因此无法充分捕捉到高温条件下材料的动态行为。

继美国的 M3GNet 和 CHGNet 之后,我国也自主研发了一款无机材料通用力场预测大模型(GPTFF)^[124]。该模型是一个通用的原子间相互作用求解器,可用来推理、模拟几乎一切近平衡态体系,模型精度和泛化能力世界领先。该模型由中国科学院物理研究所联合国内其他优势单位于 2024 年 2 月发布,并将于近期开源。该模型将实现相图模拟、合成条件预测和固体离子扩散性质高效计算。相比之下,北京深势科技公司开发的 DPA-2 模型通过采用先进的深度学习技术,能够更全面地捕捉材料系统的多体相互作用和动态性质(图 13a)^[125]。DPA-2 的设计理念是在保持计算效率的同时,提供与第一性原理计算相当的精度,这使得它在模拟长时间尺度和大规模系统的动态行为时更具优势。此外, DPA-2 模型的泛化能力较强,能够适应更广泛的温度和压力条件,为研究者提供了一个更为灵活和全面的材料模拟平台。相比于 M3GNet 和 CHGNet 等通用力场, DPA-2 在低温区间内的能量精度提高 1 个数量级,原子受力精度提升 2 倍以上;在较高温度范围(150~1150 K)下, DPA-2 的能量的拟合精度提升 1~2 个数量级,原子受力精度方面具有明显优势^[125]。总体来说, M3GNet 和 CHGNet 在特定领域内展现了强大性能,但在某些方面仍有提升空间。而 DPA-2 模型则在这些方面提供了改进的可能,为未来的材料模拟研究开辟了新的可能性。随着模型的进一步发展和优化,期待 DPA-2 在材料科学和计算化学领域发挥更大的作用。前不久, Wang 等^[126] 基于 DPA-2 框架为若干硫化物固态电解质材料开发了一套预训练机器学习通用力场,该预训练大模型涵盖 26 种硫族化合物、14 种基础二元化合物和 1 种锂金属单质(图 13b),其预测能量

立通用且有效的评估标准是当前十分迫切的工作。在模型架构层面,需要融入更多、更全面的物理先验知识和专家知识等,进一步提高 MLIP 模型预测准确性与稳健性,减少或避免 MLMD 模拟中的非物理现象发生。此外,数据的质量决定了 MLIP 模型准确性的上限,数据的丰富性、代表性决定了 MLIP 模型的迁移能力。因此,在数据集构建方面,如何充分高效地探索我们所感兴趣的势能面,收集具有代表性的结构也需要在未来进一步解决。

尽管 MLIP 存在上述诸多挑战,但是机器学习依然在分子模拟以及更广泛的材料、化学等学科的基础科学研究领域有着光明的应用前景。MLIP 是机器学习与分子模拟的融合典范,机器学习模型、数据以及评估的新方法和新技术的创新将极大地拓宽 MLIP 在分子模拟领域中的应用,促进电化学储能材料等领域提出新理论、揭示新现象和产生并应用新知识。最近报道的 DPA-2 大模型已经体现了这一趋势,具有极强的通用性,有望在未来电化学储能材料领域得到广泛应用。

参考文献 References

- [1] ALDER B J, WAINWRIGHT T E. The Journal of Chemical Physics [J], 1959, 31(2): 459-466.
- [2] 黄铭浩,王跃达,侯倩,等. 化学进展[J], 2023, 35(12): 1847-1863.
HUANG M H, WANG Y D, HOU Q, et al. Progress in Chemistry [J], 2023, 35(12): 1847-1863.
- [3] YAO N, CHEN X, FU Z H, et al. Chemical Reviews [J], 2022, 122(12): 10970-11021.
- [4] 华广斌,樊晏辰,张千帆. 物理化学学报[J], 2021, 37(2): 113-134.
HUA G B, FAN Y C, ZHANG Q F. Acta Physico-Chimica Sinica [J], 2021, 37(2): 113-134.
- [5] SITLAPERSAD R S, THORNTON A R, DEN OTTER W K. The Journal of Chemical Physics [J], 2024, 160(4): 044111.
- [6] 汤小杨,曾良,曾子雅,等. 中国科学: 化学[J], 2021, 51(10): 1442-1449.
TANG X Y, ZENG L, ZENG Z Y, et al. Science China Chemistry [J], 2021, 51(10): 1442-1449.
- [7] ZHU A Y, DING R X, XU H T, et al. ACS Energy Letters [J], 2024, 9(2): 497-503.
- [8] 贺进禄,龙闰,方维海. 高等学校化学学报[J], 2020, 41(3): 439-446.
HE J L, LONG R, FANG W H. Chemical Journal of Chinese Universities [J], 2020, 41(3): 439-446.
- [9] AWULACHEW S S, NIGUSSA K N. Chemical Physics Letters [J], 2023, 816: 140380.
- [10] 梁坤,周军,吴雷,等. 化工新型材料[J], 2020, 48(2): 41-45.
- [11] LIANG K, ZHOU J, WU L, et al. New Chemical Materials [J], 2020, 48(2): 41-45.
- [12] TAN Y, TAO X, OUYANG Y, et al. International Journal of Hydrogen Energy [J], 2024, 50: 738-748.
- [13] YUAN L H, GONG J J, WANG D B, et al. Acta Physica Sinica [J], 2020, 69(6): 068802.
- [14] FRENKEL D, SMIT B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications [M]. San Diego: Academic Press, 2007.
- [15] LENNARD-JONES J E. Proceedings of the Physical Society [J], 1931, 43(5): 461-482.
- [16] LENHARD J, STEPHAN S, HASSE H. Annalen der Physik [J], 2024, 536(6): 2400115.
- [17] KRAMER G J, FARRAGHER N P, VAN BEEST B W H, et al. Physical Review B [J], 1991, 43(6): 5068-5080.
- [18] CARRÉ A, ISPAS S, HORBACH J, et al. Computational Materials Science [J], 2016, 124: 323-334.
- [19] FISCHER J, WENDLAND M. Fluid Phase Equilibria [J], 2023, 573: 113876.
- [20] SUN H. The Journal of Physical Chemistry B [J], 1998, 102(38): 7338-7364.
- [21] VANOMMESLAEGHE K, HATCHER E, ACHARYA C, et al. Journal of Computational Chemistry [J], 2010, 31(4): 671-690.
- [22] ADURI R, PSCIUK B T, SARO P, et al. Journal of Chemical Theory and Computation [J], 2007, 3(4): 1464-1475.
- [23] SAMBASIVARAO S V, ACEVEDO O. Journal of Chemical Theory and Computation [J], 2009, 5(4): 1038-1050.
- [24] CHRISTEN M, HÜNENBERGER P H, BAKOWIES D, et al. Journal of Computational Chemistry [J], 2005, 26(16): 1719-1751.
- [25] RAPPE A K, CASEWIT C J, COLWELL K S, et al. Journal of the American Chemical Society [J], 1992, 114(25): 10024-10035.
- [26] GODDARD W A, SHANKAR S, MULLER R, et al. Computational Materials, Chemistry, and Biochemistry: From Bold Initiatives to the Last Mile [M]. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2021: 1063-1072.
- [27] LEWIS-ATWELL T, TOWNSEND P A, GRAYSON M N. Tetrahedron [J], 2021, 79: 131865.
- [28] BI S, KNIJFF L, LIAN X. ACS Nano [J], 2024, 18: 19931-19949.
- [29] YOU H M, YOON Y, KO J, et al. Langmuir [J], 2024, 40(4): 1961-1970.
- [30] YAN X, ZHU C, HUANG W, et al. Journal of Materials Chemistry A [J], 2024, 12: 24401-24408.
- [31] ADENUSI H, CHASS G A, PASSERINI S, et al. Advanced Energy Materials [J], 2023, 13(10): 2203307.
- [32] DOU Z, DUAN H, LIN Y, et al. Acta Physico Chimica Sinica [J], 2023, 40(3): 2305039.
- [33] HAN Z, ZHANG D, WANG H, et al. Acta Physico Chimica Sinica [J], 2023, 40(9): 2307034.
- [34] 庄永斌,程俊. 电化学 [J], 2023, 29(7): 24-32.

- ZHUANG Y B, CHENG J. *Journal of Electrochemistry*[J], 2023, 29 (7): 24–32.
- [34] XU H, SONG X, ZHANG Q, *et al.* *Acta Physico Chimica Sinica* [J], 2023, 40(1): 2303040.
- [35] 汪曼, 王军凯, 黄珍霞, 等. *原子与分子物理学报*[J], 2023, 40 (4): 23–28.
- WANG M, WANG J K, HUANG Z X, *et al.* *Journal of Atomic and Molecular Physics*[J], 2023, 40(4): 23–28.
- [36] 张静静, 凌丽霞, 马彩萍, 等. *燃料化学学报*[J], 2024, 52(10): 1–23.
- ZHANG J J, LING L X, MA C P, *et al.* *Journal of Fuel Chemistry and Technology*[J], 2024, 52(10): 1–23.
- [37] TCHIPEV N, SECKLER S, HEINEN M, *et al.* *The International Journal of High Performance Computing Applications* [J], 2019, 33 (5): 838–854.
- [38] HE X, ZHU Y, EPSTEIN A, *et al.* *npj Computational Materials* [J], 2018, 4(1): 18.
- [39] XU Z M, CHEN R H, ZHU H. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(20): 12645–12653.
- [40] JIANG M, CHEN Z W, RAO A, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2022, 10(48): 18294–18302.
- [41] QI J, BANERJEE S, ZUO Y, *et al.* *Materials Today Physics*[J], 2021, 21: 100643.
- [42] WINTER G, GÓMEZ-BOMBARELLI R. *Journal of Physics: Energy* [J], 2023, 5(2): 024004.
- [43] YANG Y, GUAN C, OUYANG R, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2024, 36(8): 3776–3785.
- [44] HOMER E R, JOHNSON O K, BRITTON D, *et al.* *npj Computational Materials*[J], 2022, 8(1): 157.
- [45] DERINGER V L, CARO M A, CSÁNYI G. *Advanced Materials*[J], 2019, 31(46): 1902765.
- [46] CHEN C, ONG S P. *Nature Computational Science* [J], 2022, 2 (11): 718–728.
- [47] WANG G, WANG C, ZHANG X, *et al.* *iScience*[J], 2024, 27 (5): 109673.
- [48] 王涵. *计算数学*[J], 2021, 43(3): 261–278.
- WANG H. *Journal of Computational Mathematics*[J], 2021, 43(3): 261–278.
- [49] ZUO Y, CHEN C, LI X, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry A* [J], 2020, 124(4): 731–745.
- [50] DONGFEI L, FAN Z, ZHENG L. *Chinese Journal of Chemical Engineering*[J], 2024, 75(4): 1241–1255.
- [51] BEHLER J, PARRINELLO M. *Physical Review Letters* [J], 2007, 98(14): 146401.
- [52] SHAPEEV A V. *Multiscale Modeling & Simulation* [J], 2016, 14 (3): 1153–1173.
- [53] SZLACHTA W J, BARTÓK A P, CSÁNYI G. *Physical Review B* [J], 2014, 90(10): 104108.
- [54] BARTÓK A P, KONDOR R, CSÁNYI G. *Physical Review B*[J], 2013, 87(18): 184115.
- [55] THOMPSON A P, SWILER L P, TROTT C R, *et al.* *Journal of Computational Physics*[J], 2015, 285: 316–330.
- [56] ZHANG Y, WANG H, CHEN W, *et al.* *Computer Physics Communications*[J], 2020, 253: 107206.
- [57] WANG H, ZHANG L, HAN J, *et al.* *Computer Physics Communications*[J], 2018, 228: 178–184.
- [58] WEN T, ZHANG L, WANG H, *et al.* *Materials Futures*[J], 2022, 1(2): 022601.
- [59] WEN T, WANG R, ZHU L, *et al.* *npj Computational Materials*[J], 2021, 7(1): 206.
- [60] JIA W, WANG H, CHEN M, *et al.* *International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis* [C]. Atlanta: IEEE, 2020: 1–14.
- [61] BEHLER J. *Chemical Reviews*[J], 2021, 121: 10037–10072.
- [62] ZHANG D, YI P, LAI X, *et al.* *Nature Communications*[J], 2024, 15(1): 344.
- [63] ZHAO X G, YANG Q, XU Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2024, 146(18): 12485–12495.
- [64] DERINGER V L, CSÁNYI G. *Physical Review B* [J], 2017, 95: 094203.
- [65] MARQUES M R G, WOLFF J, STEIGEMANN C, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2019, 21(12): 6506–6516.
- [66] YANG M, BONATI L, POLINO D, *et al.* *Catalysis Today* [J], 2022, 387: 143–149.
- [67] LIU J, LIU R, CAO Y, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2023, 25(2): 983–993.
- [68] HELLSTRÖM M, QUARANTA V, BEHLER J. *Chemical Science* [J], 2019, 10(4): 1232–1243.
- [69] QUARANTA V, BEHLER J, HELLSTRÖM M. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2019, 123(2): 1293–1304.
- [70] MUSAELIAN A, JOHANSSON A, BATZNER S, *et al.* *Scaling the Leading Accuracy of Deep Equivariant Models to Biomolecular Simulations of Realistic Size* [C]//*Proceedings of the International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis*. Denver: ACM, 2023: 1–12.
- [71] GIANTI E, PERCEC S. *Biomacromolecules*[J], 2022, 23(3): 576–591.
- [72] CHAPMAN K W, HU Y S, SEE K A, *et al.* *ACS Energy Letters* [J], 2023, 8(2): 1215–1217.
- [73] ALBERTUS P, ANANDAN V, BAN C, *et al.* *ACS Energy Letters* [J], 2021, 6: 1399–1404.
- [74] XIA S, WU X, ZHANG Z, *et al.* *Chem*[J], 2019, 5(4): 753–785.
- [75] SHI S, GAO J, LIU Y, *et al.* *Chinese Physics B*[J], 2016, 25 (1): 018212.
- [76] ZHANG Z, ZOU Z, KAUP K, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2019, 9(42): 1902373.
- [77] XU Z M. *Energy Storage Materials*[J], 2024, 69: 103433.

- [78] XU Z M, DUAN H Y, DOU Z, *et al.* npj Computational Materials [J], 2023, 9(1): 105.
- [79] XU Z M. Computational Materials Science[J], 2023, 228: 112372.
- [80] XU Z M, CHEN X, ZHU H, *et al.* Advanced Materials[J], 2022, 34(49): 2207411.
- [81] ZHANG Z, NAZAR L F. Nature Reviews Materials[J], 2022, 7(5): 389–405.
- [82] SUN Y, OUYANG B, WANG Y, *et al.* Matter[J], 2022, 5(12): 4379–4395.
- [83] ZHANG Z, ROY P N, LI H, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2019, 141(49): 19360–19372.
- [84] ZHANG Z, LI H, KAUP K, *et al.* Matter[J], 2020, 2(6): 1667–1684.
- [85] YANG Y, XU Z M, GUAN C H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2023, 11(17): 9555–9565.
- [86] SMITH J G, SIEGEL D J. Nature Communications [J], 2020, 11(1): 1483.
- [87] ZHOU R, LUO K, MARTIN S W, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2024, 16(15): 18874–18887.
- [88] MALTSEV A P, CHEPKASOV I V, OGANOV A R. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2023, 15(36): 42511–42519.
- [89] JUN K, LEE B, KAM R L, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences[J], 2024, 121(18): e2316493121.
- [90] XU Z M, XIA Y Y. Journal of Materials Chemistry A[J], 2022, 10(22): 11854–11880.
- [91] HUANG J, ZHANG L, WANG H, *et al.* The Journal of Chemical Physics[J], 2021, 154(9): 094703.
- [92] ZHANG Y, LUO J D, YAO H B, *et al.* Artificial Intelligence Chemistry[J], 2024, 2(1): 100051.
- [93] LIU Y, ZHAO C, DU J, *et al.* Small[J], 2023, 19(8): 2205315.
- [94] WANG H, YU Z, KONG X, *et al.* Joule[J], 2022, 6(3): 588–616.
- [95] FAN X, WANG C. Chemical Society Reviews[J], 2021, 50(18): 10486–10566.
- [96] YAO N, YU L, FU Z, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2023, 62(41): e202305331.
- [97] QIN T, YANG H, WANG L, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2024, 63(37): e202408902.
- [98] JUDEINSTEIN P, ZEGHAL M, CONSTANTIN D, *et al.* The Journal of Physical Chemistry B[J], 2021, 125(6): 1618–1631.
- [99] DAJNOWICZ S, AGARWAL G, STEVENSON J M, *et al.* The Journal of Physical Chemistry B[J], 2022, 126(33): 6271–6280.
- [100] GONG S, ZHANG Y, MU Z, *et al.* Nature Machine Intelligence[J], 2025, 7: 543–552.
- [101] WANG F, CHENG J. Chinese Journal of Structural Chemistry[J], 2023, 42(9): 100061.
- [102] WANG F, CHENG J. Journal of Electrochemistry[J], 2024, 30(2): 2.
- [103] WANG F, CHENG J. The Journal of Chemical Physics[J], 2024, 157(2): 024103.
- [104] WANG F, MA Z, CHENG J. Journal of the American Chemical Society[J], 2024, 146(21): 14566–14575.
- [105] WANG F, SUN Y, CHENG J. Journal of the American Chemical Society[J], 2023, 145(7): 4056–4064.
- [106] ZHU D, SHENG L, HU T, *et al.* The Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2024, 15(15): 4024–4030.
- [107] HUA H, WANG F, WANG F, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2024, 70: 103470.
- [108] XU K. Journal of Power Sources[J], 2023, 559: 232652.
- [109] SHARMA S, CHAND P. Results in Chemistry [J], 2023, 5: 100885.
- [110] ATKINS D, AYERBE E, BENAYAD A, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2022, 12(17): 2102687.
- [111] XU K. Electrolytes, Interfaces and Interphases: Fundamentals and Applications in Batteries[M]. London: Royal Society of Chemistry, 2023.
- [112] LOU S, YU Z, LIU Q, *et al.* Chem[J], 2020, 6(9): 2199–2218.
- [113] WANG A, KADAM S, LI H, *et al.* npj Computational Materials [J], 2018, 4(1): 15.
- [114] CHEN F. Current Opinion in Electrochemistry [J], 2022, 35: 101086.
- [115] WEN B, DENG Z, TSAI P C, *et al.* Nature Energy[J], 2020, 5(8): 578–586.
- [116] SUNDARARAMAN R, VIGIL-FOWLER D, SCHWARZ K. Chemical Reviews[J], 2022, 122(12): 10651–10674.
- [117] HU T, TIAN J, DAI F, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2023, 145(2): 1327–1333.
- [118] HU T, XU L, DAI F, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2024, 34(39): 2402993.
- [119] CHANDRAPPA M L H, QI J, CHEN C, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2022, 144(39): 18009–18022.
- [120] ZHANG Y, HUANG H, TIAN J, *et al.* Energy Storage Materials [J], 2023, 63: 103069.
- [121] LI L, ANDRADE M F C, CAR R, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2023, 127(20): 9750–9758.
- [122] HOU P, TIAN Y, XIE Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2023, 62(32): e202304205.
- [123] DENG B, ZHONG P, JUN K, *et al.* Nature Machine Intelligence [J], 2023, 5(9): 1031–1041.
- [124] XIE F, LU T, MENG S, *et al.* Science Bulletin [J], 2024, 69(22): 3525–3532.
- [125] ZHANG D, LIU X, ZHANG X, *et al.* npj Computational Materials [J], 2024, 10: 293.
- [126] WANG R, GUO M, GAO Y, *et al.* A Pre-Trained Deep Potential Model for Sulfide Solid Electrolytes with Broad Coverage and High Accuracy[J/OL]. (2024-07-24)[2025-04-13]. <https://arxiv.org/abs/2406.18263>