从图对比学习到传输路径：揭示固体电解质界面中的锂动力学到传输路径

Qiye Guan* 和 Yongqing Cai*

中国澳门氹仔，澳门大学应用物理与材料工程研究院

*通讯作者：*qiye.guan@connect.um.edu.mo*；*yongqingcai@um.edu.mo*

摘要

锂在固态电解质（SSE）/锂金属负极界面的快速传输，对于实现高性能全固态电池至关重要。揭示固体电解质界面（SEI）中由多种局部环境主导的复杂锂动力学，是优化性能的基础。然而，目前仍缺乏一种通用框架，来表征这些不同的局部环境及其相关传输机制。在此，我们开发了 GET-SEI，这一通用框架通过图对比学习（GCL）在无需预定义标签的情况下发现局部原子环境，通过扩展动态模态分解（EDMD）模拟锂的跃迁动力学，并通过过渡路径理论（TPT）量化反应性锂通量。将 GET-SEI 应用于不同的 SSE/Li 体系，包括硫化物（Li_6PS_5Cl/Li、$Li_{10}GeP_2S_{12}$/Li）和氧化物（$Li_7La_3Zr_2O_{12}$/Li）后，我们揭示了各体系中的主导传输路径和动力学瓶颈，并提供了评估锂传输效率的定量指标。随着新型高性能 SSE 不断涌现，GET-SEI 可作为一种适用范围广且可解释的工具，用于有针对性地开展固体电解质界面工程。

引言

在高能量密度和更高安全性的前景推动下，全固态电池的发展已进入关键阶段。[1] 大量研究致力于开发具有高离子电导率、与金属锂相容且具备电化学稳定性的固态电解质（SSE）。[2-4] 与此同时，理解固体电解质界面（SEI）同样重要，因为这一界面层主导着界面锂传输、枝晶形成和寄生副反应。[5-14] 鉴于非晶SEI中存在丰富多样的局部环境，[15-17] 表征锂在这些环境中的动力学，对于设计能够实现快速、稳定界面传输的界面层至关重要。[8,18]

在实验方面，X射线光电子能谱（XPS）、扫描电子显微镜（SEM）和工况X射线计算机断层成像等技术，为固体电解质界面形成和枝晶演化提供了直接证据。[10,13,15] 然而，固体电解质界面内部微观层面的锂动力学仍未得到充分解析。分子动力学和蒙特卡罗模拟能够捕捉固体电解质界面形成及结构演化的某些方面[19-22]，但从这些高维轨迹中提取具有可解释性的锂传输动力学仍然具有挑战性。基于代表性中间体的分析能够提供有用的定性见解，但往往过度简化动态传输过程。[5,19,23,24] 因此，我们需要一种计算高效且具有泛化能力的框架，以捕捉复杂的锂动力学，从而实现预测性固体电解质界面建模和合理的界面层设计。

尽管深度动力学学习方法[25,26] （例如 VAMPnet[27,28] 和图动力学网络[29]）能够捕捉复杂的跃迁模式，但它们通常提供物理可解释性有限的潜在坐标。[30-32] 在 SEI 体系中，锂传输受多样且具有系统特异性的局部环境所控制，这一局限使得人们无法将学习到的动力学与具有物理意义的局部环境联系起来。如果将局部环境识别为可解释状态，就可以通过扩展动态模态分解（EDMD）[35] 等方法，将其跃迁投影到降阶Koopman模型[33,34] 中，从而获得便于定量分析的、近似线性的动力学。识别具有代表性的局部化学环境并量化它们的

相似性因此成为核心挑战。基于图的深度学习为原子结构提供了一种自然的表示方式，并已成功应用于通用力场开发[36,37] 和结构-性质预测[38-41]。对于状态发现和分类，图对比学习（GCL）提供了一种高效的自监督框架，可在多个图尺度上学习相似性。[42,43] 因此，GCL 特别适用于 SEI 体系中大量的锂中心微环境图，能够稳健且准确地发现具有物理意义的局部状态关系。

在此，我们建立了GET-SEI，这是一条整合图对比学习（GCL）、扩展动态模态分解（EDMD）和过渡路径理论（TPT）[44,45] 的通用流程，用于模拟固体电解质界面中锂原子的复杂动力学。应用于代表性 SEI 体系，包括Li_6PS_5Cl/Li（LPSCl/Li）、$Li_{10}GeP_2S_{12}$/Li（LGPS/Li）和$Li_7La_3Zr_2O_{12}$/Li（LLZO/Li），GET-SEI同时展现了计算效率与跨体系泛化能力。与黑箱潜在模型不同，GET-SEI产生机制上可解释的、基于状态的表征，并直接关联局部结构特征。扩展动态模态分解及后续过渡路径理论分析进一步识别限速转变和主导逃逸路径，为锂传导提供定量认识，并为SEI设计与评估提供实用框架。

结果

通过图对比学习识别固体电解质界面中的局部环境

不同于具有周期性有序结构的无机固态电解质或锂金属相，非晶SEI及其相关的锂传输动力学由于局部环境的丰富性和多样性，在本质上难以建模。每个可迁移的锂原子都可能呈现出独特的局部指纹，而仅凭键拓扑或静态原子坐标无法对其进行完整描述。为应对这一复杂性，我们将每个以Li为中心的邻域表示为局部图，$\mathcal{G} = (V, E)$，其中顶点V 表示原子，边E 编码局部连接关系。通过引入原子节点特征，例如配位描述符、平均邻居距离和局部位置统计，这些图能够捕捉细微但具有物理意义的环境变化。

随后，我们采用图对比学习（GCL）来比较和分类这些局部环境。如**图1a**所示，输入图由神经网络分子动力学（NNMD）轨迹构建而成。（**详情请参见方法部分**）对比学习的核心原则是，通过适当的数据增强，最大化同一样本不同表征之间的一致性。[46] 具体而言，每个图$\mathcal{G}$ 通过随机边丢弃和随机节点特征掩蔽，被转换为两个相关视图，即$\mathcal{G}^{(1)}$ 和$\mathcal{G}^{(2)}$。这些增强后的图由标量不变图注意力网络（GAT）[42,47] 进行编码，该网络包含两层多头注意力层。每个节点由标量属性表示，消息传递以非定向方式聚合邻域信息。编码器输出被投影到32维嵌入空间中。

为了量化图相似度，我们使用信息噪声对比估计损失（L*i*nfoNCE）[42]训练图对比学习模型：

$$\mathcal{L}_{\text{infoNCE}} = -\log \frac{\exp(f(\mathrm{z}^{(1)},\mathrm{z}^{(2)})/\sigma)}{\sum_{j=1}^{N} \exp(f(\mathrm{z}^{(1)},\mathrm{z}^{(2)})/\sigma)} \tag{1}$$

其中，$z^{(1)}$ 和$z^{(2)}$ 分别表示同一以Li为中心的局部图在两个增强视图中的嵌入，即$\mathcal{G}^{(1)}$ 和$\mathcal{G}^{(2)}$ 。f 是余弦相似度函数，N 是批量大小，σ 是控制对比分布尖锐程度的参数。该自监督目标对嵌入空间进行组织，使相似的局部环境映射到彼此邻近的位置，同时将不相似的环境分开。随后，使用具有最优选定组分数的高斯混合模型（GMM）对学习得到的嵌入进行聚类，从而识别SEI 体系中的主要局域环境状态。

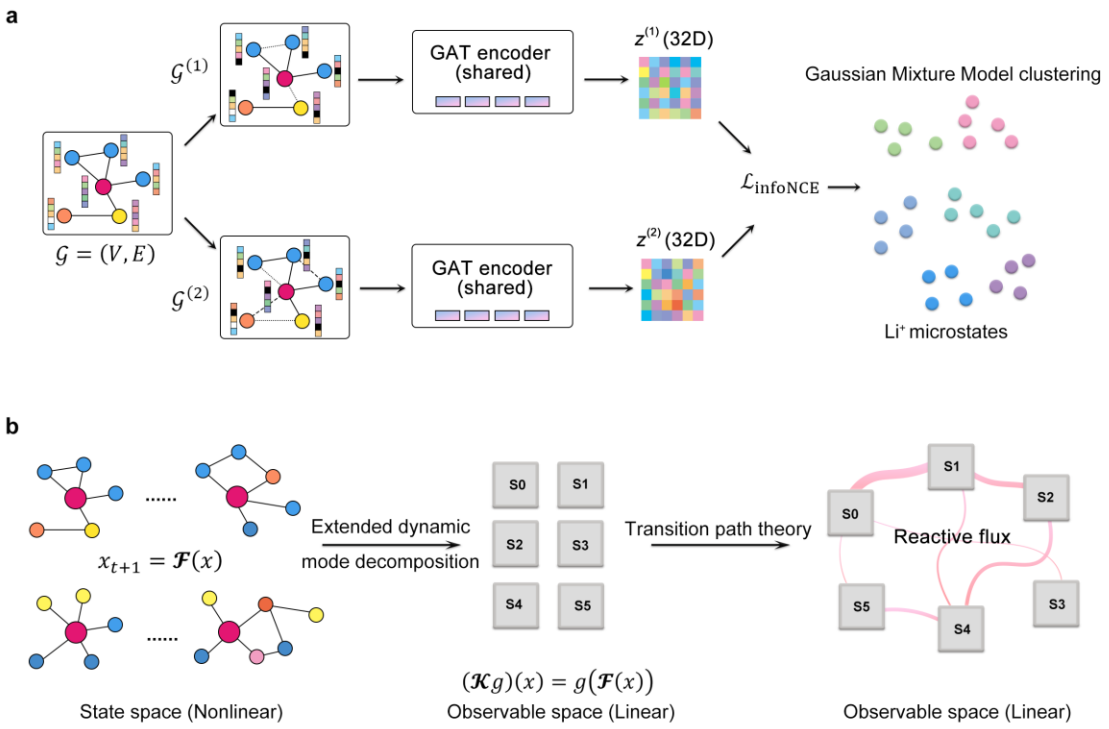


图 1 用于分析固体电解质界面中锂动力学的 GET-SEI 框架。a，用于发现固体电解质界面中局部环境的图对比学习模型。**b,** 通过扩展动态模态分解对锂动力学进行建模，并通过过渡路径理论分析锂通量。S0 至 S5 表示通过图对比学习识别出的锂状态。

通过扩展动态模态分解和过渡路径理论对锂动力学进行建模

通过图对比学习对固体电解质界面中的局部环境进行分类后，接下来我们应用 Koopman 理论[33]，在一个线性框架中表示固体电解质界面体系通常呈现的非线性动力学。该方法不追踪状态如何演变，而是监测可观测量（状态的标量函数）如何演变。对于流映射为 $\boldsymbol{\mathcal{F}}$ 的动力系统，状态更新遵循：

$$x_{t+1} = \mathcal{F}(x_t) \tag{2}$$

其中$x \in \boldsymbol{\mathcal{M}}$ 位于原始高维化学空间中，并且需要考虑完整的原子速度/位置。直接在$\boldsymbol{\mathcal{M}}$ 中对动力学进行建模在计算上具有挑战性，因此我们引入Koopman

算子$\boldsymbol{\mathcal{K}}$，它线性作用于可观测量g：$\boldsymbol{\mathcal{M}} \to \mathrm{R}$。具体而言，$\boldsymbol{\mathcal{K}}$ 将可观测量g 映射到一个新函数$\boldsymbol{\mathcal{K}}g$，使得在当前状态$x$ 处对该新函数求值即可得到该可观测量在下一状态的值：

$$(\boldsymbol{\mathcal{K}}g)(x) = g\big(\boldsymbol{\mathcal{F}}(x)\big) \tag{3}$$

由此，有限维非线性动力系统可等价地描述为作用于可观测量的线性无限维算子 $\boldsymbol{\mathcal{K}}$。

利用扩展动态模态分解[35],，我们根据轨迹数据估计$\boldsymbol{\mathcal{K}}$ 的有限维近似。（**方法详见**）每个状态的平衡布居由特征值为$\lambda = 1$的$\boldsymbol{\mathcal{K}}$ 左特征向量给出。Koopman 矩阵还提供了 Li 局域环境状态之间的转移概率。随后，我们通过$\boldsymbol{\mathcal{K}} = \exp(\boldsymbol{R} \cdot \tau)$计算连续时间速率矩阵$\boldsymbol{R}$：

$$\boldsymbol{R} = \ln\boldsymbol{\mathcal{K}}/\tau \tag{4}$$

其中，τ 为滞后时间。为了超越速率大小、解析机理路径，我们采用过渡路径理论[44]进行分析。从状态i 到状态j 的反应通量f_{ij}^{+} 为：

$$f_{ij}^{+} = \pi_i \cdot q_i^{-} \cdot \boldsymbol{\mathcal{K}}_{ij} \cdot q_j^{+} \tag{5}$$

其中，π_i 为状态i 的平衡布居，nn q_i^{-} 、 q_j^{+} 分别为后向和前向承诺概率。该通量量化了固体电解质界面中不同局部环境之间有效的锂传输，并有助于识别主导路径和动力学瓶颈。

LPSCl/Li体系案例研究

我们首先应用 GET-SEI 来表征 LPSCl/Li 界面相中的锂动力学。实验验证的 SEI 厚度达数百纳米。[15,20] 为模拟纳米尺度的固体电解质界面形成，我们进行了 NNMD 模拟（**补充表 1**）。LPSCl/Li 界面模型由（100）晶面构建，共含 2960 个原子。随后，在 300 K 的 NVT 系综中进行了 1.0 ns 的 NNMD 模拟，以采样

界面相演化。（**图 2a**）随后根据 NNMD 轨迹构建以锂为中心的局部环境图。（**方法部分**）

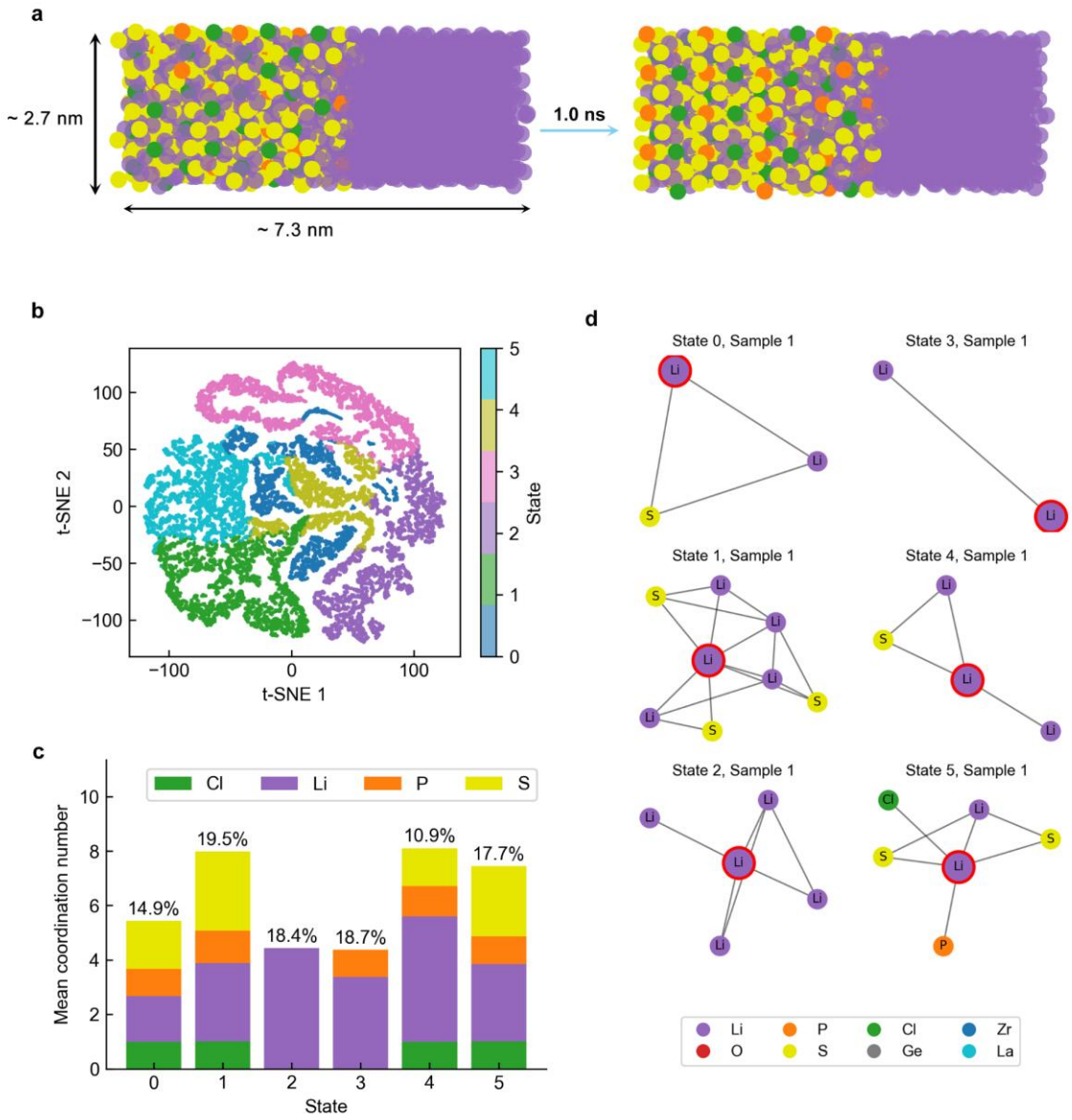


图 2 通过 LPSCl/Li 中的图对比学习识别出的代表性局部环境。a,

用于分子动力学模拟的LPSCl/Li模型在1.0 ns前后。**b**，嵌入空间的二维t-SNE可视化。**c**，LPSCl/Li中六个状态（S0-S5）在4.0 Å

截断下。**d**，LPSCl/Li体系中六个状态（S0-S5）的代表性图。中心锂以红色圆圈标示。

为实现稳健的局部环境分类，同时避免可观测量划分过细或过于粗略，我们选取了六种状态（S0-S5），轮廓系数为0.29。（**图 2b，补充表 2，补充说明1**）这些状态具有不同的配位环境，代表了界面相演化过程中的主要结构基元。（**图 2c-2d**）嵌入空间中的其他代表性样本见**补充图1**。随后，我们使用滞后时间为80.0 ps的Koopman算子 $\mathcal{K}$ ，在原始化学空间中将锂动力学线性化，并识别出LPSCl/Li固体电解质界面体系中的五种主要动力学过程。（**图 3a**）

逃逸速率矩阵（**图3b**）量化了各状态之间的锂迁移动力学。状态S5表现出最高的迁移倾向，这与其配位环境类似于块体LPSCl相一致；它向S0（1.9×10^{-3} ps^{-1}）和S1（1.6×10^{-3} ps^{-1}）的逃逸速率也很快。值得注意的是，S4具有较高的锂密度和较弱的单阴离子（S/P）配位（**图3d**，**补充图1**），可在类固体电解质区域（S5）和类锂负极区域（S2）之间实现可逆跃迁。如**图3c**所示， 迁移性得分（归一化逃逸速率）将具有最高锂密度的S2识别为动力学瓶颈态，整体迁移率排序为：S5 > S0 > S4 > S1 > S3 > S2。对图导出的局部特征与逃逸速率进行相关性分析进一步表明，较大的平均Li近邻距离和较高的局域Li密度会阻碍快速传输，而富阴离子配位（S/Cl）则有助于锂逃逸至其他状态。（**图3d**）

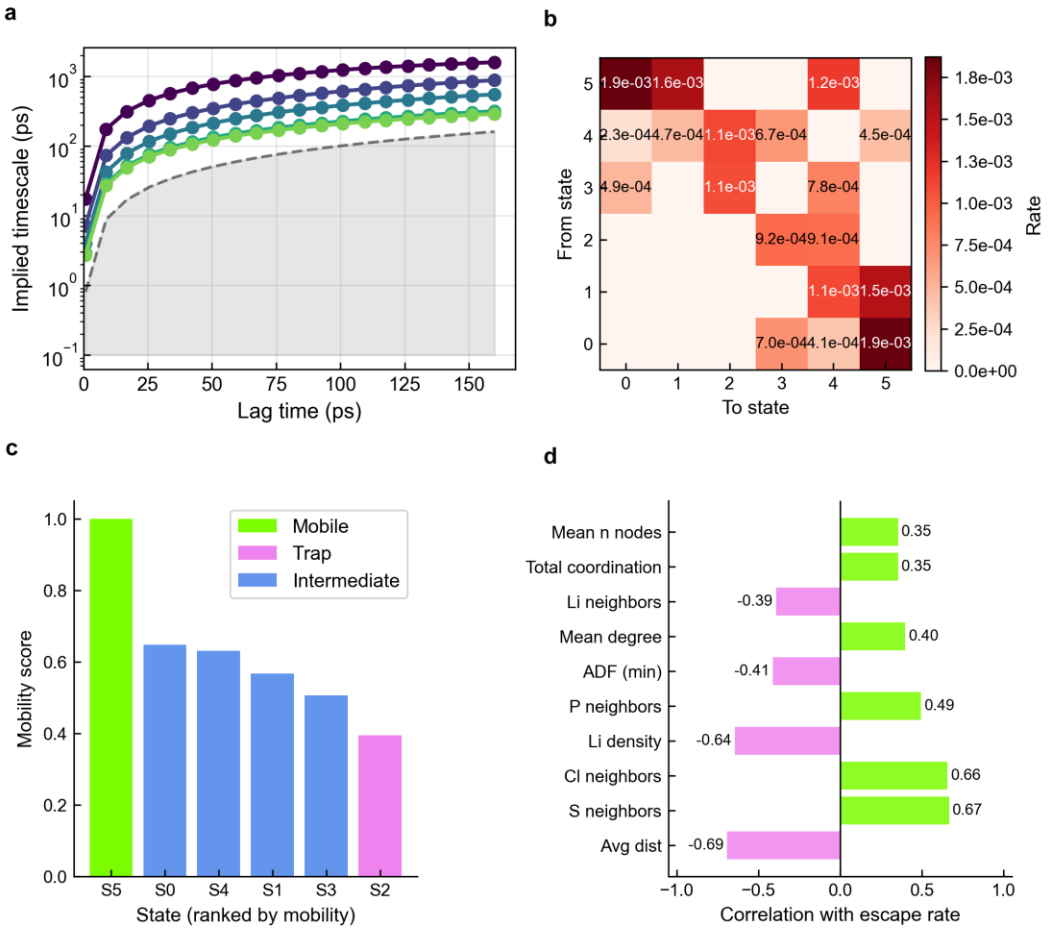


图 3 LPSCl/Li 中的锂迁移率分析。a, 由 Koopman过程 得出的隐含时间尺度图。灰色虚线表示滞后时间等于弛豫时间尺度。**b**，S0–S5 锂状态的逃逸速率分布。**c**，LPSCl/Li 中 S0–S5 态的迁移率排序。**d**，逃逸速率与锂图节点特征之间的相关性。

逃逸速率矩阵$\boldsymbol{R}$ 捕捉了局部SEI环境之间的全局跃迁，但无法充分解析锂迁移的详细机制。为揭示路径特异性传输，我们使用TPT[44,45]量化反应通量。如**图4a**所示，平衡通量f_{ij} 表示不受源—目标方向性影响的总平衡流量；在富锂状态S2、S3和S4之间，该通量最高，这与SEI区域中活跃的嵌锂/脱锂过程相一致。随后，我们对f_{ij} 进行筛选，以提取从指定源$\boldsymbol{A}$出发并终止于目标集合$\boldsymbol{B}$的跃迁，从而得到反应通量f_{ij}^{+} （**图4b-4c,**

方程 5）。基于这些反应通量，我们构建了状态转移网络（**图 4c**）。在两两分析中，占主导地位的反应通道为 S2 → S4（与 Li–S/P键形成相关）和 S2 → S3（脱锂），证实了 LPSCl 与锂金属区域之间存在强界面耦合。

使用改进的Dijkstra算法进一步评估任意两个状态之间的传导路径及其相关反应通量，该算法可识别最小边权路径（**方法**）。如**图4d**所示，从迁移率最低的状态（S2）到迁移率最高的状态（S5）的跃迁主要沿两条路径进行：（i）S2 → S4 → S5（主导路径）；（ii）S2 → S3 → S0 → S5（次要路径）。这些路径表明存在一种常见的迁移模式：Li首先进入锂密度较低的环境（也可能进入S3），短暂地与富阴离子环境（S0或S4）配位，随后迁移至类固态电解质状态（S5）。在S2 → S3 → S4 → S1 → S5等瓶颈路径中，S4 → S1跃迁是速率限制步骤。这一势垒与高锂密度状态S1中Li的多阴离子配位更强有关，这会抑制后续传输。这些结果表明，SEI设计应通过组成和局部结构调控，尽量减少此类俘获态的形成[6]。

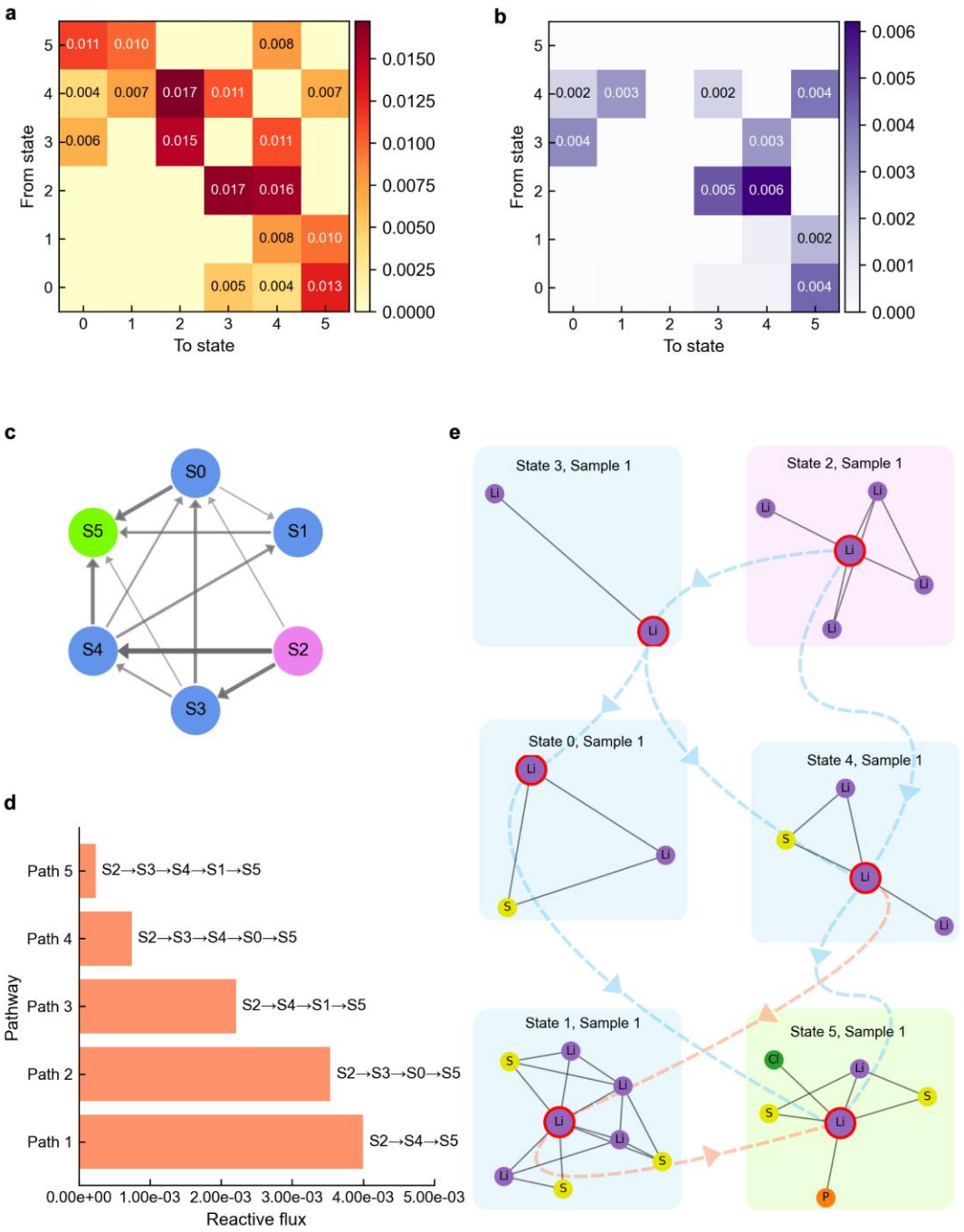


图4 LPSCl/Li中锂离子的跃迁路径。a-b，LPSCl/Li固体电解质界面中不同状态之间的平衡通量和反应通量。**c**，锂状态（S0-S5）的跃迁网络。初始态和终态分别以粉色和绿色表示。线条宽度表示反应通量的相对强度。**d**，LPSCl/Li固体电解质界面中从S2到S5的前五条锂传导路径。**e**，LPSCl/Li中不同路径的示意图

固体电解质界面。蓝色和橙色虚线分别表示非受限路径和受限路径。初始态、中间态和终态分别以粉色、蓝色和绿色背景标示。

其他 SEI 体系中的案例研究

除 LPSCl/Li 界面相之外，我们将 GET-SEI 推广至另外两个界面体系 LGPS/Li 和 LLZO/Li，以评估跨体系可迁移性。由于固态电解质/锂金属相互作用截然不同，这些体系呈现出根本不同的界面相结构。在 LGPS/Li 中，相对较软的界面接触促进了跨越纳米长度尺度的中间SEI区域的形成[48,49]。（**图5a**）相比之下，LLZO/Li 与金属锂的界面反应性较弱，并形成相对直接的界面，而没有可清晰分辨的中间SEI层[50,51]。（**图5b**）对于这两个体系，主导局部环境被划分为六种状态（S0-S5），与 LPSCl/Li 的设置保持一致，以便直接比较（**图5c–d**，**补充图2–3**），测得的轮廓系数为 > 0.29（**补充表 2**）。

利用Koopman分析重构界面相动力学，揭示了LGPS/Li与LLZO/Li中锂输运行为的显著差异。在LGPS/Li中，较大的平均Li近邻距离和较高的SEI区域局域Li密度与较低的逃逸速率相关。（**补充图4**）相比之下，在LLZO/Li中，Li密度增加和平均距离增大都与较高的逃逸速率相关。（**补充图5**）这种相反的趋势反映了两者截然不同的局域环境景观（**图5c-5d**）：在LGPS/Li中，S5（迁移性最高的状态；**补充图6**）具有较低的Li密度，并伴有阴离子配位（如P/S），这有利于富锂负极区域与富阴离子LGPS环境之间的跃迁。在LLZO/Li中，迁移性状态则富含Li、氧含量较低（S5），或处于近乎纯Li的环境中（S3/S1），这与更强的氧相关捕获效应相符。值得注意的是，LLZO/Li中的S2（迁移性得分最低；**补充图7**）富含氧，并充当动力学惰性势垒，抑制锂传导。Koopman模式分析进一步解析出LGPS/Li中的五种动力学过程，而LLZO/Li中仅有两种（**图5e-5f**），进一步印证了LLZO/Li中受限的态间跃迁。

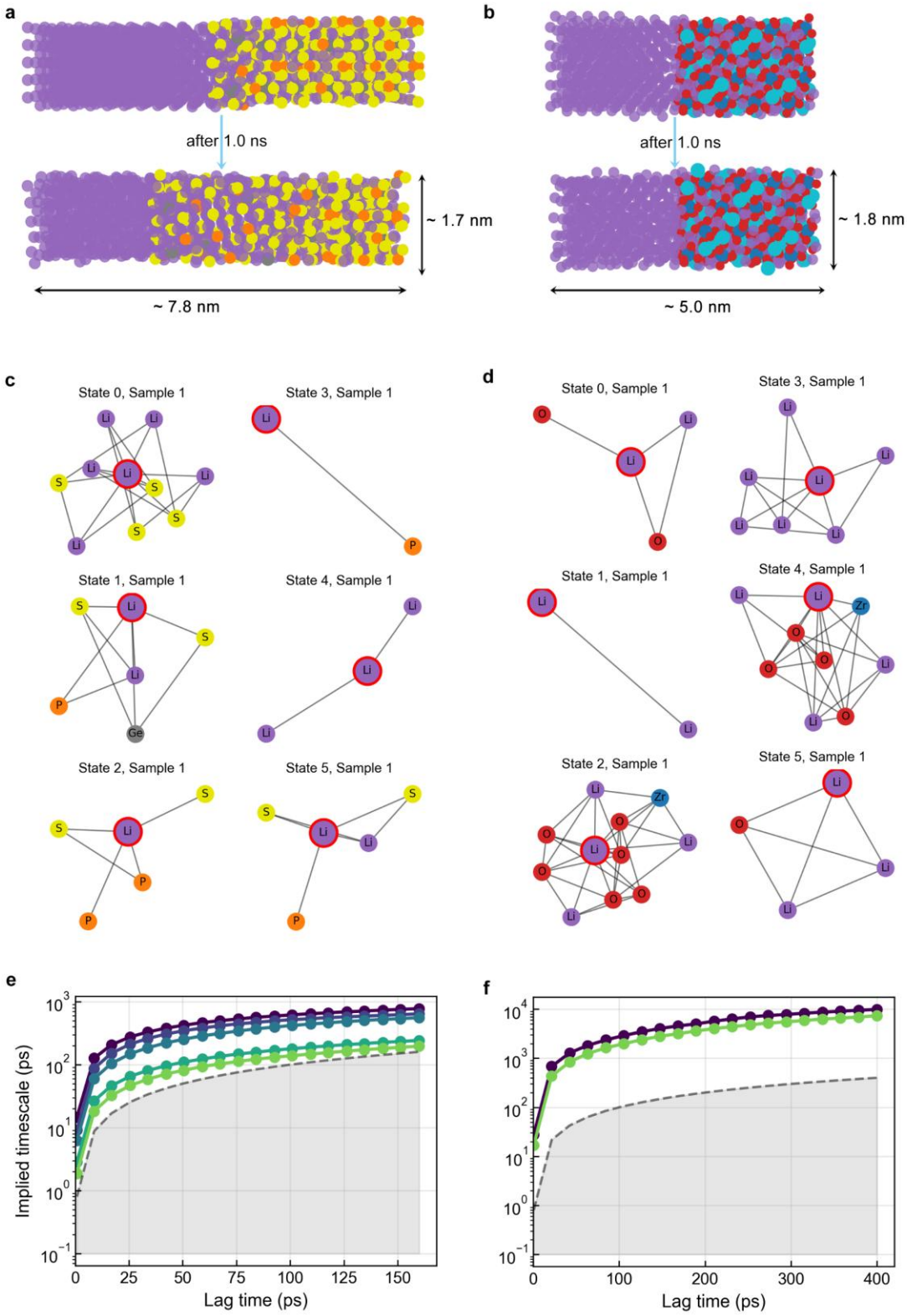


图 5 LGPS/Li 和 LLZO/Li 中的局部环境与动力学。a-b，LGPS/Li 的界面模型以及分别用于分子动力学模拟的 LLZO/Li。**b-c**，六种分类的代表性图

LGPS/Li 和 LLZO/Li 固体电解质界面中的状态。中心锂原子以红圈标出。 **e-f**，分别由 LGPS/Li 和 LLZO/Li 固体电解质界面中的 Koopman过程得出的隐含时间尺度图。灰色虚线表示滞后时间等于弛豫时间尺度。

反应性锂通量分析进一步证实了这些系统中截然不同的锂输运机制。作为代表性对比，我们考察从迁移性最低的状态到迁移性最高的状态的跃迁（LGPS/Li：S4 → S5，LLZO/Li：S2 → S5）。在 LGPS/Li 中，传输通过多条路径进行，其中直接的 S4 →S5 通道承载了占主导地位的反应性锂通量（**图6a-6b**）。涉及强阴离子配位中间态（例如 S2）的路径（如 S4→S3→S2→S5），其通量大幅降低至直接通量的约三分之一，表明这些环境中存在动力学惩罚。相比之下，在 LLZO/Li 中，传导主要通过一条从 S2 到 S5 的主路径进行，对应于从富氧环境向富锂环境的迁移。（**图6c-6d**）其他路径（路径3-5）会经过氧配位逐渐降低的中间态（例如 S4、S0 和 S1），几乎完全受阻，这支持了以下结论：LLZO/Li 中的富氧环境会稳定一个动力学惰性界面相区域。

综合来看，这些跨体系比较表明，GET-SEI 不仅能够解析局部锂环境，还能将其与动力学转变和主要传输路径定量关联起来。通过整合基于GCL的状态发现、EDMD和TPT通量分析，该框架揭示了化学特异性的局部环境如何决定硫化物和氧化物界面相中的迁移率、瓶颈及路径多样性。这些结果为比较不同固体电解质界面中的界面相输运建立了具有机理可解释性的基础，并提供了可用于界面相优化的实用描述符。

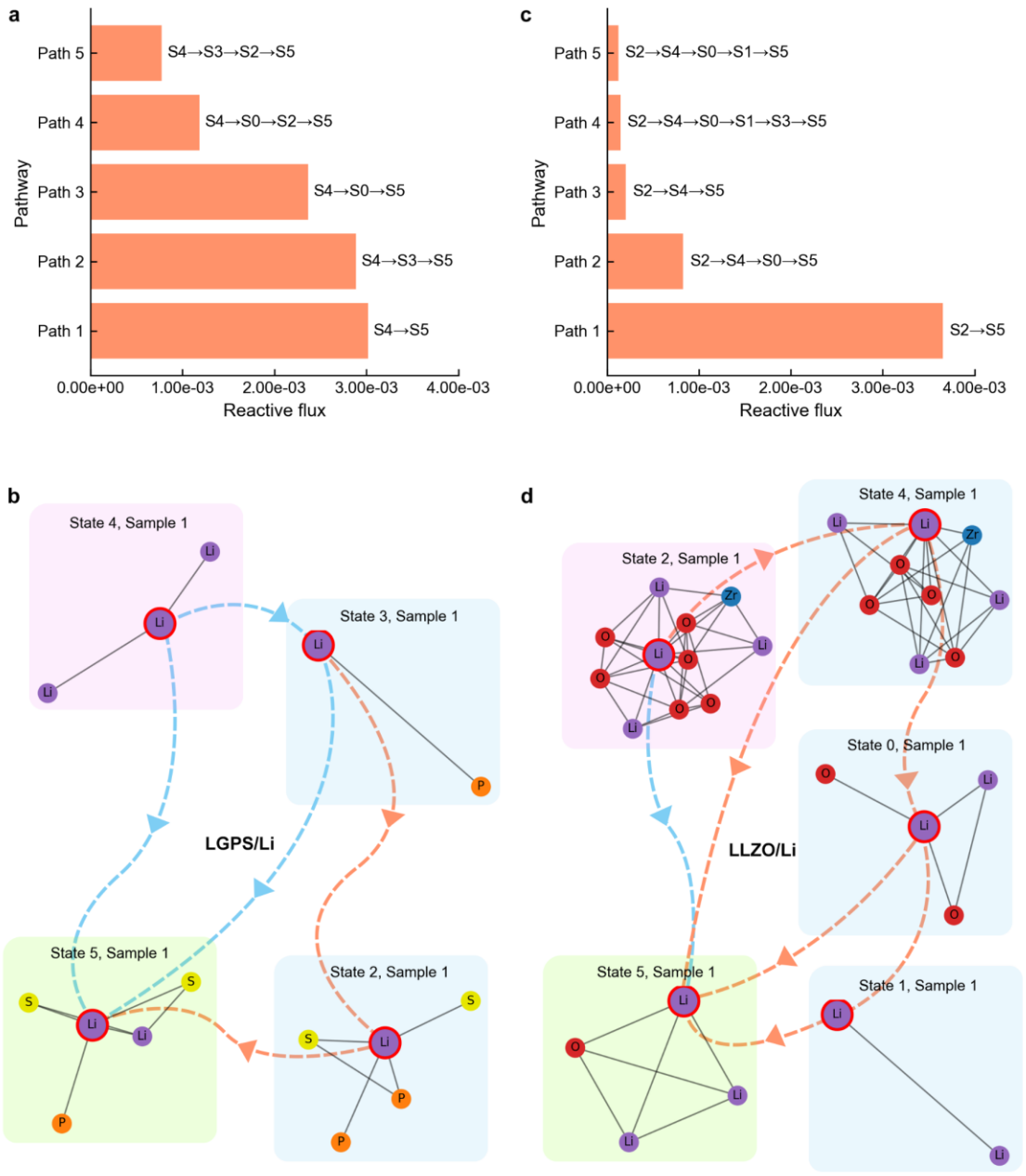


图6 不同固体电解质界面中锂离子的转变路径。a-b，反应通量及前五项的示意图

LGPS/Li 中占主导地位的锂传输路径（S4→S5）。**c-d**，LLZO/Li固体电解质界面中前五条占主导地位的锂传输路径的反应通量及示意图（S2→S5）。蓝色和橙色虚线分别表示不受限路径和受限路径。中心锂原子以红圈标示。初始态、中间态和最终态分别以粉色、蓝色和绿色背景标示。

讨论与结论

不同固态电解质与锂金属负极以不同方式相互作用，从而形成复杂的界面化学与结构。相对于晶态无机固态电解质相，非晶SEI表现出更丰富的局部环境多样性，因而具有更复杂的锂动力学。对这些SEI区域中的锂传输进行定量表征，对于合理优化全固态电池性能至关重要。在本工作中，我们开发了GET-SEI，这是一个通用框架：它利用自监督图对比学习解析多样的锂中心局域环境，再结合基于EDMD的Koopman分析与过渡路径理论，以可解释的方式重构非线性动力学并量化传输路径。

将GET-SEI应用于硫化物基（例如LPSCl/Li和LGPS/Li）与氧化物基（例如LLZO/Li）界面层时，它可定量刻画锂在不同局域状态下的迁移率。硫化物基固体电解质界面，尤其是LGPS/Li，展现出多条导电路径且路径多样性更高；而LLZO/Li则主要由富氧配位环境主导，这些环境形成动力学惰性势垒并抑制跃迁。这些结果表明了一种实现快速界面传输的实用设计原则：提高高迁移率状态的连通性与数量，同时抑制强配位俘获态。更广泛而言，GET-SEI提供了一种可迁移的、机制指导的度量框架，用于评估和设计固体电解质界面，以实现全固态电池中快速、稳定的锂传输。

方法

神经网络势的准备

所有神经网络势（NNP）均使用 MACE 基础模型[52]开发。初始数据通过使用 CP2K[53]进行的从头算分子动力学（AIMD）模拟获得。采用 Perdew–Burke–Ernzerhof（PBE）广义梯度近似（GGA）[54] 、双ζ价层极化基组和 Goedecker–Teter–Hutter赝势[55]。辅助平面波基组的密度截断值设为 500 Ry，并使用 Grimme D3校正处理范德华相互作用。采用 Nosé-

Hoover恒温器和 Martyna-Tobias-Klein压强计，二者的耦合常数均为 1.0 ps。时间步长为 2.0 fs。

对于 LPSCl/Li 体系，基于实验结果[15],，使用 Packmol[56] 生成了六种初始结构，其中包含 Li_2S、LiCl 和 Li_3P 单元，同时还考虑了 LPSCl[57] 和显式的 Li/LPSCl界面模型。每个体系均在 NPT系综中，于 300–1500 K、1 atm 条件下进行 10.0 ps 的从头算分子动力学模拟。随后从每条 NPT 轨迹中选取两帧，采用在线概率方法[58]进行多温度采样的后续 NVT模拟。最终数据集包含 28648 个训练构型和 7162 个测试构型。通过进一步微调 mace-mpa-0-medium模型[52]获得最终的神经网络势。对四个训练所得的模型进行了评估，准确度指标见**补充表 1**。对于其他 SEI 体系（LGPS/Li 和 LLZO/Li），则直接使用 mace-mpa-0-medium模型进行模拟。

分子动力学模拟

所有 NNMD 轨迹均通过 ASE软件包[59]生成。所有模拟均采用 2.0 fs 的时间步长。所有 NNMD 模拟均采用 2.0 fs 的时间步长。对于每个系统，均在 300 K 的 NVT 系综下进行 1.0 ns 的 NNMD 模拟，并使用 Langevin恒温器（耦合常数：1.0 ps）。晶胞参数和原子数汇总如下：(1) LPSCl/Li：27.04 × 27.92 × 95.22 Å，包含 2960 个原子。(1) LGPS/Li：17.38 × 17.20 × 96.95 Å，包含 1200 个原子。(3) LLZO/Li：18.47 × 18.48 × 71.79 Å，包含 1167 个原子。

图构建

通过 PyTorch Geometric[60]创建了单个锂图。图边采用基于截断距离的算法构建，截断距离设为 3.0 Å。选取了四种节点特征：（1）原子序数；（2）中心锂原子与相邻节点之间的平均距离；（3）局部配位壳层中各元素的数量（使用较大的 4.0 Å 壳层半径）；（4）角分布函数（ADF）的统计摘要，用于描述原子的位置分布，包括 ADF 的均值、标准差、最小值、最大值和中位数。ADF 通过计算 4.0 Å 截断距离内所有不重复邻居对的夹角得到。

图对比学习架构

图对比学习的输入是由 NNMD 轨迹生成的锂图。使用 20% 的 NNMD 帧作为局部环境分类的训练数据。对于锂图的增强视图，随机丢弃 0.1 的图边，并随机屏蔽 0.2 的节点特征。温度 σ 设为 0.5，以在嵌入的尖锐程度与平滑程度之间取得良好平衡。数据增强后，将其输入图注意力网络（GAT）编码器。该编码器包含 2 层多头注意力（4 个头），用于学习锂原子周围的邻居。随后将输出投影到 32 维嵌入空间。接着，通过 scikit-learn 软件包[61]中的高斯混合模型对嵌入空间进行聚类。最后，为模拟轨迹中每一帧的每个 Li 分配状态。

通过扩展动态模态分解构建Koopman算子

扩展动态模态分解使用基函数字典$\{\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_D\}$近似Koopman算子。常见的字典包括单项式、径向基函数，以及通过VAMPnet等神经网络构建的字典[27,29]。这里，由于经过图对比学习后，我们已经获得了锂原子的离散状态，因此使用独热编码的指示函数，这种方法高效且简单：

$$\psi_i(x) = \begin{cases} 1, & x = i \\ 0, & x \neq i \end{cases} \tag{6}$$

接着，我们从NNMD轨迹中收集数据对（x_n, x_{n+1}）。这些数据对被转换到可观测空间（$g(x_n)$，$g(x_{n+1})$）中，每个数据对均由字典函数ψ表示：

$$g(x_n) = [\psi_1(x_n), \psi_2(x_n), \cdots, \psi_D(x_n)] \tag{7}$$

通过求解可观测空间中的最小二乘问题，我们可以得到$\boldsymbol{\mathcal{K}}$的有限维矩阵近似$\boldsymbol{K}$：

$$\boldsymbol{\mathcal{K}} \approx \boldsymbol{K} = (\boldsymbol{G}_n^T \boldsymbol{G}_n)^{-1} \boldsymbol{G}_n^T \boldsymbol{G}_{n+1} \tag{8}$$

其中，$\boldsymbol{G}_n$ 和$\boldsymbol{G}_{n+1}$ 是$g(x_n)$nn $g(x_{n+1})$的矩阵形式，其行分别是在时间n 和n +1的可观测量。

寻找主导路径的算法

我们结合过渡路径理论（TPT）与贪心通量分解，识别了源状态与目标状态之间的主导路径。得到反应通量 f_{ij}^{+} （**方程 5**）后，我们使用迭代算法将其分解为各条独立路径：每次迭代中，改进后的 Dijkstra 搜索会找到源状态到目标状态之间瓶颈通量最大的路径，然后从该路径的所有边中减去其瓶颈通量，并在剩余通量网络上重复此过程，直至提取出所需数量的路径。最终，我们得到一组按通量贡献排序的主导路径，从机理层面分解了反应跃迁如何流经固态电解质界面体系的中间态。

致谢

本研究部分工作依托澳门大学信息与通信技术办公室（ICTO）及超级智能计算中心（SICC）支持的高性能计算集群（HPCC）完成。

参考文献

1 Zhao, Q., Stalin, S., Zhao, C.-Z. & Archer, L. A. 设计用于安全、高能量密度电池的固态电解质。*Nat. Rev. Mater.* **5**, 229–252（2020年）。2 Zhao, F. 等。阴离子亚晶格设计使晶态氧卤化物实现超离子电导率。*Science***390**, 199–204（2025年）。https://doi.org/doi:10.1126/science.adt9678 3 Li, W. 等。用于全固态锂金属电池稳定循环的富空位 β-Li3N 超离子导电电解质。*Nat. Nanotechnol.* **20**, 265–275（2025年）。https://doi.org/10.1038/s41565-024- 01813-z

4 Han, G. 等。通过两种阴 ion

堆积。*Science* **383**，739–745（2024年）。https://doi.org/doi:10.1126/science.adh5115 5 Ren，F. 等 可视化金属锂与固态电解质之间的固体电解质界面形成。《能源与环境科学》（2024年）。https://doi.org/10.1039/d3ee03536k 6 Yoon，G.、Kim，S. 和 Kim，J.-S. 面向实用金属锂电池的负极与界面设计策略。《先进科学》 **10**，2302263（2023年）。https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202302263 7 Su，J. 等 硫银锗矿型固态电解质与锂金属负极之间的界面改性

des

采用 LiPON中间层。《能源与环境科学》 **15**，3805–3814（2022年）。https://doi.org/10.1039/d2ee01390h 8 Yoon，S. G. 等 固态锂电池中可变形第二相引发的界面形态发生。*Science* **388**，1062–1068（2025年）。https://doi.org/doi:10.1126/science.adt5229 9

Kim，J. S. 等 通过中间层策略对无机固态电解质进行表面工程，开发长循环寿命准全固态锂电池。《自然·通讯》 **14**，782（2023年）。https://doi.org/10.1038/s41467-023-36401-7

10 Zheng，C. 等 高-性能石榴石-型固-态金属锂电池：采用可规模化的弹性且导锂中间层。《先进功能材料》（2023年）。https://doi.org/10.1002/adfm.202302729 11 Su，H. 等 用于稳定全固态锂金属电池的可规模化Li-Al-Cl分层结构。*N*

at.

通讯 **15**，4202（2024年）。https://doi.org/10.1038/s41467-024-48585-7

12 Sreejith，O. & Murugan，R. 通过多功能钛酸锂负极添加剂，在石榴石固态电解质与锂之间构建增强界面，用于固态锂电池。《合金与化合物杂志》（2023年）。https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168774

13 Huo, H. 等 实现无枝晶锂金属电池稳定聚合物/硫代磷酸盐电解质隔膜的界面设计。《德国应用化学》（2023年）。https://doi.org/10.1002/anie.202218044

14 Kim, J.等 通过正极与硫化物基固态电解质之间的紧密界面接触实现高-性能全-固-态电池。《先进功能材料》（2023年）。https://doi.org/10.1002/adfm.202211355

15 Singh, D. K., Fuchs, T., Krempaszky, C., Mogwitz, B. & Janek, J. 高电流密度下 Li_6PS_5Cl 上金属锂负极的非线性动力学：枝晶生长及锂微观结构在蠕变中的作用。《先进科学》, e2302521 (2023年). https://doi.org/10.1002/advs.202302521 16 Ning, Z. 等 全固态电池中锂金属的枝晶萌生与扩展。《自然》 **618**, 287–293 (2023年). https://doi.org/10.1038/s41586-023-05970-4 17 Aktekin, B. 等 通过库仑滴定时间分析定量研究固态电池中锂金属负极上的固体电解质界面生长。《自然·通讯》 **14**, 6946 (2023 年). https://doi.org/10.1038/s41467-023- 42512-y 18 Lepley, N. D. & Holzwarth, N. A. W. 固体间界面的建模：在锂电池材料中的应用。《物理评论*B*》 **92** (2015年). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.214201 19 Yang, M., Liu, Y. & Mo, Y. 固体界面处的锂结晶。《自然·通讯》 **14**, 2986 (2023年). https://doi.org/10.1038/s41467-023-38757-2 20 An, Y., Hu, T., Pang, Q. & Xu, S. 观察全固态电池中锂金属-固态电解质界面处的锂成核。《*ACS*纳米》 **19**, 14262–14271 (2025年). https://doi.org/10.1021/acsnano.5c00816 21 Baer, C. M. I., Shantsila, R., Figiel, L. & Karasulu, B. 锂金属/锂银硫锗矿型电解质界面处化学稳定性与离子传输的原子尺度洞见。*chemarXiv* (2026年). 22 Ding, J. 等 主导固态电池界面演化的耦合反应与扩散。*arXiv*预印本 *arXiv:2506.10944* (2025年).

23 Hu, T. 等 局部环境对固体电解质界面无机组分中锂离子传输的影响。《美国化学会志》 **145**, 1327–1333 (2023年). https://doi.org/10.1021/jacs.2c115 24 Lai, G. 等 机器学习加速的锂界面改性机理探索 21

um

金属负极。*Npj Comput. Mater.* **11**（2025年）。https://doi.org/10.1038/s41524-025-01747-7 25 Ghorbani, M., Prasad, S., Klauda, J. B. & Brooks, B. R. GraphVAMPNet：使用图神经网络

ks

以及马尔可夫过程变分方法对生物分子进行动力学建模。*J. Chem. Ph* *ys.*

156（2022年）。https://doi.org/10.1063/5.0085607 26 Marques, S. M. *et al.* CoVAMPnet：用于研究药物

g

候选物对无序生物分子影响的比较马尔可夫状态分析。*JACS Au.* **4**，2228–2245（2024年）。https://doi.org/10.1021/jacsau.4c00182 27 Wu, H. & Noé, F. 从时间序列数据中学习马尔可夫过程的变分方法。*J.Nonlinear Sci.* **30**，23–66（2020年）。https://doi.org/10.1007/s00332-019-09567-y 28 Mardt, A., Pasquali, L., Wu, H. & Noé, F. 用于分子动力学深度学习的VAMPnet。*Nat.Commun.* **9**，5（2018年）。https://doi.org/10.1038/s41467-017-02388-1 29 Xie, T., France-Lanord, A., Wang, Y., Shao-Horn, Y. & Grossman, J. C. 图动力学网络

or

材料中原子尺度动力学的无监督学习。《自然·通讯》 **10**, 2667 (2019年)。https://doi.org/10.1038/s41467-019-10663-6 30 Eguchi, R. R., Choe, C. A. & Huang, P. S. Ig-VAE：通过直接的

t

三维坐标生成。*PLoS Comput. Biol.* **18**, e1010271 (2022年)。https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1010271 31 Kingma, D. P. & Welling, M. 变分自编码器简介。*Found. Trends Mach. Lea*

rn.

12, 307–392 (2019年)。32 Kingma, D. P. & Welling, M. 自编码变分贝叶斯。*arXiv*预印本 *arXiv:1312.6114* (2013

).

33 Koopman, B. O. 希尔伯特空间中的哈密顿系统与变换。美国国家科学院院刊 *S.*

A. **17**, 315–318（1931年）。https://doi.org/doi:10.1073/pnas.17.5.315

34 Prinz, J.-H. 等 分子动力学的马尔可夫模型：生成与验证。《化学物理学杂志》 **134**（2011）。https://doi.org/10.1063/1.3565032 35 Williams, M. O., Kevrekidis, I. G. & Rowley, C. W. Koopman算子的数据驱动近似：扩展动态模态分解。《非线性科学杂志》 **25**, 1307–1346（2015年）。https://doi.org/10.1007/s00332-015-9258-5 36 Batatia, I., Kovacs, D. P., Simm, G., Ortner, C. & Csányi, G. MACE：用于快速、精准力场的高阶等变消息传递神经网络。《神经信息处理系统进展》 **35**, 11423– 11436（2022年）。37 Batzner, S. 等 用于高效数据处理及精准原子间势的 E(3)等变图神经网络。《自然·通讯》 **13**, 2453（2022年）。https://doi.org/10.1038/s41467-022-29939-5 38 Yan, W. 等 分子与晶体张量性质几何深度学习的通用框架。《美国化学会志》（2025年）。https://doi.org/10.1021/jacs.5c12428 39 Xie, T. & Grossman, J. C. 用于准确且可解释地预测材料性质的晶体图卷积神经网络。《物理评论快报》 **120**, 145301（2018年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.145301 40 Zhang, W. 等 通过子图同构匹配快速挖掘快离子导体。《美国化学会志》 **146**, 18535–18543（2024年）。https://doi.org/10.1021/jacs.4c04202 41 Schütt, K., Unke, O. & Gastegger, M. 载于国际机器学习会议。 9377–9388（PMLR）。42 You, Y. 等 结合数据增强的图对比学习。《神经信息处理系统进展》 **33**, 5812– 5823（2020年）。43 Wang, Y., Wang, J., Cao, Z. & Barati Farimani, A. 通过图神经网络进行分子对比表征学习。《自然·机器智能》 **4**, 279–287（2022年）。https://doi.org/10.1038/s42256-022- 00447-x 44 E, W. & Vanden-Eijnden, E. 迈向跃迁路径理论。《统计物理学杂志》 **123**, 503–523（2006年）。

https://doi.org/10.1007/s10955 -005-9003-9

45 Metzner, P.、Schütte, C. & Vanden-Eijnden, E. 通过一系列简单示例阐释过渡路径理论。《化学物理学杂志》 **125**（2006年）。https://doi.org/10.1063/1.2335447 Chen, T.、Kornblith, S.、Norouzi, M. & Hinton, G. 载于国际机器学习会议。1597–1607（PmLR）。
46 Veličković, P.等。图注意力网络。*arXiv*预印本 *arXiv:1710.10903*（2017年）。Davis, A. L.、Kazyak, E.、Liao, D. W.、Wood, K. N. & Dasgupta, N. P. 无负极固态电池中硫化物电解质界面相动力学的操作态分析。《电化学学会杂志》 **168**，070557（2021年）。
47 https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac163d Liang, Y.等。采用原位X射线光电子能谱研究金属锂在LGPS和LAGP上形成的固体电解质界面。《化学通讯》 **60**，12597–12600（2024年）。
48 Zhu, Y.等。掺杂剂-依赖的石榴石固态电解质与金属锂界面的稳定性。《先进能源材料》 **9**，1803440（2019年）。Krauskopf, T.等。LLZO石榴石型固态电解质上的锂金属生长动力学。《焦耳》 *Joule* **3**，2030–2049（2019年）。https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.013
49 Batatia, I.等。用于原子尺度材料化学的基础模型。《化学物理学杂志》 **163**（2025年）。VandeVondele, J.等。Quickstep：采用混合高斯与平面波方法进行快速且精确的密度泛函计算。《计算物理学通讯》 **167**，103–128（2005年）。Perdew, J. P.、Burke, K. &
50 Ernzerhof, M. 广义梯度近似的简明实现。《物理评论快报》 **77**，3865–3868（1996年）。Goedecker, S.、Teter, M. & Hutter, J. 可分离双空间高斯赝势。《物理评论*B*》 **54**，1703–1710（1996年）。Martínez, L.、Andrade, R.、Birgin, E. G. & Martínez, J. M. PACKMOL：
51 用于构建分子动力学模拟初始构型的软件包。《计算化学杂志》 **30**，2157–2164（2009年）。https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jcc.21224 Guan, Q.、Wang, K.、Yeo, J. & Cai, Y. 固态电解质的路径熵驱动设计。*arXiv*预印本 *arXiv:2412.07115*（2024年）。

52

53

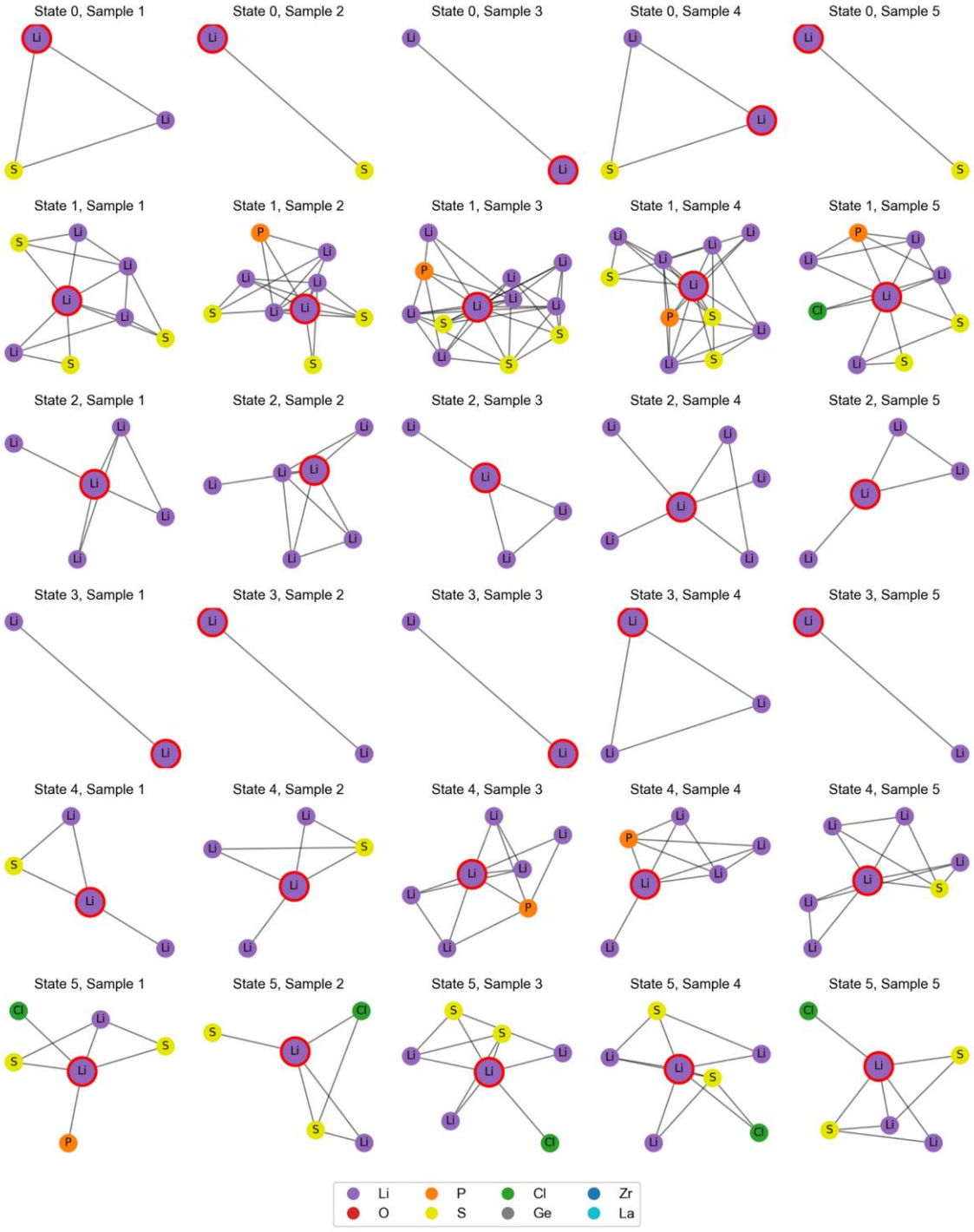
54

55

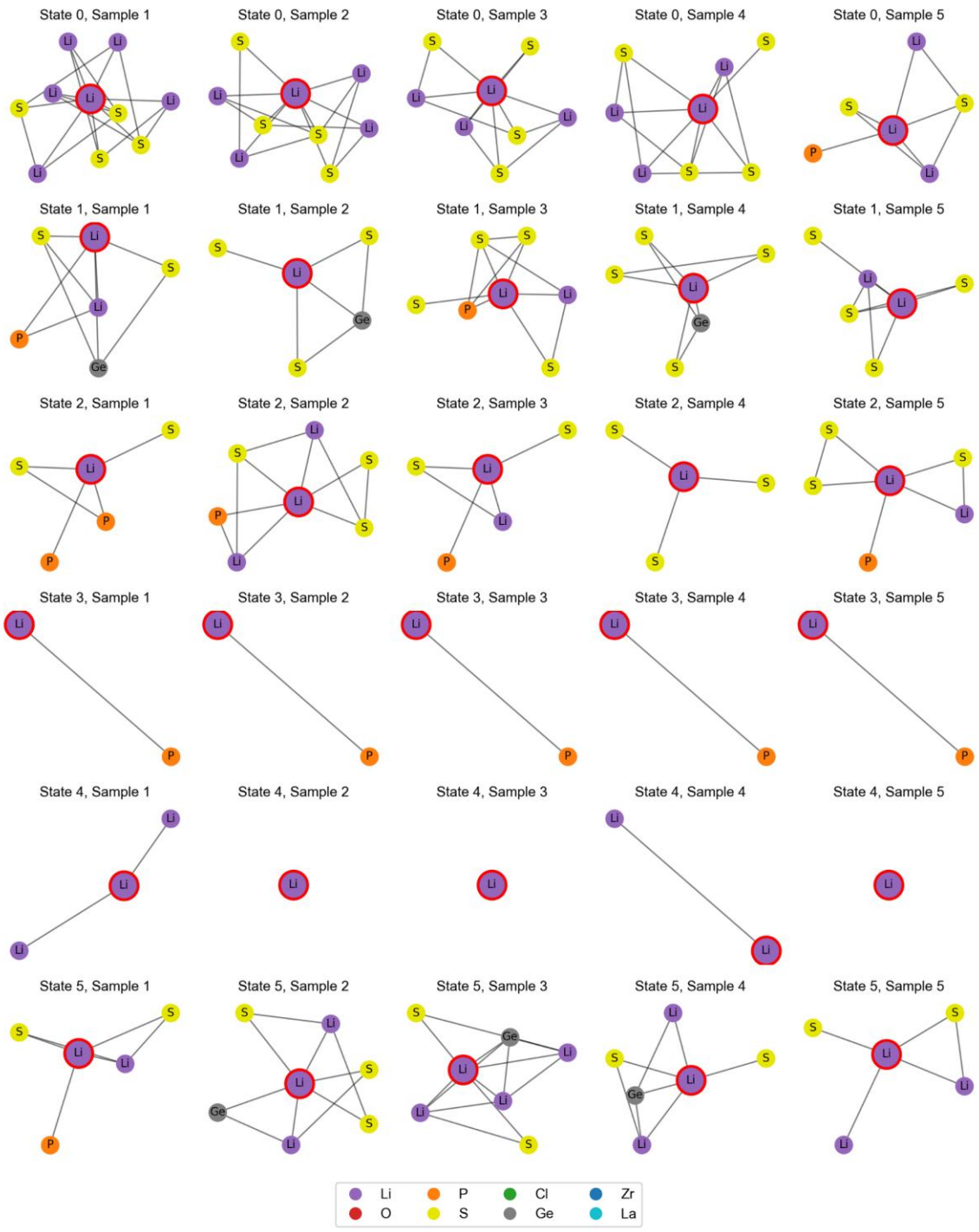
56

57

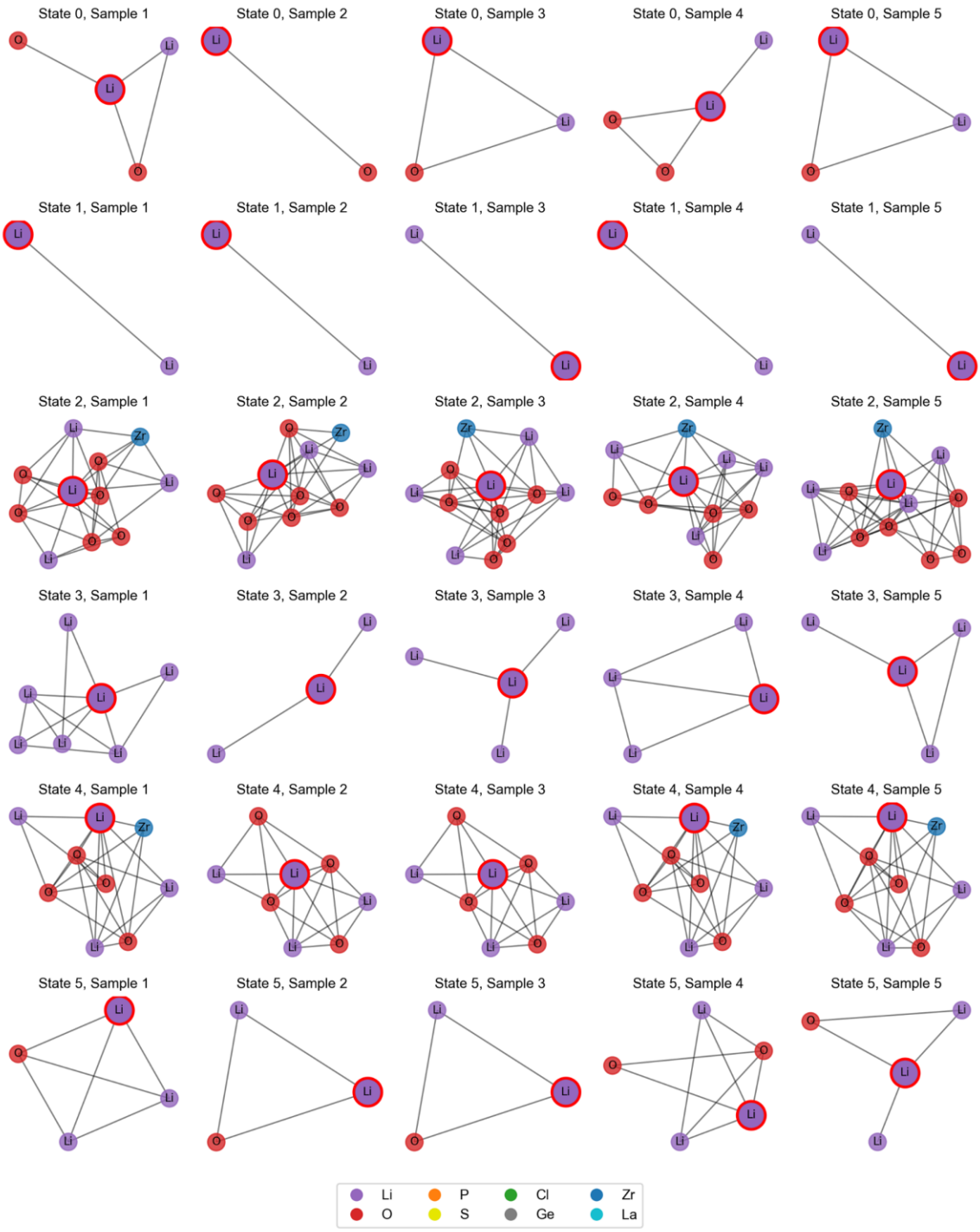
58 Invernizzi, M. & Parrinello, M. 重新思考元动力学：从偏置势到概率分布。《物理化学快报》 **11**, 2731–2736 (2020). 59 Hjorth Larsen, A. *et al.* 用于处理原子的 Python 库——原子模拟环境。《凝聚态物理杂志》 **29**, 273002 (2017). https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa680e 60 Fey, M. & Lenssen, J. E. 使用 PyTorch Geometric 进行快速图表示学习。*arXiv* 预印本 *arXiv:1903.02428* (2019). 61 Pedregosa, F. *et al.* Scikit-learn：Python 中的机器学习。《机器学习研究》 **12**, 2825–2830 (2011).



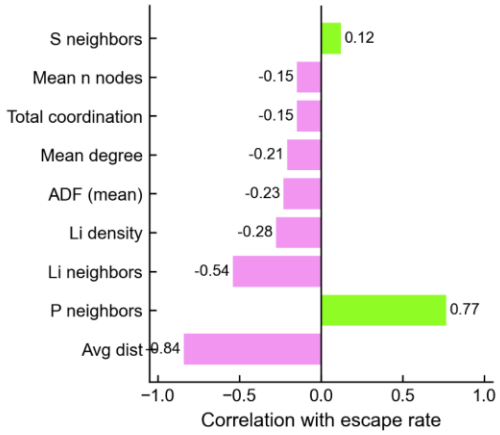
补充 **图 1** LPSCl/Li 中每种分类状态的五个代表性图 .



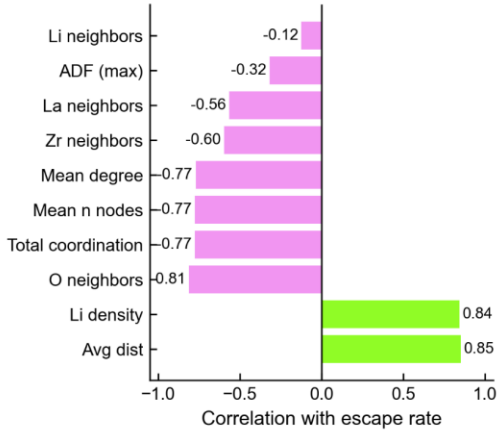
补充 **图 2** LGPS/Li 中每种分类状态的五个代表性图。



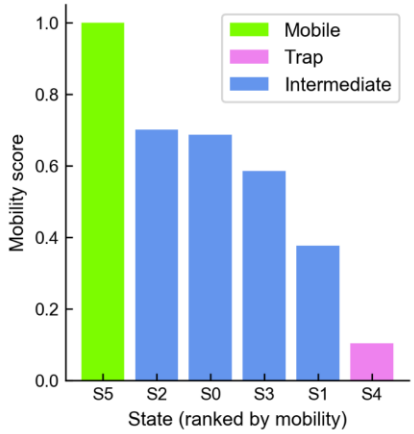
补充 **图 3** LLZO/Li 中每种分类状态的五个代表性图。



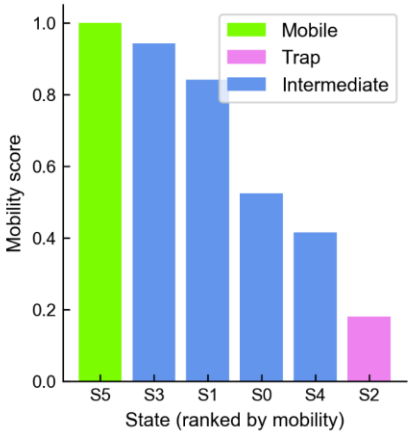
补充材料 **图 4** LGPS/L 中 Li图逃逸率与节点特征的相关性 i.



补充材料 F **图 5** LLZO/Li 中 Li图逃逸率与节点特征的相关性 .



补充图6 LGPS/Li 中 S0–S5 态的迁移率排序。



补充图7 LLZO/Li 中 S0–S5 态的迁移率排序。

补充表 1。训练得到的神经网络势（LPSCl/Li）的均方根误差（均方根误差）。

	能量（meV/atom）	力（meV/Å）
模型-1	0.6	21.4
模型-2	0.6	21.8
模型-3	0.6	21.2
模型-4	0.6	21.5

补充表 2。不同 SEI 体系中通过高斯混合模型进行分类的轮廓系数。

	LPSCl/Li	LGPS/Li	LLZO/Li
轮廓系数	0.2852	0.2974	0.3300

补充说明1

轮廓系数（s）用于衡量锂图的聚类质量。其通过 scikit-learn 软件包[1]计算得出：

$$s = \frac{(b - a)}{\max(a, b)}$$

其中，a 是平均簇内距离，b 是平均最近簇距离。通常，$s > 0.25$表示分类效果合理。

补充参考文献

1 Pedregosa, F. 等 Scikit-learn：Python 中的机器学习。《机器学习研究》 **12**, 2825–2830（2011）。