应用科技研究

2026 年 11 月 第 1 卷第 5 期

基于 DFT/NEB 的固态电解质离子迁移机制研究进展

管寅 [1]，刘冰 [2*]，杜浩然 [1]，杨文娟 [1]，刘真真 [1]，于婷婷 [1]，石鹏程 [1]，王明 [1]，邓华夏 [2]，梁鑫 [1*]

1. 合肥大学 能源材料与化工学院，安徽 合肥；2. 中国科学技术大学 近代力学系，安徽 合肥

摘　要｜随着全固态电池技术的快速发展，准确解析固态电解质中的离子迁移机制，对提升离子输运性能和指导高性能电解质设计具有重要的理论意义与工程价值。本文围绕固态电解质中离子迁移机制的计算研究展开综述，重点介绍了基于密度泛函理论（DFT）的微动弹性带（NEB）方法在离子迁移行为研究中的应用进展。首先，概述了固态电解质中离子迁移的基本过程，对比分析了 BVSE/BVEL、分子动力学及机器学习势等常用方法的计算原理、适用场景及技术优劣。随后，重点剖析了 DFT/NEB 在离子迁移最小能量路径、过渡态结构和迁移能垒计算中的特点，并围绕氧化物、硫化物两类典型固态电解质体系，系统分析晶格位点占据、缺陷、通道连通性、阴离子无序及协同迁移等因素对离子输运的影响。最后，总结了 DFT/NEB 与其他计算方法的互补性及其在多尺度研究中的发展趋势，以期为固态电解质离子迁移机制的精准判定、微观结构靶向调控及材料优化提供理论依据和计算方法参考。

关键词｜全固态电池；固态电解质；离子迁移；密度泛函理论；迁移能垒

Copyright © 2026 by the author(s).
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.
https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/

0 引言

全固态锂电池以不可燃固态电解质替代传统有机液态电解液，在提升电池安全性和拓展高能量密度方面具有重要优势。固态电解质中的离子输运行为受到晶体结构、缺陷状态及局域化学环境等因素影响，目前多数电解质材料仍存在室温离子电导率偏低、电导温度依赖性显著等问题，是制约其规模化实用化的关键瓶颈。离子迁移通常可视为相邻占位之间的跳跃，固态电解质中的离子输运本质上由一系列局域跃迁事件构成。局域迁移能垒表征单步跃迁的难易程度，而宏观离子电导率取决于载流子

作者简介：梁鑫，合肥大学，教授，主要从事室温钠硫电池、锂硫电池等高比能电池体系正极材料的微纳结构设计及应用等方向研究；刘冰，中国科学技术大学，特任副研究员，主要从事智能材料，特别是激励响应型智能材料的研发、机理研究和应用等方向研究。

文章引用：管寅, 刘冰, 杜浩然, 杨文娟, 刘真真, 于婷婷, 石鹏程, 王明, 邓华夏, 梁鑫. 基于 DFT/NEB 的固态电解质离子迁移机制研究进展[J]. 应用科技研究, 2026, 1（5）: 203-210.
https://doi.org/10.68070/jd8qj867

浓度、跃迁相关性及迁移网络连通性等因素[1]。因此，确定迁移位点、识别迁移通道并定量获得迁移能垒，是揭示离子输运机制的重要基础和核心前提。

近年来，得益于计算机科学技术的高速发展，固态电解质离子迁移机制的理论研究体系日趋完善，形成了多种计算表征方法。主要包括基于键价和结构拓扑的快速迁移通道分析[2-3]、密度泛函理论与过渡态搜索[4-5]、第一性原理分子动力学（Ab Initio Molecular Dynamics，AIMD）[6-8]以及近年来发展的机器学习势[9-11]等。不同方法在计算精度、路径预设、温度效应以及时空计算尺度方面各有优劣，因此其所表征的离子迁移信息并不完全统一。在此基础上，针对离子迁移路径、过渡态构型以及局域迁移能垒的精确解析，基于密度泛函理论的高精度计算方法仍具备不可替代的核心优势。

密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）可通过计算体系总能量，比较不同晶格位点占据、缺陷状态及局部结构构型之间的能量差异；微动弹性带（Nudged Elastic Band，NEB）和爬升图像微动弹性带（Climbing-Image Nudged Elastic Band，CI-NEB）则用于搜索给定初态与终态之间的最低能量路径（Minimum-Energy Path，MEP）和鞍点。二者结合能够将候选跃迁事件转化为可定量比较的路径能量剖面，但计算结果会受到初末态选择、缺陷构型、超胞尺寸、交换关联泛函、镜像数量及收敛标准等因素影响[3]。相较于侧重候选通道快速识别或有限温度扩散统计的方法，DFT/NEB 能够针对特定迁移事件直接给出最小能量路径、鞍点构型及局域迁移能垒，因此在揭示“局域结构—迁移路径—迁移能垒”之间的构效关系上具有独特优势。

围绕上述计算方法，国内外学者围绕第一性原理计算、分子动力学模拟、高通量和人工智能开展了多尺度融合研究。现有研究系统梳理了第一性原理计算、分子动力学、多物理场模拟以及人工智能辅助方法在固态电解质研究中的应用，证实了多尺度计算体系在解析离子迁移机制中的关键作用[12]；同时，相关工作也从计算方法角度总结了高通量筛选、机器学习和多尺度模拟在固态电解质设计中的应用场景，为复杂体系中的离子输运行为预测提供了新的研究思路[13]。此外，学者对人工智能辅助的固态电解质设计进行了系统讨论，推动了数据驱动方法与传统计算方法的结合[14]。上述工作构建了较为完整的计算方法全景，为理解离子输运和开展材料筛选提供了重要基础。相比之下，围绕 DFT/NEB 如何从局域迁移路径和过渡态出发，进一步关联局域能垒与长程迁移网络的系统讨论仍相对有限。因此，本文以 DFT/NEB 为核心，系统阐述其理论基础、计算流程以及在氧化物和硫化物固态电解质中的应用进展，重点介绍其对离子迁移路径和能垒的调控机制。

本文主要基于 Web of Science Core Collection 数据库开展文献检索，重点关注 2023—2025 年发表的相关研究，并适当追溯 2010 年以来具有代表性的基础经典文献。检索关键词包括“solid-state electrolyte”、“ion migration”、“density functional theory”、“nudged elastic band”等，并通过关键词组合检索的方式进一步筛选与固态电解质离子迁移机制高度相关的文献。文献纳入以离子迁移路径、过渡态、迁移能垒及相关计算方法为主要研究内容的 SCI/SCIE 期刊论文为主，优先遴选具有代表性的原创研究和高水平综述。考虑到氧化物和硫化物固态电解质具有较高的研究代表性，且针对该体系的 DFT/NEB 计算研究较为丰富，本文重点围绕这两类材料展开讨论。

1 固态电解质离子迁移机制的计算方法概述

固态电解质中的离子输运过程涉及迁移位点识别、局域跃迁行为以及长程扩散网络构建等多个尺度。由于不同计算方法所描述的物理过程和时间空间尺度存在差异，因此目前已发展出多种离子迁移机制研究方法。表 1 系统总结了当前主要的计算研究方法，并对其适用场景进行了归纳。因此，结合具体研究目标合理选取计算方法，是实现固态电解质离子迁移机制精准解析的重要前提。

表 1 固态电解质离子迁移机制主要计算方法对比

Table 1. Comparison of major computational methods for investigating ion migration mechanisms in solid-state electrolytes

方法	主要输出	优势	局限性	适用问题
BVSE/BVEL 及拓扑分析	候选迁移位点、扩散通道、能量景观	计算效率高，可快速筛选潜在迁移路径[2,9]	依赖经验参数，难以充分考虑结构弛豫及局域化学环境变化[2,9]	迁移通道初步预测[2,9]
DFT 静态计算	稳定结构、缺陷形成能、构型能量	原子尺度精度，可描述局域结构与电子环境[4,12]	无法直接获得离子迁移路径和过渡态[4,12]	结构稳定性和缺陷分析[4,12,14]

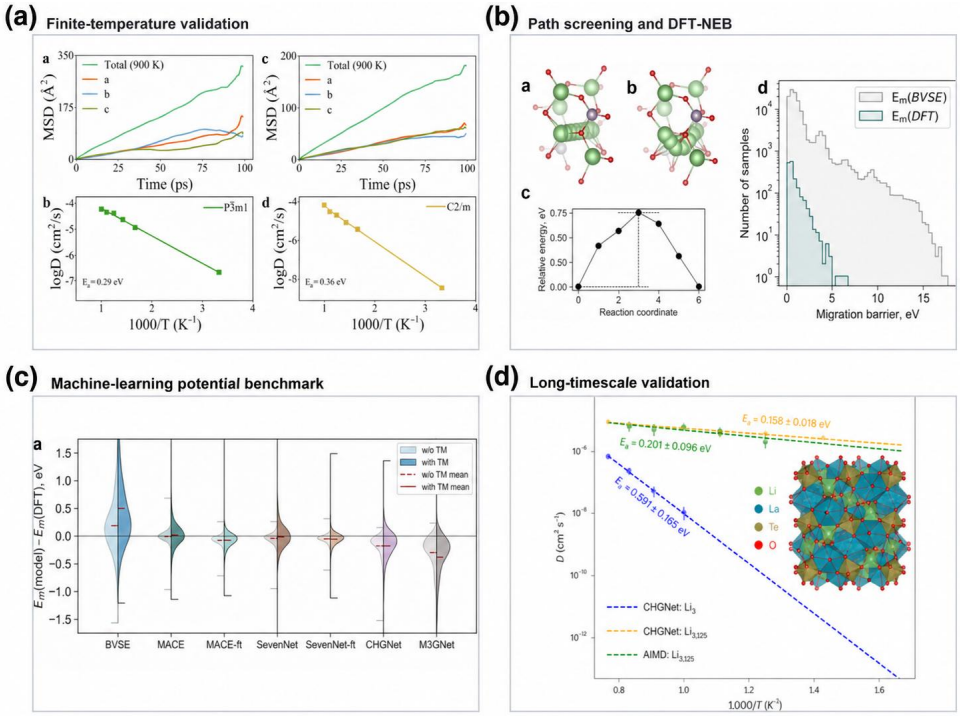
续表 1 固态电解质离子迁移机制主要计算方法对比

Table 1（continue）. Comparison of major computational methods for investigating ion migration mechanisms in solid-state electrolytes

方法	主要输出	优势	局限性	适用问题
DFT/NEB（CI-NEB）	最小能量路径、鞍点构型、迁移能垒	可直接关联迁移路径、结构因素与能垒[4,15]	需要预设初末态，计算成本较高[4,9,15]	局域迁移机制解析[4,9,15]
AIMD	离子轨迹、MSD、扩散系数	可描述有限温度动态行为，无需预设路径[6,15]	时间尺度有限，高能垒跳跃采样不足[6,15]	长程扩散和协同迁移[15]
MLIP/MLMD	大规模轨迹、动力学行为	可扩展时间和空间尺度[9,12-13]	依赖训练数据质量，过渡态描述能力有限[9-10,12-13]	高通量和复杂体系模拟[9,12-13]

由表 1 可见，不同计算方法在离子迁移机制研究中具有不同侧重点。BVSE/BVEL 等方法能够以较低计算成本预测潜在迁移通道，但其结果主要用于路径筛选，通常需要进一步通过第一性原理方法验证[2]。AIMD 能够直接复现有限温度条件下的离子扩散行为，然而受限于模拟时间尺度，该方法较难捕获发生概率较低的低频离子跃迁过程[6]。机器学习原子间势及其分子动力学方法（Machine-Learning Interatomic Potential/Machine-Learning Molecular Dynamics，MLIP/MLMD）虽然能够拓展模拟尺度，但其可靠性依赖训练数据对相关结构和过渡态区域的覆盖[9-10]。相比之下，对于需要明确解析离子迁移路径、过渡态构型及局域迁移能垒的问题，DFT/NEB 方法具有较为直接的机制解析优势。

在有限温度研究方面，Hussain 等以氧氯化物 $Li_{2.5}ZrCl_{5.5}O_{0.5}$ 为研究对象，利用 AIMD 比较三方相与单斜相中的 Li^+ 扩散行为，得到 Li^+ 扩散活化能分别为 0.29 eV 和 0.36 eV，证实相结构差异能够改变长程扩散过程[6]。在迁移路径研究层面，Dembitskiy 等将 BVSE-NEB 输出的候选路径与 DFT-NEB 复核数据结合，构建大规模迁移轨迹和能垒数据集，并比较不同机器学习模型和通用机器学习势。结果表明，未经过微调的模型会对 DFT 迁移能垒产生系统性高估或低估，即便经过模型微调，计算精度得到改善，仍需要以 DFT-NEB 计算结果作为标定参照[9]。在尺度拓展层面，Deng 等利用 CHGNet 开展长时间尺度分子动力学模拟，复现了石榴石体系中少量锂填充引起的扩散系数突增，模拟得到的活化能与 AIMD、DFT 计算结果吻合良好[10]。上述研究表明，快速路径筛选、DFT/NEB 复核和有限温度动力学验证存在分层互补关系，辅助方法能够提高搜索和采样效率，而 DFT/NEB 仍是局域路径与鞍点能量的重要精度基准（图 1）。



https://doi.org/10.68070/jd8qj867

图 1 辅助计算方法在离子迁移研究中的分层作用：（a）氧氯化物不同晶相的 AIMD 均方位移与 Arrhenius 关系[6]；（b）BVSE-NEB 候选路径、能量剖面及 BVSE/DFT-NEB 迁移能垒分布对比[9]；（c）通用机器学习势相对于 DFT-NEB 的迁移能垒预测误差[9]；（d）CHGNet-MD 与 AIMD 对石榴石中 Li 扩散的对比[10]。依据 CC BY 4.0 许可使用，并进行了组合及标注调整。内部的小写字母为原文子图标识

Figure 1 Hierarchical roles of auxiliary computational methods in ion-migration studies: (a) AIMD mean-squared displacement and Arrhenius behavior for different oxyhalide phases[6]; (b) BVSE-NEB candidate pathways, energy profile, and comparison of BVSE- and DFT-NEB migration-barrier distributions[9]; (c) migration-barrier prediction errors of universal machine-learning interatomic potentials relative to DFT-NEB[9]; and(d) comparison of CHGNet-MD and AIMD for Li diffusion in a garnet conductor[10]. Adapted under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0), with panels combined and labels adjusted. The lowercase letters denote the subfigure labels of the original figure.

2 DFT/NEB 方法基础及其机制解析能力

2.1 DFT/NEB计算原理

密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）通过求解电子密度相关的基态能量，实现对材料结构、电子性质以及原子间相互作用的定量表征。在固态电解质离子迁移研究中，DFT 主要用于结构优化、稳定占位分析、缺陷形成能计算以及不同迁移构型能量对比，为后续迁移路径搜索提供可靠的势能面基础。然而，传统 DFT 静态计算通常只能比较初态和终态构型的相对稳定性，无法直接描述离子迁移过程的连续变化，也难以确定其中的最高能量状态。因此，仅依靠静态 DFT 难以完整揭示离子迁移路径及动力学限制因素，需要进一步结合过渡态搜索方法。

为了获得离子迁移过程中的能量变化，可采用微动弹性带方法（Nudged Elastic Band, NEB）。该方法通过在迁移初态和末态之间插入一系列中间镜像构型，通过路径优化获得最小能量路径。路径之上的最高能量构型对应迁移过渡态，其与初态之间的能量差定义为迁移能垒。为进一步提升过渡态的求解精度，使其更加准确收敛至鞍点，使用爬升图像微动弹性带方法（Climbing-Image Nudged Elastic Band, CI-NEB）。

2.2迁移能垒和NEB与离子迁移机制的关系

对于热激活跃迁过程，离子迁移速率与迁移能垒满足 Arrhenius 关系：

$$\Gamma = \nu_0 \exp\left(-E_m/k_B T\right)$$

式中：Γ为离子跃迁速率（s^{-1}）；ν_0 为尝试频率（s^{-1}）；E_m 为迁移能垒（eV）；kB 为玻尔兹曼常数（$eV \cdot K^{-1}$）；T 为绝对温度（K）。

因此，迁移能垒能够表征离子完成特定局域跃迁所需克服的能量障碍，是评价迁移路径可行性的重要参数[15]。然而，DFT/NEB 获得的是给定初末态之间的局域势垒，不能与有限温度下由扩散行为得到的活化能或实验测得的宏观离子电导率直接等同[16]。固态电解质中 Li^+ 实际输运过程还受到载流子浓度、缺陷分布、迁移路径连通性以及离子协同运动等因素影响。因此，DFT/NEB 更适用于揭示“结构因素如何影响迁移路径和局域能垒”，而非单独预测宏观输运性能。

通过最小能量路径和迁移能垒分析，DFT/NEB 能够从原子尺度解析固态电解质中的离子迁移机制，包括迁移位点选择、扩散通道构建、局域配位环境变化、缺陷调控作用以及多路径竞争和协同迁移行为。相比于仅提供扩散统计信息的动力学模拟方法，DFT/NEB 能够直接建立晶体结构特征与迁移行为之间的联系，因此成为研究固态电解质离子输运机制的重要研究手段。

3 DFT/NEB 在典型固态电解质离子迁移机制研究中的应用进展

如图 2 所示，不同类型固态电解质具有不同的 Li^+ 迁移网络和局域结构环境，DFT/NEB 通过计算迁移路径和能垒揭示其微观输运机制。

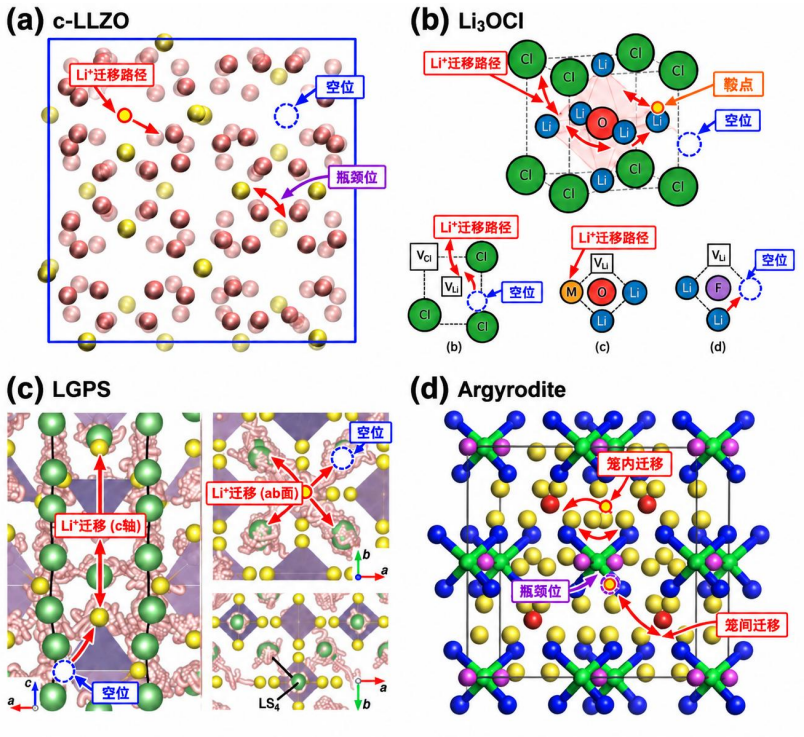


图 2 代表性固态电解质中的 Li^+ 迁移路径及局域结构环境：（a）立方 LLZO 中的部分占位[17]；（b）Li_3OCl 结构及缺陷对[18]；（c）LGPS 的 c 轴与 ab 面扩散网络[7]；（d）硫银锗矿型 Li_6PS_5X 骨架[8]。依据 CC BY 4.0 许可使用，并进行了组合及标注调整。（b）内部的小写字母为原文子图标识。

Figure 2 Structural environments for ion migration in representative solid-state electrolytes: (a) partial site occupancy in cubic LLZO[17]; (b) Li_3OCl structure and defect pairs[18]; (c) c-axis and ab-plane diffusion networks in LGPS[7]; and (d) the argyrodite Li_6PS_5X framework. Sources: Ref [8]. Adapted under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0), with panels combined and labels adjusted. Lowercase letters inside panel (b) are subpanel identifiers retained from the source figure.

3.1氧化物固态电解质中的离子迁移机制解析

在氧化物固态电解质中，DFT/NEB 方法最早被用于解析晶体结构特征与离子迁移路径之间的关系。以石榴石型 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$（LLZO）为例，研究者结合 NEB、AIMD 及第一性原理分析，对比研究了立方相和四方相中的 Li^+ 迁移行为。结果表明，立方相中锂位点部分占据和空位分布促进了不同迁移位点之间的连接，而四方相中有序化占位限制了可利用迁移路径。因此，LLZO 体系说明离子迁移能力不仅取决于单一迁移能垒，还受到位点占据状态和迁移网络连通性的共同影响[17]。

除晶体结构外，缺陷状态也是影响离子迁移的重要因素。Li_3OCl 体系的研究进一步表明，DFT/CI-NEB 能够用于验证候选迁移路径并分析空位浓度和缺陷环境对迁移行为的影响。该类研究将拓扑分析与 DFT-NEB 计算相结合，确定了 Li^+ 迁移路径，并指出局域缺陷可能改变迁移通道的稳定性；后续缺陷模拟结果表明，空位虽然能够提供迁移载流子，但缺陷的束缚效应同样会削弱离子的有效迁移能力[3,18]。

3.2硫化物固态电解质中的复杂迁移网络解析

在硫化物固态电解质中，由于其具有较软的阴离子骨架和丰富的局域结构变化，离子迁移往往涉及多个竞争路径。Ueno 等针对β-Li_3PS_4 的研究表明，单纯依靠经验判断确定离子迁移方向极易遗漏关键输运通道，该研究利用势能面搜索方法获得候选迁移路径，并进一步通过 DFT-NEB 计算不同方向的迁移能垒，揭示了材料中各向异性的离子迁移行为[5]。

对于迁移网络更为复杂的硫化物固态电解质，DFT/NEB 进一步用于解析多通道和协同迁移机制。$Li_{10}GeP_2S_{12}$（LGPS）体系中的研究发现，Li^+ 迁移并非局限于单一方向，而是由不同晶向的迁移路径共同构成三维扩散网络。其中，c 轴方向快速迁移通道以及 ab 面相关迁移过程共同决定整体输运行为。同时相关研究证实，离子协同跳跃与 kick-off 机制能够有效降低迁移能垒，为离子高效输运提供关键支撑[7,11]。

针对结构高度无序的硫银锗矿（argyrodite）型硫化物电解质，DFT/NEB 进一步揭示了局域快速运动与长程离子输运之间的关系。在 Li_6PS_5Cl 体系

https://doi.org/10.68070/jd8qj867

中，Li^+ 可在围绕阴离子位点形成的局域扩散笼内进行快速跃迁，而相邻扩散笼之间的笼间跃迁是实现长程 Li^+ 输运的重要环节。结合 DFT-NEB、AIMD 及实验表征结果可知，局域低能垒路径并不必然对应较高的宏观离子电导率，迁移网络连通性和阴离子位点无序同样会对长程 Li^+ 离子输运产生重要影响[8,16]。

3.3不同固态电解质中的迁移机制共性规律

通过上述氧化物和硫化物固态电解质中的 DFT/NEB 研究结果可以看出，尽管各材料体系的晶体结构与化学环境存在显著差异，但离子迁移行为均受到迁移位点、缺陷构型、输运通道连通性以及局域结构演化等因素的共同影响。DFT/NEB 不仅能够提供单一迁移事件的能垒信息，还能够揭示结构因素对迁移路径和输运行为的内在调控机制（表 2）。

表 2 典型固态电解质中 DFT/NEB 揭示的迁移机制及结构调控因素

Table 2 DFT/NEB evidence, migration mechanisms, and design variables for representative solid-state electrolytes

体系	DFT/NEB 揭示机制	关键影响因素
LLZO [17]	位点占据和迁移网络	相态、空位
Li_3OCl [3,18]	缺陷调控	空位束缚
β-Li_3PS_4 [5]	多路径竞争	迁移通道连通性
LGPS [7,11]	协同迁移	三维网络
Li_6PS_5Cl [8,16]	笼间迁移	阴离子无序

综合现有研究可知，迁移能垒是判断特定路径上 Li^+ 跃迁难易的关键指标，但无法直接反映宏观离子输运性能。LLZO、LGPS 和 Li_6PS_5Cl 等体系表明，长程离子扩散还取决于迁移位点占据、空位分布及路径连通性。缺陷与结构无序既可能增加可迁移位点、打开低能垒通道，也可能因局域畸变或缺陷聚集造成离子束缚。因此，离子迁移研究需要从单一跃迁能垒的比较，转向对多路径竞争、协同迁移和长程扩散网络的整体分析。

同时，不同文献报道的 DFT/NEB 迁移能垒也不宜脱离具体计算条件直接开展简单横向比较。迁移能垒的计算结果除受材料本征晶体结构调控外，还会受到迁移初态-终态的选取方式、缺陷构型、超胞模型尺寸、交换关联泛函、镜像效应以及结构弛豫完备性等多重因素的干扰。对于存在位点无序、多路径竞争或多离子协同迁移的体系，不同局域构型可能对应不同的迁移路径和能量演化曲线，因此，单一构型或单条 NEB 路径所得的最低迁移能垒通常只能反映特定局域环境下的跃迁特征。相比之下，通过比较多种候选路径、不同缺陷构型或不同相结构，并进一步结合 AIMD、MLMD 以及实验电导率、核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）等结果进行交叉验证，可提高迁移机制判断的可靠性。由此，对固态电解质离子迁移机制的评价应综合考虑迁移能垒、路径覆盖程度、构型代表性、动力学行为及实验验证结果，不宜仅依靠最低迁移能垒进行判定。

4 总结与展望

DFT/NEB 方法在固态电解质离子迁移研究中的应用已逐步成熟，是关联材料局域微观结构与宏观离子输运行为的核心理论手段。该方法不仅被系统应用于 LLZO、Li_3OCl、LGPS 和 Li_6PS_5X 等氧化物与硫化物固态电解质，用于确定最小能量路径、过渡态构型和局域迁移能垒，还进一步拓展至位点占据、空位分布、通道连通性、阴离子无序及多离子协同迁移等问题，为解析不同结构因素对有效迁移网络的影响提供了微观依据。

然而，固态电解质中的离子迁移具有明显的路径依赖性和尺度效应，DFT/NEB 的应用仍存在诸多局限与待解决问题。NEB 计算通常需要预先设定迁移初态和终态；在迁移位点复杂、候选路径较多或存在多路径竞争的体系中，路径选择可能影响最终得到的迁移机制。同时，单一迁移能垒反映的是给定局域环境中的跃迁阻力，不能直接等同于有限温度下的扩散系数、宏观活化能和离子电导率。对于高度无序结构、晶界和固-固界面等复杂体系，多离子协同运动与动态结构演化又进一步增加了迁移路径识别的难度。与此同时，高精度 DFT/CI-NEB 计算受到模型尺寸和计算成本的限制，而计算成本较低的路径筛选方法在复杂局域环境及过渡态区域的精度上仍需进一步验证。综上，现阶段研究亟需统筹解决路径搜索完整性、能垒计算精度与长程输运尺度匹配性之间的衔接难题。

为突破上述技术瓶颈，需要将路径搜索、高精度 DFT/CI-NEB 计算与有限温度动力学验证相结合，

建立“结构分析—候选路径预筛—能垒复核—迁移网络构建—动力学与实验验证”的分层研究流程。BVSE/BVEL 可用于识别潜在迁移通道并缩小候选路径范围, DFT/CI-NEB 用于确定关键路径及鞍点能量，AIMD 和长时间尺度动力学模拟则用于检验局域跃迁能否形成连续长程扩散网络，实现从微观单步跃迁到宏观输运性能的完整表征。不同计算与实验方法之间的交叉验证，能够建立局域离子迁移能垒与宏观长程输运行为之间的关联，为解析复杂离子迁移网络提供更为可靠的依据。

致谢

感谢以下项目对该工作的资金支持：国家自然科学基金（批准号: 52302085、22608108、22409049、12302250、12372187），中国博士后科学基金（批准号：2023M733388），中央高校基本科研业务费专项资金（批准号：WK2090000075、WK2480000010), 安徽省科技创新攻坚计划项目(批准号：202423h08050005），安徽省高校科学研究重点项目（批准号：2024AH051531、2025AHGXZK40345、2023AH052202、2024AH051529），安徽省高校协同创新项目（批准号：GXXT-2023-024），安徽省学科（专业）带头人培育项目（批准号：DTR2023043），合肥大学人才科研基金项目（批准号：24RC39、25RC18、23RC29）。

参考文献

[1] Bachman J C, Muy S, Grimaud A, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(1): 140-162.

[2] Adams S, Rao R P. High power lithium ion battery materials by computational design[J]. Physica Status Solidi (a), 2011, 208(8): 1746-1753.

[3] Golov A, Carrasco J. Enhancing first-principles simulations of complex solid-state ion conductors using topological analysis of procrystal electron density[J]. npj Computational Materials, 2022, 8(1): 187.

[4] Sotoudeh M, Baumgart S, Dillenz M, et al. Ion mobility in crystalline battery materials[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(4): 2302550.

[5] Ueno K, Ichikawa K, Sato K, et al. Robust and efficient calculation of activation energy by automated path search and density functional theory[J]. Physical Review Materials, 2021, 5(3): 033801.

[6] Hussain F, Zhu J, Zhao Y, et al. Exploring superionic conduction in lithium oxyhalide solid electrolytes considering composition and structural factors[J]. npj Computational Materials, 2024, 10(1): 148.

[7] Mo Y, Ong S P, Ceder G. First-principles study of the $Li_{10}GeP_2S_{12}$ lithium superionic conductor material[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(1): 15-17.

[8] De Klerk N J J, Rosłoń I, Wagemaker M. Diffusion mechanism of Li argyrodite solid electrolytes for Li-ion batteries and prediction of optimized halogen doping: the effect of Li vacancies, halogens, and halogen disorder[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(21): 7955-7963.

[9] Dembitskiy A D, Humonen I S, Eremin R A, et al. Benchmarking machine learning models for predicting lithium ion migration[J]. npj Computational Materials, 2025, 11(1): 131.

[10] Deng B, Zhong P, Jun K, et al. CHGNet as a pretrained universal neural network potential for charge-informed atomistic modelling[J]. Nature Machine Intelligence, 2023, 5(9): 1031-1041.

[11] 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[J]. npj Computational Materials, 2025, 11(1): 266.

[12] Zheng Z Y, Zhou J, Zhu Y S. Computational approach inspired advancements of solid-state electrolytes for lithium secondary batteries: from first-principles to machine learning[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(6): 3134-3166.

[13] Wu M W, Wei Z, Zhao Y, et al. Recent applications of theoretical calculations and artificial intelligence in solid-state electrolyte research: a review[J]. Nanomaterials, 2025, 15(3): 225.

[14] Hao X Q, Zhu T J, Li Y Q, et al. Advancements in the study of ion migration and mechanical properties in solid-state electrolytes through first-principles calculations[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 128: 117236.

[15] Lin A M, Shi J, Wei S H, et al. Comparative study of nudged elastic band and molecular dynamics methods for diffusion kinetics in solid-state

electrolytes[J]. Chinese Physics B, 2024, 33(8): 086601.
[16] Payne B T, Juelsholt M, Pérez-Osorio M A, et al. How multi-length scale disorder shapes ion transport in lithium argyrodites[J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(19): 8876-8888.
[17] Meier K, Laino T, Curioni A. Solid-state electrolytes: revealing the mechanisms of Li-ion conduction in tetragonal and cubic LLZO by first-principles calculations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(13): 6668-6679.
[18] Clarke M J, Dawson J A, Mays T J, et al. Atomistic insights into the effects of doping and vacancy clustering on Li-ion conduction in the Li_3OCl antiperovskite solid electrolyte[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(5): 5094-5100.

Research Progress on Ion Migration Mechanisms in Solid-State Electrolytes via DFT/NEB Analysis

Yin Guan[1], Liu Bing[2*], Du Haoran[1], Yang Wenjuan[1], Liu Zhenzhen[1], Yu Tingting[1], Shi Pengcheng[1], Wang Ming[1], Deng Huaxia[2], Liang Xin[1*]

1. School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Hefei University, Hefei Anhui; 2. Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei Anhui

Abstract: With the rapid development of all-solid-state batteries, accurate elucidation of ion migration mechanisms in solid-state electrolytes is of great theoretical and engineering significance for improving ionic transport performance and guiding the design of high-performance electrolytes. This review focuses on computational studies of ion migration mechanisms in solid-state electrolytes, with particular emphasis on the application of Density Functional Theory (DFT)-based Nudged Elastic Band (NEB) methods to the investigation of ion migration behavior. First, the fundamental processes of ion migration in solid-state electrolytes are outlined, and the computational principles, applicable scenarios, advantages, and limitations of commonly used methods, including BVSE/BVEL, molecular dynamics, and machine-learning potentials, are comparatively analyzed. Subsequently, the characteristics of DFT/NEB in determining minimum-energy paths, transition-state structures, and migration barriers are discussed in detail. Representative oxide and sulfide solid electrolytes are further examined to systematically analyze the effects of lattice-site occupancy, defects, pathway connectivity, anion disorder, and cooperative migration on ionic transport. Finally, the complementarity between DFT/NEB and other computational methods, as well as their development trends in multiscale studies, is summarized. This review aims to provide theoretical insights and computational guidance for the accurate identification of ion migration mechanisms, targeted regulation of microscopic structures, and rational optimization of solid-state electrolyte materials.

Keywords: all-solid-state batteries; solid-state electrolytes; ion migration; density functional theory; migration barrier