

基于深度学习势函数的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体扩散动力学性质的分子动力学模拟*

刘浩良 何骅轩 曾超 吴锴 成永红 肖冰†

(西安交通大学电气工程学院, 电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049)

(2025 年 6 月 23 日收到; 2025 年 8 月 13 日收到修改稿)

$[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体是一种在铝离子电池中具有突出应用前景的电解液. 由于该离子液体中存在的可迁移离子种类多样 (Al^{3+} , AlCl_3 , $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$), 而且迁移离子类型之间存在实验研究尚未完全明晰的转换反应过程, 这导致其离子迁移机制复杂且离子扩散动力学过程缓慢, 难以通过常规的基于第一性原理分子动力学的方法实现具有显著统计意义的扩散动力学过程模拟. 本文建立了不同浓度的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体原子尺度结构模型, 并基于第一性原理分子动力学模拟和主动学习方法构建了训练集和测试集, 实现了高精度的深度学习神经网络原子间势函数的拟合, 其拟合能量和原子受力误差分别为 5×10^{-4} eV/atom 和 5×10^{-2} eV/Å. 进一步通过比较深度学习势与第一性原理分子动力学模拟计算得到的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体径向分布函数和振动谱密度函数, 佐证了机器学习势进行分子动力学计算的可靠性. 最后, 基于深度学习势函数的分子动力学开展了针对包含上万原子体系不同浓度比例的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体纳秒级别的扩散动力学性质的研究, 预测显示 300 K 下该系列离子液体中 Al^{3+} 扩散系数基本保持在 4×10^{-7} cm²/s. 基于深度学习势分子动力学轨迹明确了 Al^{3+} 的两种主要扩散机制: 其一为 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 在不同溶剂壳层结构的迁移机制; 其二为 AlCl_3 分子通过电解液中 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 与 $[\text{AlCl}_4]^-$ 之间传递 AlCl_3 互相转换实现长程运输的过程. 本文对 Al 离子电池离子液体电解液的 Al^{3+} 传输机理进行了更加深入的阐释, 并进一步推动了机器学习势在模拟具有复杂分子结构和扩散动力学反应机制的电解液领域应用.

关键词: 离子液体, 机器学习力场, 分子动力学, 铝离子电池**PACS:** 82.45.Gj, 87.10.Tf, 34.20.-b**DOI:** 10.7498/aps.74.20250818**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250818

1 引言

锂在地壳中的储量低制约了锂离子电池的进一步发展, 具有更高的丰度、更多价电子的金属离子如镁离子电池^[1]、钙离子电池^[2]、铝离子电池^[3]等成为新的研究热点. 其中铝作为地壳中丰度最高的金属元素, 同时也携带有 3 个价电子, 有成为下一代离子电池的巨大潜力^[4]. 目前, 铝离子电池电解液主要分为水系^[5]和有机^[6]两大类. 水系铝离

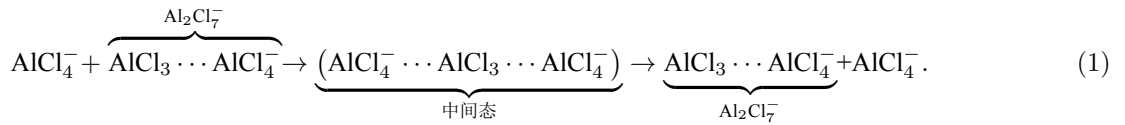
子电池主要以水为溶剂, $\text{Al}(\text{OTF})_3$ 为溶质^[7]. 有机电解液则以氯化 1-乙基-3-甲基咪唑与三氯化铝构成的离子液体 ($[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体) 为主^[8], 包含有其改性的电解液如 $[\text{BMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ ^[9]、 $[\text{DMPI}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ ^[10]、尿素 + AlCl_3 ^[11] 等. 相比水系, 有机电解液具有更宽的电化学反应活性窗口^[6,12], 有利于提高电池电压从而提高储能密度. 其中, 基于 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体的铝离子电池, 结合不同的正极材料已表现出了高容量与高循环的储能特性: Gao 等^[13]以活性炭布与硫构成

* 国家自然科学基金 (批准号: 51807146)、中央高校基本科研业务费 (批准号: xtr052024009)、西安交通大学青年拔尖人才计划 (批准号: DQ1J009) 和中央高校基本科研业务费-西安交通大学 (批准号: xzy022023092) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bingxiao84@mail.xjtu.edu.cn

正极的铝硫电池实现了 1320 mAh/g 的极高容量; Lei 等^[14] 使用 VSe₂ 作为正极, 首轮循环容量高达 650 mAh/g; Huo 等^[15] 报道了基于 F-Ti₃C₂T_x@Ag 复合正极材料的铝离子电池具有优异循环性能, 首轮循环容量为 243 mAh/g, 且 2000 轮循环后仍保持在 150 mAh/g.

对于典型的 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 离子液体, 研究表明 [EMIm]⁺Cl⁻:AlCl₃ = 1:1—1:2 成分在室温下均为液态, 其中 Al³⁺ 主要以 [AlCl₄]⁻ 及 [Al₂Cl₇]⁻ 的形式存在. 随着 AlCl₃ 比例从 1.0 提高至 2.0, Al³⁺ 的存在形式也将从 [AlCl₄]⁻ 转换为 [Al₂Cl₇]⁻^[16]. 对于 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 离子液体内部离子运输、电极储能等机理, 国内外学者已经开展了相关研究.



在理论计算方面, Manna 等^[6] 通过第一性原理从前线分子轨道与电极的费米能级出发, 得到了 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 等多种离子液体对不同电极的电化学窗口, 对不同离子液体作为电解液的应用提供了有效的指导. Liu 等^[18] 使用第一性原理分子动力学计算的方法, 研究了 Mo₂TiC₂ MXene 与 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 离子液体接触时的化学反应, 得到了 [AlCl₄]⁻ 吸附与 [Al₂Cl₇]⁻ 的分解历程, 验证了实验研究中提出的储能机制^[19]. Kosar 等^[20] 使用分子动力学方法研究了 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 离子液体的扩散系数, 发现在 [EMIm]⁺Cl⁻:AlCl₃ = 1:1 时, Al³⁺ 扩散系数为 1.3×10⁻¹² m²/s, 并提出甲苯、二氯甲烷等有机溶剂的添加可以大幅度提高 Al³⁺ 扩散系数.

针对 (1) 式所推测的 Al³⁺ 在 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 离子液体中的扩散动力学机制, 当前原子尺度分子模拟研究仍存在两个显著问题. 1) 第一性原理研究受算力制约明显, 一般只能模拟数百原子的体系时间尺度在数十皮秒内的动态结构演变过程, 难以有效捕捉离子液体中较为缓慢的离子扩散动力学演变过程. 2) 基于经典力场的分子动力学方法虽然可以针对 10⁴ 以上原子体系开展 ns 级别的结构动力学演化模拟, 但简化的原子间力场模型不能实现对包含多个化学反应过程的扩散动力学模拟. 虽然诸如 Reaxff^[21] 可以用于模拟电解液体系中化学反应过程, 但针对典型的 [EMIm]⁺Cl⁻

实验方面, Elterman 等^[17] 对 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 离子液体的密度、黏度、电导率及电导激活能均进行了测定, 并根据电导激活能结果, 提出了 Al³⁺ 以 AlCl₃ 团簇的形式在两个 [AlCl₄]⁻ 离子之间传递的传导机制假设. 在该传导机制中, [Al₂Cl₇]⁻ 在 [AlCl₄]⁻ 的影响下, 其中 AlCl₃ 会从 [Al₂Cl₇]⁻ 中脱离, 与 [AlCl₄]⁻ 形成新的 [Al₂Cl₇]⁻, 使得整个离子液体内部的 Al³⁺ 均为等价, 并影响离子液体的扩散性能. 基于上述假设建立的 Al³⁺ 扩散动力学机制如 (1) 式所示. 但实验上目前尚无直接测量数据如光谱性质来验证该扩散动力学微观机制, 因此 Al³⁺ 在 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 离子液体中扩散和输运特性仍不明确.

+AlCl₃ 离子液体尚未开发高精度的反应力场模型. 针对 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 离子液体开发兼具计算效率与化学行为描述能力的势, 才能更有效分析铝离子电池电解液内部的离子传输行为, 进一步理解铝离子电池的储能机理.

当前, 随着机器学习模型及算法的飞速发展, 机器学习力场开始在材料科学理论研究中发挥越来越大的作用^[22-24]. 在分子动力学领域, 机器学习力场 (machine learning force field, MLFF) 成为了重要的发展方向^[25]. 通过第一性原理计算得到训练集, 机器学习构造势函数, 可以实现兼具第一性原理精度, 分子动力学尺度的模拟^[26-29]. 尤其在离子电池电解质领域, 机器学习分子动力学已开始在固体电解质中广泛应用^[30,31]. 但在液体电解质领域, 复杂的液体分子间构型限制着液体电解液的机器学习势的构建, 使得机器学习的应用仍存在明显空缺, 具有参考意义的相关工作仍较少^[32]. 本文通过 CP2K^[33] 构建小体系的第一性原理分子动力学模拟训练集, 使用 DeePMD-Kit^[34] 进行主动迭代训练, 将势函数无法良好描述的结构纳入训练, 快速获得了一个 [EMIm]⁺Cl⁻ 与 AlCl₃ 摩尔比从 1:1—1:2 均适用的机器学习势模型. 通过使用该模型进行 10⁴ 原子尺度、ns 级的分子动力学模拟, 对 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 离子液体的动力学行为进行了研究, 从原子尺度深入研究了离子液体中 Al³⁺ 的扩散动力学行为, 揭示了 [Al₂Cl₇]⁻ 与 [AlCl₄]⁻ 之间

AlCl_3 的传递现象, 完善了针对 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ 离子液体的 Al^{3+} 输运微观机制的认识.

2 研究方法

2.1 离子及离子液体结构建模

$[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ 离子液体中, 主要含有三类离子, 分别是 1-乙基-3-甲基咪唑离子 ($[\text{EMIm}]^+$)、四氯化铝离子 ($[\text{AlCl}_4]^-$)、七氯化二铝离子 ($[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$),

其结构如图 1 所示. 其中, 当 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} : \text{AlCl}_3 = 1 : x (x \geq 1)$ 时, $[\text{AlCl}_4]^- : [\text{Al}_2\text{Cl}_7]^- = 2 - x : x - 1$. 初始建模时, 严格遵循该比例, 保证离子液体体系内电荷平衡. Packmol^[35] 用于进行离子液体建模. 在建模时, 晶格常数为 18—19 Å, 体系内含有的原子、离子数目如表 1 所示, 其结构如图 1(b) 所示. 参考实验的密度范围^[17], 设计了高于实验密度, 低于实验密度, 约等于实验离子液体密度三类训练集采样模型. 为了采集到不同温度的状态, 对每一浓

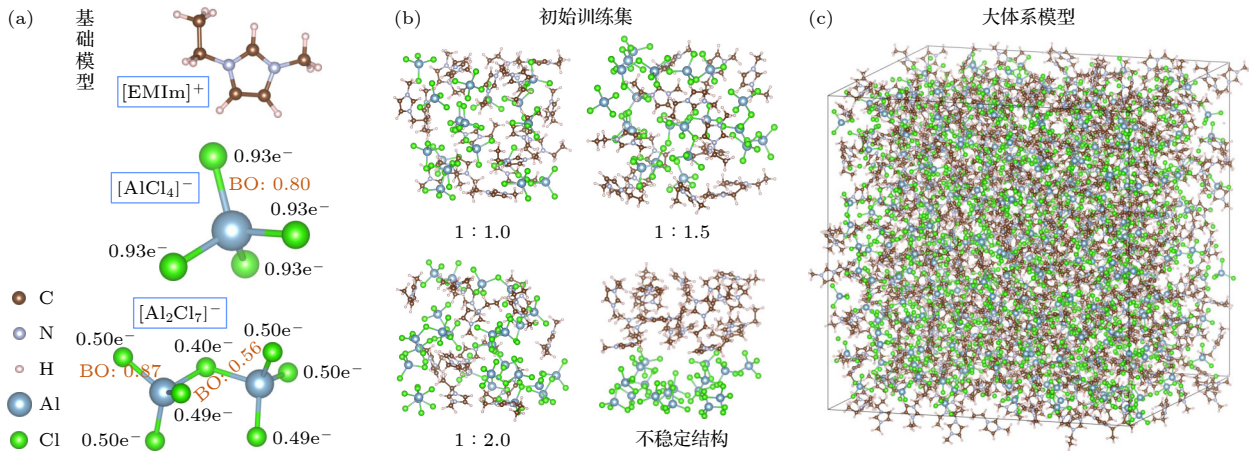


图 1 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ 离子液体分子结构模型 (a) 阴阳离子单元分子结构, 其中给出了 Al—Cl 键键级及每个氯离子所带电荷; (b) 训练集模型; (c) 性质计算采用的分子动力学模型

Fig. 1. Modeling structures of $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ ionic liquid: (a) Basic building blocks of cation and anion where the Al—Cl bond orders and charges on each chloride ion are indicated by numbers; (b) training set models; (c) molecular structures for property calculations using molecular dynamics simulations.

表 1 机器学习势训练集初始设置

Table 1. Atomic configurations and computational parameters for obtaining ML potential training data.

摩尔比	原子数	$[\text{AlCl}_4]^-$ / 个	$[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ / 个	$[\text{EMIm}]^+$ / 个	温度/K	密度/(g·mL ⁻¹)	系综
1.0	408	17	0	17	400	1.09	NPT
					300	1.09	NPT
					300	1.28	NVT
					300	1.44	NVT
1.3	376	11	4	15	400	1.21	NPT
					300	1.21	NPT
					300	1.34	NVT
					300	1.52	NVT
1.5	364	7	7	14	400	1.17	NPT
					300	1.17	NPT
					300	1.36	NVT
					300	1.52	NVT
1.7	376	4	10	14	400	1.27	NPT
					300	1.27	NPT
					300	1.38	NVT
					300	1.55	NVT
2.0	364	0	13	13	400	1.30	NPT
					300	1.30	NPT
					300	1.41	NVT
					300	1.56	NVT

度均开展了 300 K, 400 K 下 NPT 系综的第一性原理分子动力学模拟. 同时, 为了能够采集在大尺度分子动力学中可能发生的局部高压、低压状态, 还进行了高密度与低密度的 NVT 系综第一性原理分子动力学模拟. 其具体训练集设置见表 1.

在进行基于机器学习势函数的分子动力学理化性质计算时, 随机建模生成的离子液体晶胞模型如图 1(c) 所示, 表 2 列出了其原子数、初始晶格大小及阴阳离子数. 在进行机器学习分子动力学计算时, 首先进行 0.5 ns 的 NPT 系综分子动力学计算, 以获得收敛的晶格常数后, 再进行其他理化性质参数的计算.

表 2 基于机器学习势的分子动力学模拟体系结构设置及参数

Table 2. Initial setups and structural parameters for molecular dynamics simulations using machine learning potential.

摩尔比	原子数/个	起始晶格大小/Å	[EMIm] ⁺ /个	[AlCl ₄] ⁻ /个	[Al ₂ Cl ₇] ⁻ /个
1.00	10320	55	430	430	0
1.30	10080	55	400	280	120
1.50	9880	57	380	190	190
1.75	10260	57	380	95	285
2.00	10360	57	370	0	370

2.2 第一性原理分子动力学模拟

本文采用 CP2K 软件包 [33] 开展第一性原理的相关计算. 计算中使用了 PBE 泛函 [36] 描述电子交换关联能. 在所有第一性原理计算中, 均选用了 DZVP-MOLPOT-SR-GTH 基组 [37] 和 GTH 赝势 [38]. 针对范德瓦耳斯相互作用, 计算时使用了带有 BJ 阻尼的 DFT-D3 范德瓦耳斯力校正泛函 [39,40]. 在第一性原理分子动力学 (FPMD) 模拟时, 平面波截断能设置为 40 Ry, 网格截断能设置为 400 Ry, 波函数收敛至 10^{-5} . FPMD 模拟时, 使用的体系包含 300—500 个原子, 具体阴阳离子个数如表 1 所示. 对于生成训练集的 FPMD 模拟, 步长为 1 fs, 模拟总步数 10000 步, 在训练阶段进行机器学习势测试和迭代的 FPMD 模拟, 模拟总步数 1000 步, 步长不变.

2.3 机器学习势拟合

本文深度神经网络机器学习势使用 DeePMD-kit 进行训练, 使用 se_e2_a 描述符. 纳入计算的邻近原子的截断半径设置为 10 Å, 对 C, H, N, Al,

Cl 所考虑的邻近原子个数分别为 118, 44, 204, 31, 94 个原子. 神经网络的嵌入层规模为 [20, 40, 80], 拟合层规模为 [100, 100, 100]. 在训练时, 能量的损失函数从 0.1 升至 2.0, 力的损失函数从 1000 下降至 1. 共计训练 8×10^6 步将总能量及原子受力收敛至 5×10^{-4} eV/atom 和 5×10^{-2} eV/Å. 为了尽可能覆盖所有可能的离子液体分子构型, 使用初次训练获得的机器学习势函数针对训练集离子液体模型运行基于 LAMMPS [41] 软件的分子动力学模拟. 若出现能量、受力预测精度降低、离子液体分子结构出现异常的动力学演化过程, 则筛选误差较大或异常结构模型重新进行 FPMD 计算, 产生新的训

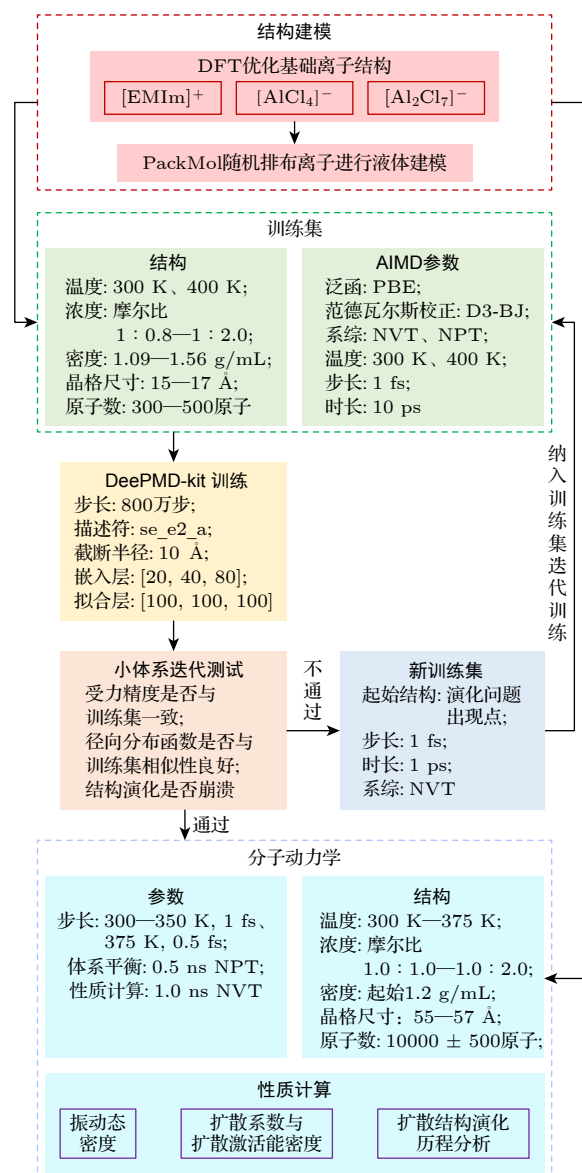


图 2 [EMIm]⁺Cl+AlCl₃ 离子液体深度学习势训练和验证流程

Fig. 2. Workflow of training and validation of deep learning potential for [EMIm]⁺Cl+AlCl₃ ionic liquid.

练集并纳入初始训练集对机器学习势再次进行迭代训练,直到能够采用 LAMMPS 对训练集中离子液体成分实现 ns 时间尺度的分子动力学模拟为止. 本文建立的深度神经网络机器学习势函数训练和验证的总体流程如图 2 所示.

2.4 分子动力学模拟

本文中所有基于机器学习势的分子动力学模拟均采用 LAMMPS 软件包^[41]进行. 模拟 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 离子液体晶胞结构参数见表 2. 在计算离子液体理化性质前,首先使用 NPT 系综进行分子动力学模拟 0.5 ns,充分让体系的密度及原子排布达到热力学平衡状态. 后续使用 NVT 系综进行 1 ns 模拟,以计算 Al³⁺扩散性质及其他结构参数.

3 结果与讨论

3.1 机器学习势函数训练及验证

为了验证机器学习势函数训练精度,本文首先进行势函数预测受力、能量误差的均方误差 (RMSE) 分析. 其次,进行代表性原子对径向分布函数 (RDF) 的预测对比,进一步验证训练获得的深度神经网络势函数用于模拟 [EMIm]⁺Cl⁻+AlCl₃ 离子液体分子动力学结构演化的可靠性.

3.1.1 势函数在能量、受力预测上的均方根误差

对每个离子液体浓度提取 40 帧 FPMD 计算结果作为验证集,并绘制了能量与受力的误差图,如图 3 所示. 可以看出,机器学习势函数预测的能

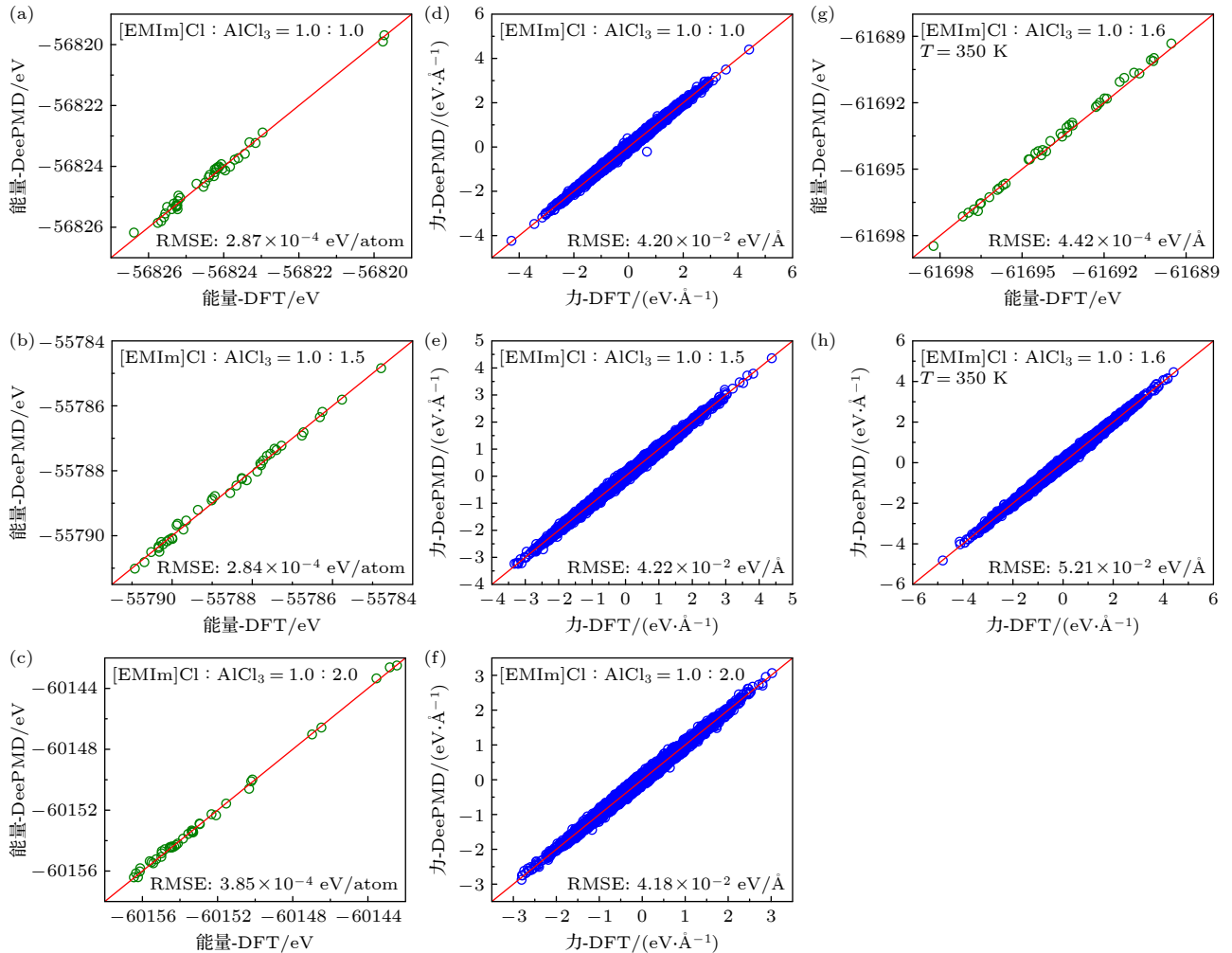


图 3 不同 [EMIm]⁺Cl⁻:AlCl₃ 比例时,机器学习势对能量与力精度 RMSE 的测试结果,总能量 (a) 1:1.0; (b) 1:1.5; (c) 1:2.0; (g) 1:1.6, $T = 350$ K; 原子受力 (d) 1:1.0; (e) 1:1.5; (f) 1:2.0; (h) 1:1.6, $T = 350$ K

Fig. 3. Validation of the trained machine learning potential by means of RMSE for [EMIm]⁺Cl⁻-AlCl₃ ion liquids with different molar ratios, total energy: (a) 1:1.0; (b) 1:1.5; (c) 1:2.0; (d) 1:1.6, $T = 350$ K; atomic force: (e) 1:1.0; (f) 1:1.5; (g) 1:2.0; (h) 1:1.6, $T = 350$ K.

量和受力与 FPMD 计算结果都符合较好. 对所有训练集离子液体结构而言, 如图 3(a)—(c) 所示, 能量的均方根误差均低于 5×10^{-4} eV/atom; 如图 3(d)—(f) 所示, 力的均方根误差均低于 5×10^{-2} eV/Å. 同时, 对于 5 种浓度来说, 误差几乎保持在了同一水平线, 证明该模型具有较高的可迁移性质, 对 5 种浓度均能保持一个良好的分子动力学模拟适用性. 由于初始训练数据集中, 主要包含了 300 K 及 400 K 数据用于训练, 本文进一步探索了机器学习势函数针对其他浓度下离子液体性质模拟普适性.

图 3(g), (h) 给出了浓度比为 1:1.6, 温度为 350 K 的 FPMD 模拟与深度神经网络势 (DP) 预测结果的对比. 相较于 FPMD 模拟结果, DP 势计算给出的能量误差在 4.42×10^{-4} eV/atom, 力误差在 5.21×10^{-2} eV/Å. 由此可知, 本文训练获得的 DP 势在模拟训练集浓度范围外的离子液体结构演化方面同样具有较高的可靠性, 这表明该 DP 势对于不同浓度和温度下 [EMIm]⁺Cl + AlCl₃ 离子液体结构模拟具有普适性.

3.1.2 径向分布函数分析

图 4 给出了针对 [EMIm]⁺Cl : AlCl₃ 离子液体分别采用 CP2K 和 DeePMD-kit 软件进行分子动力学模拟计算得到的不同原子对的径向分布函数 (RDF). 在计算 RDF 时, 本文选取了 0.02 Å 的距离步长, 从 0.01 Å 的初始半径范围开始计算. 图 4(a) 中给出了 C—N 原子对的径向分布函数. 可以看出, 在 0—2 Å 范围内, 出现了两个峰位. 峰位 1 所在位置为 1.38 Å, 峰位 2 所在位置为 1.48 Å. 这两个峰位对应的结构特征并不相同, 峰位 1 主要是 C 与 N 形成的五元环内部的 C—N 键的键长, 峰位 2 主要是 N 与甲基及乙基的 C—N 键键长. 在五元环内部, 共包含 4 个 C—N 键, 外部则包含 2 个 C—N 键. 两种化学键类型的数量比与其 RDF 峰高之比形成了良好的对应关系. 同时, 2—4 Å 范围内的几个峰位 FPMD 计算结果也与 DeePMD 预测结果呈现良好的对应关系. 图 4(b), (c) 分别反映了 [EMIm]⁺内部 C—H 键和 [AlCl₄]⁻, [Al₂Cl₇]⁻内部 Al—Cl 键的关系. 同样地, FPMD 与 DeePMD 计算结果一致. 由图 4(c) 得出, 随着 x 的提高, [Al₂Cl₇]⁻在体系内的占比不断从 0% 提高至 100%. 在 [Al₂Cl₇]⁻离子内部, 存在两类 Al—Cl 键: 其中, 第 1 类为只与一个 Al 连接的 Cl 形成的

Al—Cl 键, 而第 2 类为与两个 Al 桥联的 Cl 与 Al 形成的 Al—Cl 键. 对于第 1 类 Al—Cl 键, 其键长为 2.12 Å, 这与 [AlCl₄]⁻离子内部的 Al—Cl 键的 2.17 Å 非常接近. 第 2 类桥联的 Al—Cl 键的键长为 2.31 Å, 键长大于第 1 类 Al—Cl 键. 随着 AlCl₃ 所占摩尔比的提高, [Al₂Cl₇]⁻离子在阴离子中的比例随之提高, 第 2 类 Al—Cl 键的占比逐渐从 0% 增长至 25%, 在图 4(c) 中体现为随着 x 的增大, 2.1 Å 处的峰位开始不断右移, 峰宽在不断变宽. 图 4(d) 给出了 Cl 与 H 之间的径向分布函数. H 和 Cl 分别存在于 [EMIm]⁺内部和 [AlCl₄]⁻, [Al₂Cl₇]⁻内部, 其间距反映了正负离子之间的相互作用机制和结合强度. 从 H—Cl 原子对的径向分布函数可知, 二者之间的最邻近相互作用的范围较远, 约在 3 Å 的半径时才出现第一个明显峰位. 图 4(e) 则给出了未包含在训练集学习范围内的 $x = 1.6$ 时的径向分布函数. 从计算结果可以得出, 本文训练的深度学习势可以给出与 CP2K 的 FPMD 高度一致的 RDF 峰型及峰位特征. 上述计算结果进一步证明了本文训练获得的深度学习势函数在模拟 [EMIm]⁺Cl + AlCl₃ 离子液体结构演化方面具有普适性.

3.2 振动态密度分析

[EMIm]⁺Cl + AlCl₃ 离子液体中的主要成分有 [EMIm]⁺阳离子、[AlCl₄]⁻阴离子及 [Al₂Cl₇]⁻阴离子. 离子液体整体的振动态密度 (vibrational density of states, VDOS) 近似由这 3 类离子的振动模式叠加而成.

通过动力学方法计算体系的速度自关联函数 (velocity auto correlation function, VACF) 后对其在时域进行傅里叶变换得到振动谱密度函数 (VDOS)^[42]. 本文计算 VACF(t) 采用 (2) 式, 式中 $v_i(t)$ 为第 i 个原子在 t 时刻的速度:

$$\text{VACF}(t) = \frac{\sum_{i=1}^N \langle v_i(0) \cdot v_i(t) \rangle}{\sum_{i=1}^N \langle v_i(t) \cdot v_i(t) \rangle}. \quad (2)$$

通过对 VACF(t) 求傅里叶变换, 即可将原子振动时域信息的 VACF(t) 转换为频域特征对应的 VDOS, 如下所示:

$$\text{VDOS}(\omega) = \int \text{VACF}(t) e^{-2\pi i \omega t} dt. \quad (3)$$

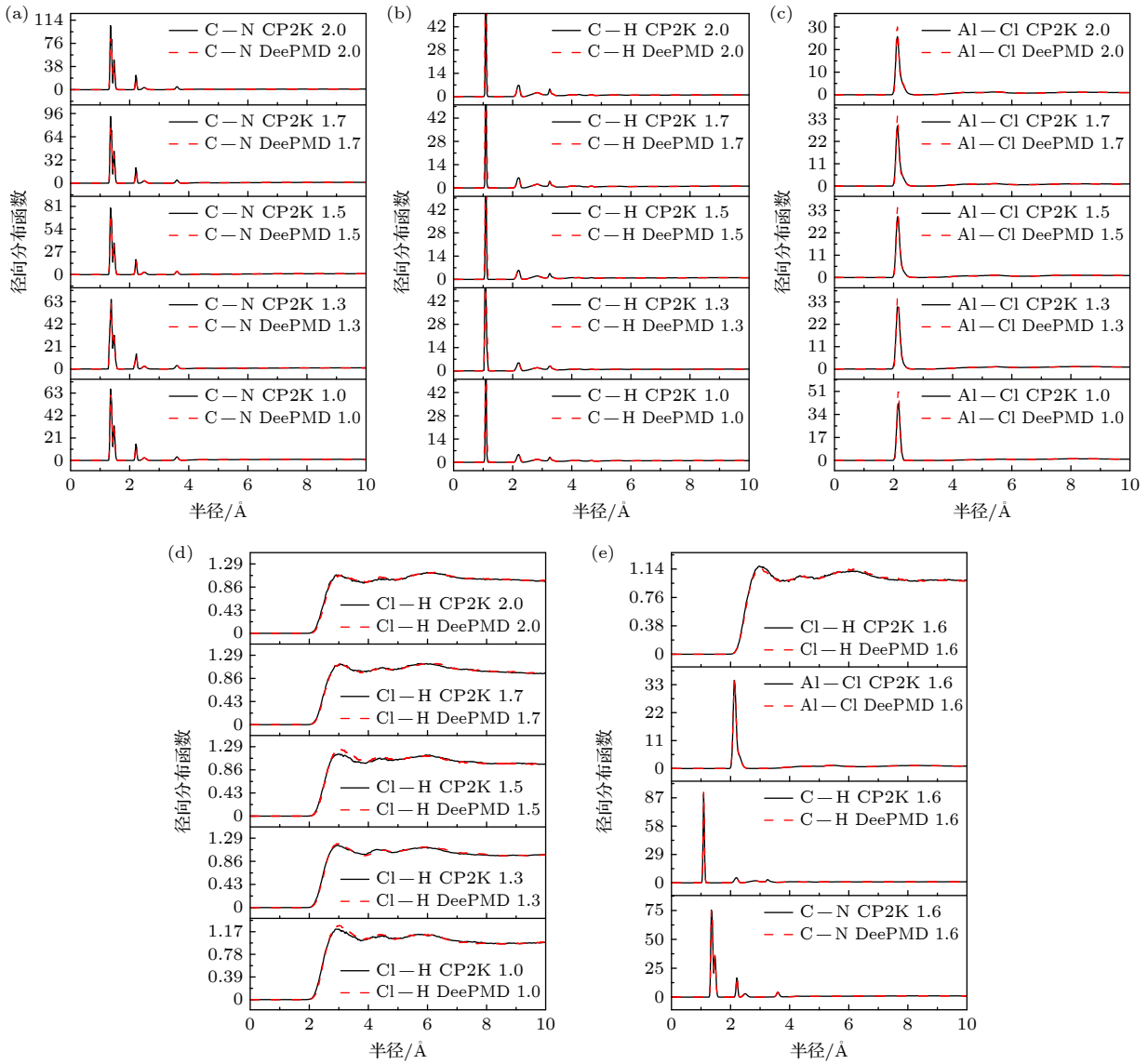


图4 CP2K及DeePMD分子动力学模拟的在不同的 $[EMIm]^+Cl^-:AlCl_3 = 1:x$ (x 取值范围为1.0—2.0)比例下代表性原子对的径向分布函数对比 (a) C—N; (b) C—H; (c) Al—Cl; (d) Cl—H; (e) 机器学习势预测 $x = 1.6$ 时的RDF与CP2K计算结果的对比
 Fig. 4. Comparison of radial distribution functions via CP2K and DeePMD molecular dynamics simulations for representative atomic pairs in $[EMIm]^+Cl^-:AlCl_3$ ionic liquids at $1:x$ ratios ($1.0 \leq x \leq 2.0$): (a) C—N; (b) C—H; (c) Al—Cl; (d) Cl—H; (e) comparison of the predicted RDFs using machine learning potential when $x = 1.6$ with those of profiles obtained from CP2K program.

图5(a)为使用DP势分子动力学得到的VDOS与DFT计算的孤立阴阳离子的振动模式的对比。从图5(a), (b)可以得出,离子液体整体振动模式可以拆分为 $[EMIm]^+$ 离子、 $[AlCl_4]^-$ 离子及 $[Al_2Cl_7]^-$ 离子各自振动谱的近似叠加,其阴阳离子离散振动峰位与离子液体VDOS峰位具有一一对应关系。上述计算结果表明了本文建立的DP势可以准确地描述 $[EMIm]^+Cl^-+AlCl_3$ 离子液体分子内及分子间键合性质及分子结构特性,从而进一步佐证了DP势的可靠性。如图5(c)所示,90 THz以上的高频振动模式主要是以 $[EMIm]^+$ 离子中的氢原

子的振动为主。图5中DP势预测的 $[EMIm]^+Cl^-+AlCl_3$ 离子液体VDOS在50—90 THz频率范围内存在振动模式禁带,该结果与DFT计算得到的孤立阴阳离子振动频率在相同频率范围没有对应振动模式很好的吻合。 $[AlCl_4]^-$ 离子及 $[Al_2Cl_7]^-$ 离子由于其构成原子质量较重,因此其振动模式的频率分布在20 THz以下的低频段。此外,借助于DP势函数和分子动力学模拟,还可以进一步模拟和分析温度对VDOS峰位和峰型的影响。图5(b)为300 K和350 K下VDOS结果对比图。从计算结果可以发现,300 K和350 K下 $[EMIm]^+Cl^-+$

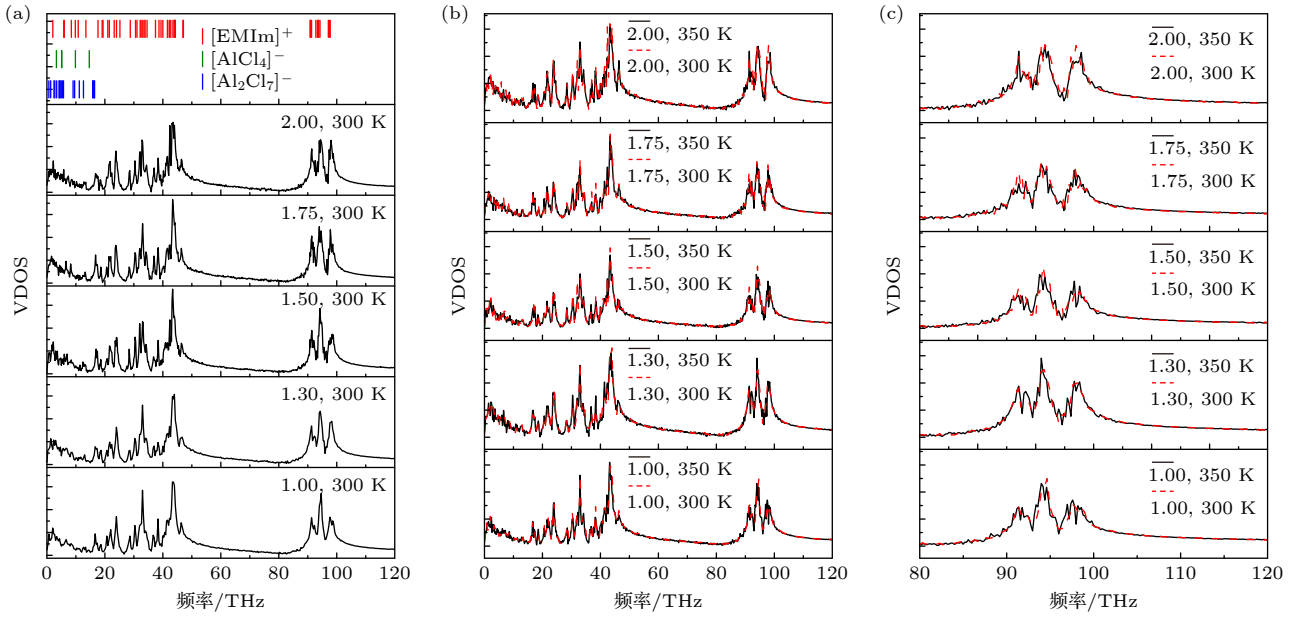


图5 DP势分子动力学计算得到的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-+\text{AlCl}_3$ 离子液体总的VDOS与DFT计算的孤立阴阳离子振动谱的对比 (a) 300 K时的VDOS与阴阳离子振动谱分析对比; (b) 300 K结果与350 K结果对比; (c) 300 K结果与350 K结果在高频部分(> 80 THz)的对比

Fig. 5. VDOS profiles obtained from DP-MD simulations versus vibrational frequencies of the isolated cation and anions in $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-+\text{AlCl}_3$ ion-liquid at 1:1 to 1:2 molar ratios: (a) VDOS at 300 K; (b) comparison of VDOS profiles at 300 K and 350 K; (c) comparison of VDOS at 300 K and 350 K above 80 THz.

AlCl_3 离子液体的VDOS低频段(< 20 THz)几乎完全相同,但在高频(> 80 THz)部分峰位出现了轻微的红移现象.为了更清楚地展示温度对高频振动模式频率的影响,图5(c)给出了80—120 THz范围内 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-+\text{AlCl}_3$ 离子液体在300 K和350 K的振动峰型.该频率范围内,振动模式主要是由C—H键振动产生.在温度升高时,C—H键振动的幅度会增大,振动的中心点会向伸长方向移动,从而发生红移现象.摩尔比为1:1时,在300 K下,最高峰位位置为94.6 THz,350 K下则红移至94.0 THz;摩尔比为1:1.5时,在300 K下,最高峰位位置为94.2 THz,350 K下则红移至93.8 THz;摩尔比为1:2时,在300 K下,最高峰位位置为94.6 THz,350 K下则红移至94.3 THz.但因为温度升高较低,因此红移幅度较小.但微弱红移现象也证明了拟合模型的有效性,通过该模型可以良好地实现不同温度下的模拟.

3.3 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-+\text{AlCl}_3$ 离子液体的扩散动力学研究

在电解液中,离子扩散动力学性质是影响Al离子电池充放电性能的重要因素.因此,研究不

同浓度、不同温度时的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-+\text{AlCl}_3$ 离子液体中阴阳离子扩散性能,有助于合理选择不同 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-:\text{AlCl}_3$ 摩尔比例的离子液体,从而获得储能性能更优异的铝离子电池.扩散系数可通过分子动力学模拟计算原子均方位移(mean square displacement, MSD),并借助于Einstein关系可得到,如(4)式所示(其中 D 为扩散系数, t 为时间):

$$\text{MSD} = 6Dt. \quad (4)$$

图6(a)—(c)给出了 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-:\text{AlCl}_3$ 浓度比在1.0:1.0—1.0:2.0时,MSD随时间的变化曲线.可以看出本文DP势分子动力学模拟得到的MSD与时间 t 呈现良好的线性关系,具有良好的统计学意义.通过(4)式,计算得到了每个摩尔比 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-:\text{AlCl}_3$ 离子液体在300, 325, 350, 375 K下 Al^{3+} 及 $[\text{EMIm}]^+$ 的扩散系数.在所有浓度及温度下, $[\text{EMIm}]^+$ 的扩散系数均高于 Al^{3+} .当 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-:\text{AlCl}_3 = 1.0:1.0$ 时,出现了在所有模拟温度范围内最大的 Al^{3+} 扩散系数.当 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-:\text{AlCl}_3$ 离子液体摩尔比为1.0:1.0时, Al^{3+} 完全以 $[\text{AlCl}_4]^-$ 的离子形式存在.因此,在该摩尔比下, $[\text{AlCl}_4]^-$ 若能够以完整的离子嵌入电极材料中来储能,是最有利于提高其扩散性能从而提高充放循环稳定性及电

池倍率特性. 对于其余摩尔比, Al^{3+} 及 $[\text{EMIm}]^+$ 均具有较为相似的扩散系数. 在 300 K 时, Al^{3+} 扩散系数均在 $4.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 附近, 在 375 K 下, 扩散系数在 $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 左右. 其中, 除摩尔比为 1:1, $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}:\text{AlCl}_3 = 1.0:1.3$ 摩尔比下, 在大部分温度下均具有良好的 Al^{3+} 扩散系数. 在 300 K 下, 其扩散系数为 $4.42 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 325 K 下, 其扩散系数为 $8.65 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 均仅次于摩尔比为 1:1 时, 位于所有被纳入考虑的浓度的第二. 对于该摩尔比的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}:\text{AlCl}_3$ 离子液体, 53.84% 的 Al^{3+} 以 $[\text{AlCl}_4]^-$ 存在, 46.15% 的 Al^{3+} 以 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 的形式存在. 因此, 该浓度下离子液体中 $[\text{AlCl}_4]^-$ 与 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 扩散动力学性质及相互转换反应, 对电解液整体电化学性能预期有显著的影响. 对于 Al 离子电池而言, 该摩尔比 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}:\text{AlCl}_3$ 电解液在铝离子电池电解液中也是最常见的.

Arrhenius 公式给出了扩散系数与温度的关系, 如下所示:

$$D = D_0 e^{-E_a/RT}, \quad (5)$$

式中, E_a 是扩散激活能, R 是摩尔气体常数, T 为

绝对温度, D_0 是指前因子.

根据 Arrhenius 公式, 可以得到 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ 离子液体 Al^{3+} (包含 Al^{3+} , $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$) 的扩散激活能约为 0.20 eV, $[\text{EMIm}]^+$ 的扩散激活能约为 0.21 eV. Elterman 等^[17] 通过实验测定不同温度下的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ 离子液体电导率来拟合 Arrhenius 公式得到扩散激活能, 其在 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}:\text{AlCl}_3 = 1.0:1.0-1.0:2.0$ 浓度范围内的激活能均在 14.4 kJ/mol, 即 0.149 eV. 可以看出, Elterman 等^[17] 实验测定的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ 离子液体表观的扩散激活能略低于本文采用机器学习分子动力学得到的数值, 但在数量级上具有良好的一致性. 基于计算得到的离子扩散系数, 本文进一步预测了 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ 离子液体的离子电导率. 对于由离子进行导电的液体, 其电导率与扩散系数的关系可由公式得到:

$$\sigma = \frac{nq^2 D}{k_B T}, \quad (6)$$

式中, n 为单位体积内的离子浓度, q 为离子携带电荷量, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度.

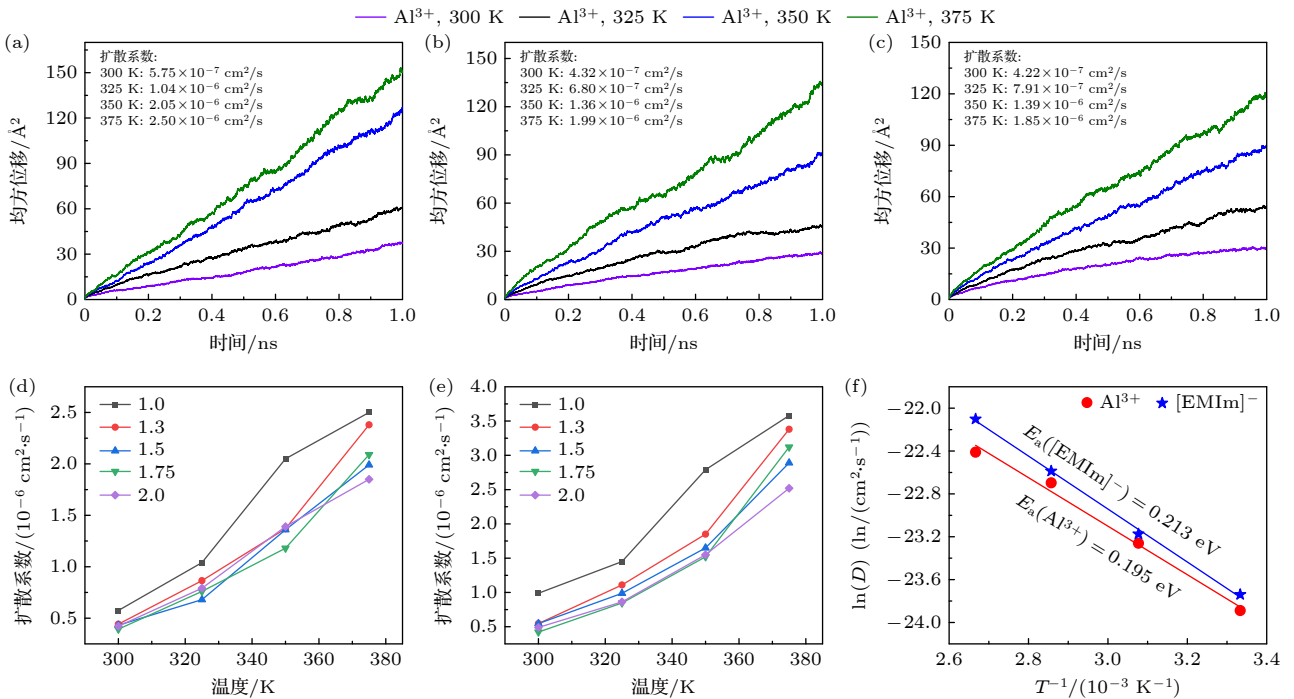


图 6 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ 离子液体不同温度及摩尔浓度下的扩散性质 (a) $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}:\text{AlCl}_3 = 1.0:1.0$ 时的均方位移; (b) $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}:\text{AlCl}_3 = 1.0:1.5$ 时的均方位移; (c) $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}:\text{AlCl}_3 = 1.0:2.0$ 时的均方位移; (d) Al^{3+} 的扩散系数; (e) $[\text{EMIm}]^+$ 的扩散系数; (f) Al^{3+} 和 $[\text{EMIm}]^+$ 的扩散激活能

Fig. 6. The diffusion properties of $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ ionic liquids from DP-MD simulations at various temperatures and molar ratios: (a) MSD for the molar ratio of 1.0:1.0; (b) MSD for the molar ratio of 1.0:1.5; (c) MSD for the molar ratio of 1.0:2.0; (d) diffusion coefficients of Al^{3+} ; (e) diffusion coefficients of $[\text{EMIm}]^+$; (f) diffusion activation energy of Al^{3+} and $[\text{EMIm}]^+$.

在 300 K 下, $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-$ 与 AlCl_3 摩尔比为 1:1 时, $[\text{AlCl}_4]^-$ 扩散系数为 $5.75 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 其浓度 n 为 2.823×10^{27} 个/ m^3 , 因此, $[\text{AlCl}_4]^-$ 对电导率贡献为 10.06 mS/cm, $[\text{EMIm}]^+$ 的扩散系数为 $9.89 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 其对电导率贡献为 17.31 mS/cm, 总离子电导率应为 27.37 mS/cm. Elterman 等^[17] 给出的 300 K 下电导率为 23.15 mS/cm. 该模型对电导率的预测误差为 18.2%, 误差极小. 因此, 本文所得到的势函数具有极高精度, 能够良好预测 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体电解液内部行为. 具体每个温度下电导率实验值与理论预测值对比如图 7 所示.

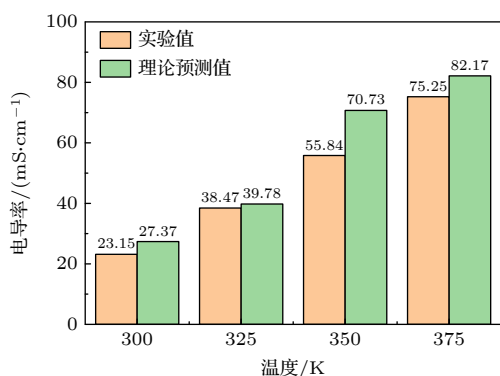


图 7 不同温度下, $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- : \text{AlCl}_3 = 1:1$ 时离子液体电导率实验值^[17]与理论预测值对比

Fig. 7. Comparison of experimental^[17] and the predicted ionic electrical conductivity for $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- : \text{AlCl}_3$ (1:1) at various temperatures.

3.4 $[\text{AlCl}_4]^-$ 与 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 转换反应的 DP 势分子动力学研究

Elterman 等^[17] 在研究中曾提出猜想, 在 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体内部的扩散机制中, 除 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 离子直接扩散外, 还包括

AlCl_3 团簇从 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 传递至 $[\text{AlCl}_4]^-$ 的 Al^{3+} 扩散过程. 为了探究该过程, 本文对两种可能扩散机制进行深入分析. 本文以 $[\text{AlCl}_4]^-$ 中的 Al^{3+} 为中心, $R = 5 \text{ \AA}$ 为半径, 进行球状团簇提取. 同时针对结构进行判断, 若离子中有原子落入半径 R 内, 则将该离子整体视为中心 $[\text{AlCl}_4]^-$ 的邻近离子. 图 8 展示了具有较长扩散路径的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 离子在稳态与过渡态时的周围离子环境. 针对这些离子团簇, 本文使用 DFT 进行了原子受力计算. 在平衡结构中, $[\text{AlCl}_4]^-$ 与 $[\text{EMIm}]^+$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 离子结合形成邻近配位结构. 从图 8 中 DFT 计算受力结果可知, 中心 $[\text{AlCl}_4]^-$ 两个不同平衡态配位结构原子受力模值分别为 0.43 eV/\AA 和 0.46 eV/\AA . 但在过渡态配位结构中, $[\text{AlCl}_4]^-$ 周围阴阳离子分布明显呈现非对称空间排列状态. 例如, $[\text{EMIm}]^+$ 离子主要集中在右上侧, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 离子则主要分布在左下侧. 过渡态配位环境中, 阴阳离子不均匀空间分布状态使得具有负电荷的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 离子提供集中的斥力, $[\text{EMIm}]^+$ 离子提供集中的引力. 阴离子产生的斥力与阳离子产生的引力的叠加使得中心位置的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 离子受到模值为 0.78 eV/\AA 的合力.

进一步研究发现, 除了 Al^{3+} 以单个 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 阴离子扩散机制外, 还存在 AlCl_3 分子整体转移的迁移机制, 即 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 分解为 AlCl_3 和 $[\text{AlCl}_4]^-$, 其中 AlCl_3 与其他邻近的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 结合, 形成了新的 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, 从而实现了 Al^{3+} 的扩散机制. 图 1(a) 为 $[\text{AlCl}_4]^-$ 与 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 由 Chargemol^[43] 计算得到的内部 Al—Cl 键的键级 (bond order, BO). 可以看出, 连接了两个 Al^{3+} 的 Cl 与 Al^{3+} 的键级为 0.56, 低于 Al^{3+} 与单一 Cl 连接的化学键对应键级 0.87. 因此, Al^{3+} 与多个 Cl 结合后, Al—Cl

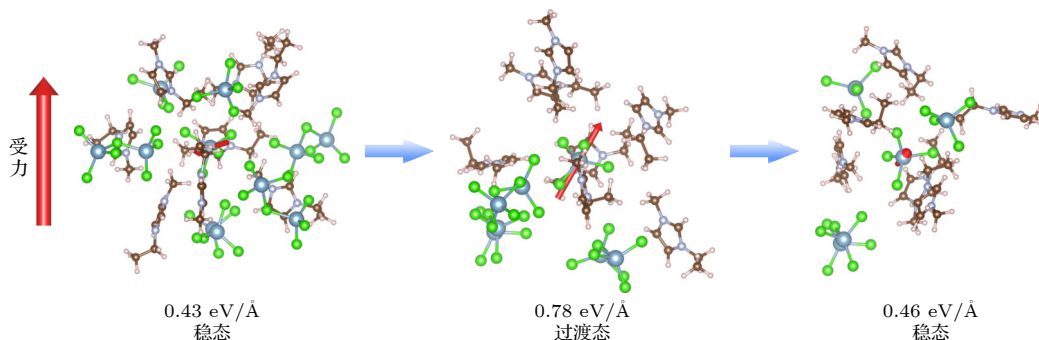


图 8 DFT 计算得到的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 过渡结构原子受力情况

Fig. 8. Analysis of atomic forces acting on intermediate structures in $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ ionic liquid from DFT method.

键结合强度较弱, 在离子液体中合适的化学环境下, 具有易分解的特性. 对于 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 分解为 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 AlCl_3 的反应, 经计算得其反应的焓变为 1.38 eV, 从能量角度说明了该化学键的键能较低, 较容易出现分解的情况. 为了能够验证 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 与邻近 $[\text{AlCl}_4]^-$ 作用下分解出 AlCl_3 并传递给该 $[\text{AlCl}_4]^-$ 这一过程, 本文提取了 DP 分子动力学模拟轨迹中代表性 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 的分解过程, 结果如图 9(a) 所示, 给出了 $\text{AlCl}_3(\text{Al}2)$ 在两个 $[\text{AlCl}_4]^-$ 离子 ($\text{Al}1$ 和 $\text{Al}3$) 之间的传递过程的结构与能量的变化. 结构直接取自 DP 机器学习分子动力学模拟轨迹, 其能量变化由第一性原理计算对分子构象进行结构优化和单点能量计算获得. 由图 9(a) 可知, $[\text{AlCl}_3]$ 在两个 $[\text{AlCl}_4]^-$ 之间传递扩散过程整体历时 3—5 ps. 初始阶段 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ $\text{Al}1$ 与 $\text{Al}2$ 之间距离约 3.8 Å, 但随着 AlCl_3 的解离与新的 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 的生成, 该距离增至 5 Å 左右. DP 分子动力学轨迹进一步表明在 $\text{Al}3$ 所属的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 影响下, $\text{Al}2$ 所在的 AlCl_3 团簇脱离 $\text{Al}1$ 所在的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 并与 $\text{Al}3$ 所在的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 结合形成新的 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 的能垒从 $\text{Al}-\text{Cl}$ 键断裂所需的 1.38 eV 降至 0.49 eV. 为了定量探究 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 分解随浓度的变化规律, 本文给出了 0—0.5 ns 下, $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}:\text{AlCl}_3 = 1:x$ ($x = 1.3-1.75$) 时分解次数随时间的变化规律, 如图 9(b), (c) 所示. 鉴于 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 阴离子的结构中两个 Al^{3+} 之间距离为 3.8 Å, $\text{Al}-\text{Cl}$ 键长在 2.1—2.3 Å 范围内. 本文定义若两个邻近 Al^{3+} 在 4.5 Å 内, 则认为存在 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, 若超出该距离则认为发生了一次分解反应. 由于 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 分解为 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 AlCl_3 过程整体需要 3—5 ps, 本文在统计 DP 分子动力学两个 Al^{3+} 之间距离选取时间间隔为 1 ps. 因不同电解液体系中含有的 Al^{3+} 数量不同, 为便于进行横向比较, 将反应次数归一化至体系中 Al^{3+} 个数, 即总分解次数除以 Al^{3+} 个数. 由图 9(b), (c) 可以看出, $x = 1.75$ 时, 发生分解反应的频率为 0.00347 次/(ps· Al^{3+}), 远大于 $x = 1.3$ 或 1.5 时的 0.00047 和 0.00074 次/(ps· Al^{3+}).

在 Elterman 等^[17] 研究中, 曾提出对 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$, $[\text{BMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ 离子液体中均可能存在如 (1) 式所示的 AlCl_3 团簇在相邻两个 $[\text{AlCl}_4]^-$ 传递的 Al^{3+} 扩散机制. 本文通过对 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ 的离子扩散过程分析, 发现存在 AlCl_3 团簇转移的现象, 该现象会随离子液体中 AlCl_3 所

占摩尔比的提高而更加明显. 且 AlCl_3 团簇的转移受阳离子影响较小, 在单 $[\text{AlCl}_4]^-$ 影响下, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 向 $[\text{AlCl}_4]^-$ 转移 AlCl_3 团簇的扩散能垒仅为 0.49 eV. 因此, 以 AlCl_3 团簇整体为扩散单元的 Al^{3+} 转移机制可能广泛存在于其他包含 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 的离子液体中.

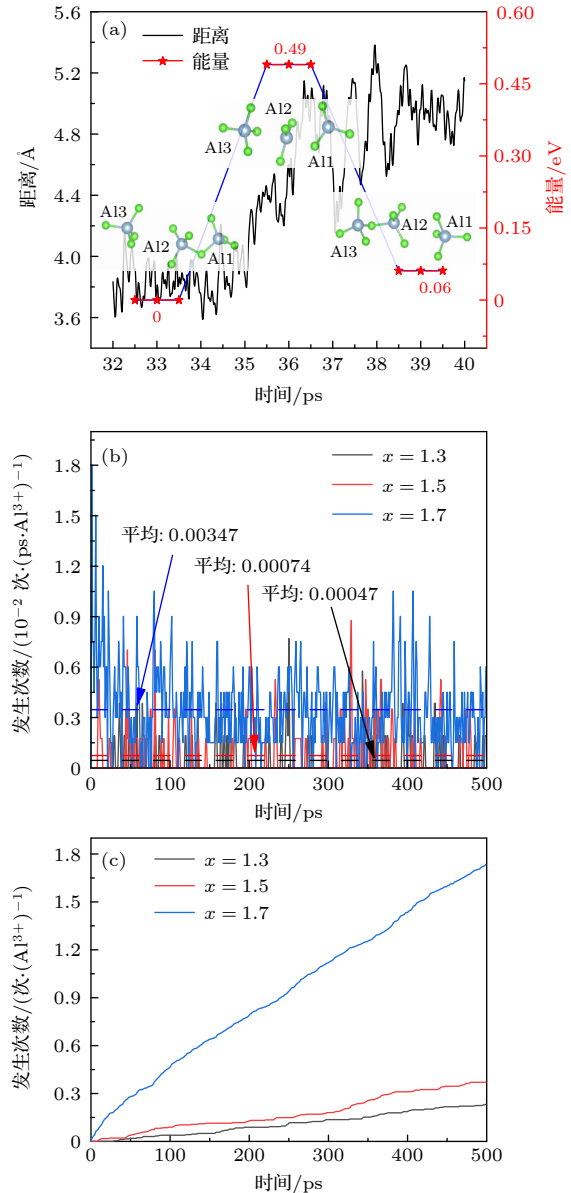


图 9 (a) AlCl_3 通过 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^- + \text{AlCl}_3$ 转换反应传递扩散过程及对应转换反应能垒; (b), (c) $[\text{AlCl}_4]^-$ 与 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 互相转化反应的瞬态频率 (每 ps 反应发生次数) 及累计频率情况 (反应发生次数累计)

Fig. 9. (a) Migration mechanism of AlCl_3 through the conversion reaction between $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ and AlCl_3 , and the corresponding reaction barrier heights; (b), (c) transient frequency (number of reactions per ps) and cumulative conversion rates (cumulative number of reaction occurrences) between $[\text{AlCl}_4]^-$ to $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$.

最后, 本文当前研究主要是针对 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体内部 Al^{3+} 离子的扩散动力学性质开展, 尚未考虑在铝离子电池具体电极材料-电解液界面处 Al^{3+} 离子的嵌入动力学过程. 但在 Liu 等^[18] 的研究中, 采用第一性原理分子动力学的方法研究了 Mo_2TiC_2 MXenes 电极材料与 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体之间的相互作用. 该研究发现 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 在与 MXenes 电极材料表面接触时, 因与电极材料存在较强的相互作用, 吸附的 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 会分解为了 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 AlCl_3 团簇, 产物中的 AlCl_3 团簇可以吸附在 MXenes 表面实现 Al^{3+} 的电化学储能机制. 文献^[18] 的 FPMD 模拟中也观察到吸附于 Mo_2TiC_2 表面的 AlCl_3 也存在进一步分解为表面吸附 Cl 和 Al^{3+} 过程, 因此 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体与 Mo_2TiC_2 电极材料在界面处存在较为复杂的吸附和反应过程, 具体的储能机制涉及到多种包含 Al^{3+} 中性分子 (如 AlCl_3) 或者阴离子团簇 (如 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$) 与电极材料表面动态吸附过程, 有待于未来进一步开展基于 FPMD 或者 DP 分子动力学予以阐明.

4 结论

本研究基于 DeePMD-kit 的 `se_e2_a` 描述符构建了 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体机器学习势, 实现了纳秒级上万原子规模的分子动力学模拟. 该力场通过主动学习机制显著提升了训练数据对极端构型的覆盖能力, 在能量、力计算及结构演化 (径向分布函数峰位与高度的高相似性) 上均与第一性原理结果高度匹配. 即使在未包含于训练集的浓度和温度条件下, 其预测结果仍保持优异的可靠性. 此外, 通过机器学习势计算得到的速度自相关函数傅里叶变换后的振动态密度峰位, 与直接离子振动分析结果一致性良好, 验证了该方法在液体振动特性研究中的有效性. 本文基于 DP 分子的动力学发现, $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体在 300 K 的扩散系数最高达到 $4.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 左右, 扩散激活能在 0.2 eV 左右. 铝离子在离子液体电解液内传输机制主要包括两种: 其一为离子液体中 $[\text{AlCl}_4]^-$ 及 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 由于其周围邻近阴阳离子空间分布不均匀, 受到定向的力而迁移机制; 其二为 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 在邻近 $[\text{AlCl}_4]^-$ 离子作用下, 分解为 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 AlCl_3 , 进而出现 AlCl_3 在两个邻近 $[\text{AlCl}_4]^-$ 之间传

递的扩散过程. AlCl_3 传输过程中, 涉及化学键的断裂与生成这一传统分子动力学中难以描述的过程. 机器学习势能够有效描述化学变化, 从而更丰富、精确地描述电解液中的物理及化学过程.

数据可用性说明

本篇论文的关联数据可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00190> 中访问获取.

参考文献

- [1] Das A, Balakrishnan N T M, Sreeram P, Fatima M J J, Joyner J D, Thakur V K, Pullanchiyodan A, Ahn J, Raghavan P 2024 *Coordin. Chem. Rev.* **502** 215593
- [2] Taghavi-Kahagh A, Roghani-Mamaqani H, Salami-Kalajahi M 2024 *J. Energy Chem.* **90** 77
- [3] Muoz-Torrero D, Jesús Palma, Marcilla R, Ventosa 2019 *Dalton T.* **48** 9906
- [4] Liu H L, Wang H Y, Jing Z A, Wu K, Cheng Y H, Xiao B 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 25769
- [5] Stephanie R, Park C Y, Shinde P A, Alhajri E, Chodankar N R, Park T J 2024 *Energy Storage Mater.* **68** 103336
- [6] Manna S S, Bhauriyal P, Pathak B 2020 *Mater. Adv.* **1** 1354
- [7] Yan C S, Lv C D, Wang L G, Cui W, Zhang L Y, Dinh K N, Tan H T, Wu C, Wu T P, Ren Y, Chen J Q, Liu Z, Srinivasan M, Rui X H, Yan Q Y, Yu G H 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 15295
- [8] Lin M C, Gong M, Lu B G, Wu Y P, Wang D Y, Guan M Y, Angell M, Chen C X, Yang J, Hwang B J, Dai H J 2015 *Nature* **520** 324
- [9] Elterman V A, Borozdin A V, Druzhinin K D, Il'ina E A, Shevelin P Y, Yolshina L A 2024 *J. Mol. Liq.* **394** 123702
- [10] Lv Z C, Han M, Sun J H, Hou L X, Chen H, Li Y X, Lin M C 2019 *J. Power Sources* **418** 233
- [11] Ng K L, Malik M, Buch E, Glossmann T, Hintennach A, Azimi G 2019 *Electrochim. Acta* **327** 135031
- [12] Lv T S, Suo L M 2021 *Curr. Opin. Electrochem.* **29** 100818
- [13] Gao T, Li X G, Wang X W, Hu J K, Han F D, Fan X L, Suo L M, Pearse A J, Lee S B, Rubloff G W, Gaskell K J, Noked M, Wang C S 2016 *Angew. Chem.* **128** 10052
- [14] Lei H P, Wang M Y, Tu J G, Jiao S Q 2019 *Sustain. Energ. Fuels* **3** 2717
- [15] Huo X G, Zhang B, Li J L, Wang X X, Qin T, Zhang Y, Kang F Y 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 11822
- [16] Ahmed A N, Nahian M K, Reddy R G 2024 *Metall. Mater. Trans. B* **55** 1754
- [17] Elterman V A, Shevelin P Y, Yolshina L A, Borozdin A V 2022 *J. Mol. Liq.* **364** 120061
- [18] Liu H L, Zeng C, Jing Z A, Wu K, Cheng Y H, Xiao B 2025 *Nanoscale* **17** 5375
- [19] Li J H, Zeng F S, El-Demellawi J K, Lin Q C, Xi S K, Wu J W, Tang J C, Zhang X X, Liu X J, Tu S B 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 45254
- [20] Kosar M, Taimoory S M, Diesenhaus O, Trant J F 2023 *J. Chem. Phys.* **159** 144503
- [21] Senftle T P, Hong S, Islam M M 2016 *npj Comput. Mater.* **2** 15011

- [22] Jain A 2024 *Curr. Opin. Solid St. M.* **33** 101189
- [23] Poltavsky I, Tkatchenko A 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 6551
- [24] Song R, Liu X M, Wang H B, Lü H, Song X Y 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 126201 [宋睿, 刘雪梅, 王海滨, 吕皓, 宋晓艳 2024 物理学报 **73** 126201]
- [25] Botu V, Batra R, Chapman J, Ramprasad R 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 511
- [26] Wang P J, Fan J Y, Su Y, Zhao J J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 238702 [王鹏举, 范俊宇, 苏艳, 赵纪军 2020 物理学报 **69** 238702]
- [27] Ouyang X J, Zhang Y X, Wang Z L, Zhang F, Chen W J, Zhuang Y, Jie X, Liu L J, Wang D W 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 086301 [欧阳鑫健, 张岩星, 王之龙, 张锋, 陈韦嘉, 庄园, 揭晓, 刘来君, 王大威 2024 物理学报 **73** 086301]
- [28] Li Z Q, Tan X Y, Duan X L, Zhang J Y, Yang J Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 247803 [李志强, 谭晓瑜, 段忻磊, 张敬义, 杨家跃 2022 物理学报 **71** 247803]
- [29] Zhu D, Li Sheng, Hu T P, Chen S, Shi M C, Hua H M, Yang K, Wang J L, Tang Y P, He X M, Xu H, et al. 2024 *J. Phys. Chem. Lett.* **15** 4024
- [30] Zheng Z Y, Zhou J, Zhu Y S 2024 *Chem. Soc. Rev.* **53** 3134
- [31] Wu M W, Wei Z, Zhao Y, He Q 2025 *Nanomaterials* **15** 22
- [32] Gong S, Zhang Y M, Mu Z L, Pu Z C, Wang H Y, Han X, Yu Z A, Chen M Y, Zhang T Z, Wang Z, Chen L F, Yang Z Z, Wu X J, Shi S C, Gao W H, Yan W, Xiang L 2025 *Nat. mach. Intell.* **7** 543
- [33] Thomas D, Kühne T D, Iannuzzi M, Mauro Del Ben M D, Rybkin V V, Seewalk P, Stein F, Laino T, Khaliullin R Z, Scheütt O, Schiffmann F, Golze D, Wilhelm J, Chulkov S, Bani-Hashemian M H, Weber V, Borštnik U, Taillefumier M, Jakobovits A S, Lazzaro A, Pabst H, Müller T, Schade R, Guidon M, Andermatt S, Holmberg N, Schenter G K, Hehn A, Bussy A, Belleflamme F, Tabacchi G, Glöß A, Lass M, Bethune I, Mundy C J, Plessl C, Watkins M, VandeVondele J, Krack M, Hutter J 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 194103
- [34] Zeng J Z, Zhang D, Peng A Y, Zhang X Y, He S S, Wang Y, Liu X Z J, Bi H R, Li Y F, Cai C, Zhang C Q, Du Y M, Zhu J X, Mo P H, Huang Z T, Zeng Q Y, Shi S C, Qin X J, Yu Z X, Luo C X, Ding Y, Liu Y P, Shi R S, Wang Z Y, Bore S L, Chang J H, Deng Z, Ding Z H, Han S Y, Jiang W R, Ke G J, Liu Z Q, Lu D H, Muraoka K, Olliaei H, Singh A K, Que H H, Xu W H, Xu Z M C, Zhuang Y B, Dai J Y, Giese T J, Jia W L, Xu B, York D M, Zhang L F, Wang H 2025 *J. Chem. Theory Comput.* **21** 4375
- [35] Martínez L, Andrade R, Birgin E G, Martínez J M 2009 *J. Comput. Chem.* **30** 2157
- [36] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [37] VandeVondele J, Hutter J 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 114105
- [38] Goedecker S, Teter M, Hutter J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1703
- [39] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [40] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L 2011 *J. Comput. Chem.* **32** 1456
- [41] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, Bolintineanu D S, Brown W M, Crozier P S, Veld P J, Kohlmeyer A, Moore S G, Nguyen T D, Shan R, Stevens M J, Tranchida J, Trott C, Plimpton S J 2022 *Comput. Phys. Commun.* **271** 10817
- [42] Dickey J M, Paskin A 1969 *Phys. Rev.* **188** 1407
- [43] Manz T A 2017 *RSC Adv.* **7** 45552

Molecular dynamics simulation of diffusion dynamic behavior in $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-+\text{AlCl}_3$ ionic liquid based on deep learning potential function*

LIU Haoliang HE Huaxuan ZENG Chao WU Kai
CHENG Yonghong XIAO Bing[†]

(*State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, School of Electrical Engineering,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 23 June 2025; revised manuscript received 13 August 2025)

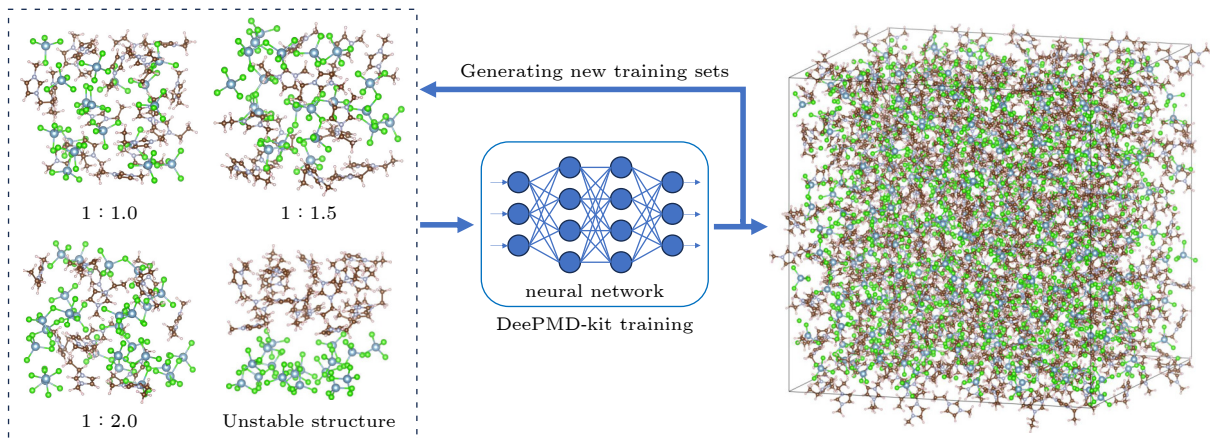
Abstract

The $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-+\text{AlCl}_3$ ion liquid is a promising prototype electrolyte for aluminum-ion batteries (AIBs). Its ionic transport behavior involves multiple mobile species (Al^{3+} , AlCl_3 , $[\text{AlCl}_4]^-$ and $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$), with ion migration mechanisms and conversion reactions among these species unsolved experimentally. This complexity results in heterogeneous ion migration mechanisms and sluggish diffusion kinetics, which cannot be accurately and reliably captured by the traditional first-principles molecular dynamics (FPMD) simulations within the very limited time duration (tens of ps) and relatively small modelling structure (less than 10^3 atoms). The classic molecular dynamics simulations based on various force fields are also scarce for studying and predicting the atomic structure evolution and ion diffusion dynamics of the complex electrolyte system such as ion liquids. In this work, a deep neural network interatomic potential (DP-potential) is developed through machine learning techniques, combining first-principles accuracy with classical molecular dynamics efficiency, to systematically investigate various chemical and physical properties for $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-+\text{AlCl}_3$ ion-liquid at finite temperatures. Training and validating of DP potential for $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-+\text{AlCl}_3$ ion liquid are implemented with a two-stage protocol, including the primary training stage and the refining stage. Before initiating the two training stages, a series of first-principles molecular dynamics (FPMD) simulations is performed for $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-+\text{AlCl}_3$ ion liquids with different molar ratios (1.0, 1.3, 1.5, 1.7 and 2.0) and equilibrium densities ($1.09\text{--}1.56\text{ g/cm}^3$) at finite temperatures (300 K and 400 K), resulting in a highly diverse training datasets spanning a board range of chemical compositions and densities during the primary training stage for DP potential. Then, the trained DP-potential is employed to conduct long-timescale classic molecular dynamics simulations by using LAMMPS program for the $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-+\text{AlCl}_3$ ion liquids to produce the atomic configurations that either show significant errors in the calculated atomic forces and total energies or exhibit the unusual atomic evolution before crashing. Those highly extrapolated atomic configurations are merged with the initial training datasets to reoptimize the DP potential in the second refining stage. Through this two-stage training approach, a deep learning neural network interatomic potential with high accuracy is successfully constructed, achieving an energy prediction error of $5\times 10^{-4}\text{ eV/atom}$ and a force prediction error of $5\times 10^{-2}\text{ eV/\AA}$. The reliability of the finally obtained machine learning potential is further validated through a systematic comparison of radial distribution functions (RDF) for some representative atomic pairs such as C—N, C—H, Al—Cl and Cl—H, obtained from both DP-

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51807146), the Fundamental Research Funds of the Central Universities (Grant No. xtr052024009), the “Young Talent Supporting Program” of Xi’an Jiaotong University, China (Grant No. DQ1J009), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, Xi’an Jiaotong University, China (Grant No. xzy022023092).

† Corresponding author. E-mail: bingxiao84@mail.xjtu.edu.cn

MD and FPMD, demonstrating excellent consistency for the results from the two methods. The DP-MD simulations are systematically carried out to investigate vibrational spectrum and Al^{3+} diffusion dynamics as well as possible conversion reactions among molecular or ionic species (Al^{3+} , AlCl_3 , $[\text{AlCl}_4]^-$ and $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$) in $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ ion liquids within 10^4 atoms at finite temperatures. From the calculated vibrational density of states (VDOS), it can be seen that the VDOS of $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ ion liquid can be approximated as a simple superposition of the vibrational spectra of individual species ($[\text{EMIm}]^+$, $[\text{AlCl}_4]^-$, and $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$), with H related vibrational modes dominating above 90 THz and the Al—Cl modes dominating below 20 THz. At 300 K, DP-MD predicts that regardless of the chemical compositions, the diffusion coefficient of Al^{3+} remains around $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 300 K and the estimated diffusion activation energy is about 0.20 eV, which is very close to the experimental measurement value (0.15 eV). In addition, the calculated ionic conductivity of $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ at room temperature is 27.37 mS/cm, with a deviation of only 18.2% from the experimental value (23.15 mS/cm). Notably, two different Al^{3+} diffusion mechanisms are identified in $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ ion liquid: 1) direct migration processes conducted solely by molecular species including $[\text{AlCl}_4]^-$ and $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, and 2) the migration of the neutral AlCl_3 molecule mediated with two neighboring $[\text{AlCl}_4]^-$ anions through the conversion reaction between $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ and $\text{AlCl}_3 + [\text{AlCl}_4]^-$ moieties. Furthermore, first-principles calculations on the probable dissociation pathways of $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ revealed from DP-MD predict a reaction energy barrier height of 0.49 eV for the AlCl_3 transferring between two $[\text{AlCl}_4]^-$ anions with an increased reaction probability from 0.00047 events/(ps· Al^{3+}) at 1:1.3 molar ratio to 0.00347 events/(ps· Al^{3+}) at 1:1.75 molar ratio. Overall, a highly efficient and reliable workflow to train and validate the deep neural network interatomic potential for complex electrolyte system is successfully proposed, such as $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ ion liquids, thus providing a more comprehensive investigation of Al^{3+} transport mechanisms in ionic liquid electrolytes for aluminum-ion batteries. In conclusion, this work can further advance the application of machine learning-based potentials in simulating electrolyte systems characterized by complex molecular architectures and sluggish diffusion dynamics.



Keywords: ion liquid, machine learning force field, molecular dynamics, aluminum-ion batteries

PACS: 82.45.Gj, 87.10.Tf, 34.20.-b

DOI: 10.7498/aps.74.20250818

CSTR: 32037.14.aps.74.20250818

基于深度学习势函数的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ 离子液体扩散动力学性质的分子动力学模拟

刘浩良 何骅轩 曾超 吴锴 成永红 肖冰

Molecular dynamics simulation of diffusion dynamic behavior in $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^- + \text{AlCl}_3$ ionic liquid based on deep learning potential function

LIU Haoliang HE Huaxuan ZENG Chao WU Kai CHENG Yonghong XIAO Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 198201 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250818

CSTR: 32037.14.aps.74.20250818

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250818>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铀铌合金神经网络势函数构建及其低温时效性质的分子动力学

Construction of neural network potential for uranium–niobium alloy and molecular dynamics of its low–temperature aging behaviors

物理学报. 2025, 74(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241084>

大规模、量子精度的分子动力学模拟: 以极端条件液态铁为例

Large scale and quantum accurate molecular dynamics simulation: Liquid iron under extreme condition

物理学报. 2023, 72(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231258>

机器学习的量子动力学

Quantum dynamics of machine learning

物理学报. 2025, 74(6): 060701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20240999>

氮化硅微波高温介电函数深度学习分子动力学模拟

Deep learning molecular dynamics simulation on microwave high–temperature dielectric function of silicon nitride

物理学报. 2022, 71(24): 247803 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221002>

分子动力学中的几何相位

Geometric phase in molecular dynamics

物理学报. 2025, 74(15): 150201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250388>

热峰作用下单斜 ZrO_2 相变过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of phase transition by thermal spikes in monoclinic ZrO_2

物理学报. 2021, 70(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201861>