

水系电解液在宽温域下的微观结构和动力学性质

李柱杰^{1,2}, 刘蕊蕊³, 刘小村^{1,2}

(1. 山东交通学院交通土建工程学院, 济南 250357; 2. 山东省智能建造装备关键技术与系统重点实验室, 济南 250357;
3. 山东交通学院轨道交通学院, 济南 250357)

摘 要: 水系电解液因其高安全性等优势, 在电化学储能领域展现出广阔应用前景。研究表明, 水系电解液在宽温域能够保持良好的电化学性能, 但其微观作用机制尚未完全阐明。为此, 采用分子动力学模拟方法, 对双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)基水系电解液的微观结构与动力学行为进行系统研究。通过对比 2 种不同浓度电解液的温度依赖性发现, 高浓度体系在极端温度下仍能维持稳定的微观溶剂化结构, 展现出宽温域应用潜力。然而, 低温下的盐析出和离子传输受限问题需通过引入共溶剂(盐)或添加剂等策略改善。本工作提出的基于分子动力学的分析方法, 为电解液体系的微观机理研究提供了新的技术路径, 具有重要参考价值。

关键词: 水系电解液; 双三氟甲磺酰亚胺锂; 分子动力学

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1893-09

网络出版时间: 2025-05-26



电解液在二次电池、超级电容器等能源存储器件中起到至关重要的作用, 近年来也受到了越来越多的关注和研究^[1-3]。电解液在诸多方面影响着储能器件的性能表现, 例如其组分、溶剂化等结构性性质, 扩散、电导率等动力学行为, 热稳定性、电化学稳定性、安全性等, 以及由电解液-电极组成的界面性质^[4-8]。其中水系电解液由于其本征的难燃特性, 在安全性方面相比有机电解液具有独特的优势。但是其较低的电化学稳定窗口(<2 eV)、难以形成有效界面相(SEI)等问题限制了它的应用^[9-10]。随着研究的不断深入, 通过引入高浓度水系电解液, 例如“盐包水”(WiS)等体系, 在电化学稳定性和界面相等方面均取得了很好的突破, 实现了高性能、高安全电解液的新设计^[11]。在此基础上开发的双盐高浓水系电解液、局部高浓水系电解液、深度共晶电解液、水系-有机杂化电解液等新体系, 更是为水系电解液的研究打开了全新的思路^[12-17]。

近年来, 为拓展二次电池在更广阔场景中的实际应用, 有关宽温域电解液的研究显得尤为重要。Zhou 等^[18]设计了一种添加疏水阳离子分子筛(TEA⁺)的 LiTFSI 基水系电解液, 提升了电解液的

低温性能。Li 等^[19]通过引入三氟乙酰胺(TFA)作为共晶溶剂与 LiTFSI 形成低共熔混合物, 进一步加入少量水促进锂离子水合的双重策略打破离子缔合。TFA 与 TFSI-离子的强相互作用削弱了 Li-TFSI 结合, 水的加入进一步释放游离 Li⁺, 在显著提高电导率的同时也降低了电解液冰点并抑制结晶, 从而提高了电解液的低温性能。Yuan 等^[20]提出了一种盐介导的策略, 使用硝酸锂(LiNO₃)作为主盐, 结合 LiTFSI 构建了由阴离子主导的双电层和溶剂化结构, 实现了 $-60\sim 80$ °C 宽温域稳定循环。综上, 要同时实现高温和低温下的高性能表现仍具有极大的挑战性, 研究表明 LiTFSI 基水系电解液在这其中发挥了重要的作用^[21]。

实验表征作为必不可少的一种手段, 在水系电解液的开发过程中起到了关键的作用, 为电解液的性能表现提供了直观的解释^[22-23]。然而, 在更深层次的微观机理方面, 尤其是在原子和分子尺度上的行为研究, 受限于现有的技术手段, 实验上还存在很多困难。分子动力学作为一种成熟的模拟手段已经广泛地应用于电解液的研究中, 成为解释体系微观机理的重要一环^[24-28]。它可以用来研究电解液

收稿日期: 2025-01-09。 修订日期: 2025-02-27。

基金项目: 国家自然科学基金(22202011); 山东省自然科学基金(ZR2022QB056); 山东省高等学校青创科技支持计划(2024KJN002)。

第一作者: 李柱杰(1989—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-01-09. Revised date: 2025-02-27.

First author: LI Zhujie (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhujie189@163.com

体系的微观溶剂化结构、氢键结构和氢键动力学等性质,这些都是通过实验难以探测的。此外,利用分子动力学不仅可以解耦分析各组分之间的微观性质,还可以研究它们的联合行为,实现微观性质之间的耦合分析,并解释结构–动力学–性能表现之间的内在关联。

因此,本工作选取 LiTFSI 基水系电解液作为研究对象,以此进行深入的分子动力学模拟研究。研究了 2 种不同浓度 LiTFSI 水溶液在宽温域(极端温度)下的结构和动力学行为。不仅分析了径向分布函数、黏度、扩散系数、离子电导率等常规性质,而且延伸分析了平均力势能(PMF)、联合分布函数(CDF)、关联矩阵(connection matrix)和二聚体寿命等关键性质。

1 方法

采用全原子模型的经典分子动力学方法,使用开源的 LAMMPS 程序包来进行计算^[29]。计算的体系由阳离子 Li^+ 、阴离子 TFSI⁻和水分子组成,选取 20 mol/kg 的盐质量浓度体系作为主要研究对象,其中 LiTFSI 和 H_2O 摩尔比为 128:355,另外选取盐质量浓度为 3.5 mol/kg 的体系(LiTFSI 与 H_2O 摩尔比为 32:507)作为对比样同时进行研究。2 个体系的选取原则是跟之前的工作保持一致,力场参数也沿用了之前的选择,且有实验数据作为验证^[30]。具体而言,通过对比不同参数下的模拟数据和实际实验测量得到的黏度和扩散系数来确定最优的力场参数。

设定了 5 组温度参数来对每一个体系进行宽温域下的模拟研究,分别是 253、273、298、323、343 K。对于每一个盐浓度下的体系,首先建立一个相对较大的模拟盒子,把相应数量的粒子随机放入模拟盒子中,然后使用共轭梯度(CG)算法对初始结构进行优化,接着对体系在 NPT(恒温恒压)系综下进行升温或者降温操作。在 NPT 计算中采用了 Nose–Hoover 方法来控制恒定温度和恒定压力,压力设置为 1 个大气压。经过 10~20 ns 的分子动力学计算之后得到了每一个温度下的平衡态体系。最后在 NVT(恒温恒体积)系综下进行了 100~200 ns 的计算,将此步的结果做进一步的数据分析。在整个计算过程中,模拟步长为 1 fs,数据输出间隔分别为 50 fs(用于输出计算黏度的压力张量)、1 ps(用于输出计算均方位移的“解缠”原子坐标(unwrapped coordinates))、10 ps(用于包括联合分布函数、关联

矩阵、二聚体寿命等基于轨迹的分析)。

在数据的后处理和分析中,使用了自主开发的基于 Fortran 和 Python 的脚本以及 TRAVIS 等后处理工具^[31–33]。自主开发的脚本是特别针对分析分子动力学数据的算法,在计算黏度、均方位移(以及由其得来的扩散系数和离子电导率等)、二聚体寿命、溶剂化配位环境等性质时具有明显的特色和优势。

2 结果与讨论

溶剂化结构是电解液微观性质分析中重要的一环,它在一定程度上决定了体系的微观结构性以及影响着动力学和热力学性质。径向分布函数($g(r)$, 例如, RDF)以及由其得到的配位数(CN)作为分析溶剂化结构最基础的手段,被广泛应用于电解液的研究当中。也是首先计算了体系在不同浓度、不同温度下的径向分布函数,如图 1c 和图 1d 所示的水分子中氧原子(Ow)在阳离子 Li 周围的径向分布函数(图中分别展示了 2 个体系的代表性溶剂化结构)。通过对比不同温度下的 Li–Ow 径向分布,发现在超高浓度体系(20 mol/kg, 以下称高浓体系)中其受到温度的影响微乎其微,在较低浓度下(3.5 mol/kg, 以下称低浓体系)其最高峰数值受到温度的影响有轻微变化但不明显。从热力学角度来说,高浓体系中 Li 和水分子之间结合更为稳定。

为了进一步解释这个现象,通过式(1)计算了 Li–Ow 之间的平均力势能(PMF):

$$\text{PMF} = -k_{\text{B}}T \ln(g(r)) \quad (1)$$

式中: $g(r)$ 为 Li–Ow 间的径向分布函数; k_{B} 为 Boltzmann 常数; T 为温度。可以看到 PMF 本身是关于温度 T 的函数,因此为了得到更直观的数值比较,将最终的 PMF 以 $k_{\text{B}}T$ 为单位展示在图 1e 和图 1f 中。通过 PMF 曲线可以得到研究对象间的热力学自由能势垒。具体而言,在图 1e 和图 1f 中,曲线最低点的数值代表了 Li–Ow 间的溶剂化“结合能”,而曲线最低点和近邻极高值点之间的差值代表了 Li–Ow 间的第一溶剂化壳层活化能或者叫“逃逸能”。从图 1e 和 1f 中可见,高浓体系中无论是 Li–Ow 溶剂化结合能还是活化能几乎都不具有温度依赖性,而低浓体系展示出了一定温度依赖性,特别是活化能在低浓体系不同温度下的差值有 1~2 $k_{\text{B}}T$ 的大小。高浓体系的 Li–Ow 结合能(绝对值)略高于低浓体系,表明在该体系中 Li 和水分子之

间的结合强度更高,其微观溶剂化结构更具有热力学稳定性。

此外,在径向分布函数中有 2 个数值是特别要关注的,它们分别是第一极高点(通常是最高值点)的高度数值和其对应的横坐标数值。通过上述的

分析可以发现,第一极高点的高度数值代表了结合强度,而其对应的横坐标数值则代表了在该距离处粒子的径向分布概率达到了最高。如果把这 2 个物理量做一个耦合分析,便可以得到关联矩阵,如图 2a 和图 2b 所示。

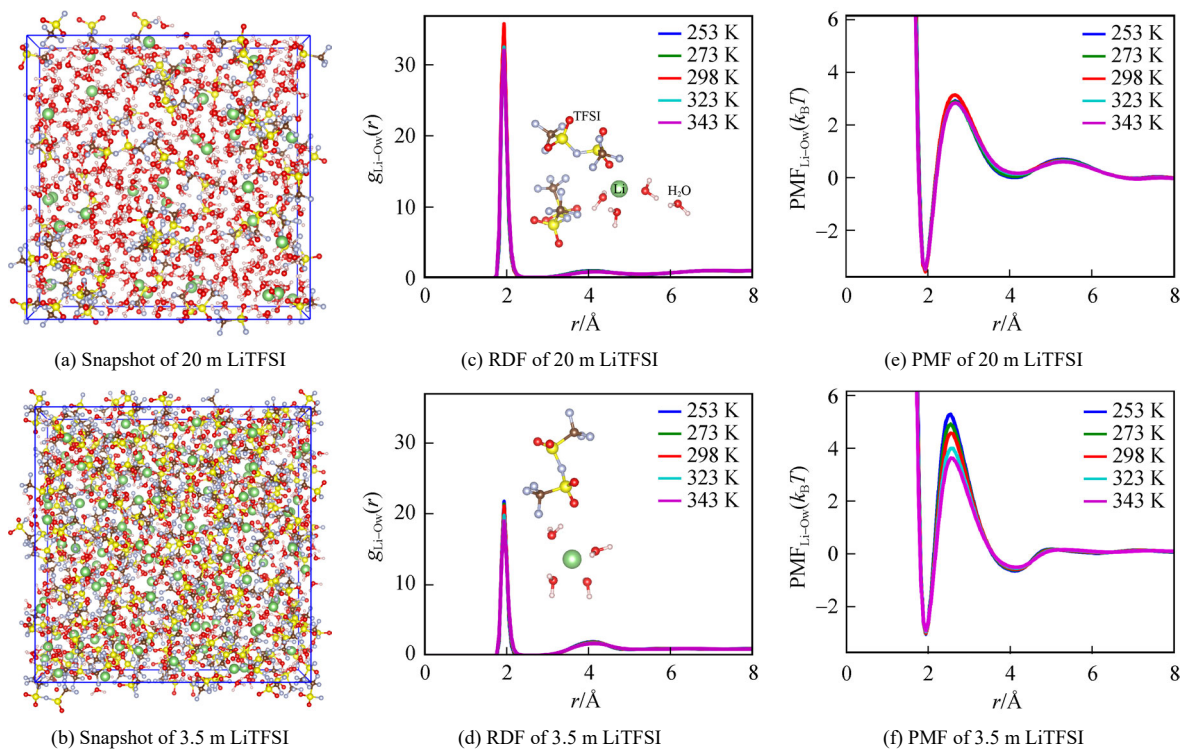


图 1 计算模拟体系快照及径向分布函数和平均力势能

Fig. 1 Snapshots of the simulation box, and their radial distribution function (RDF) and potential of mean force (PMF)

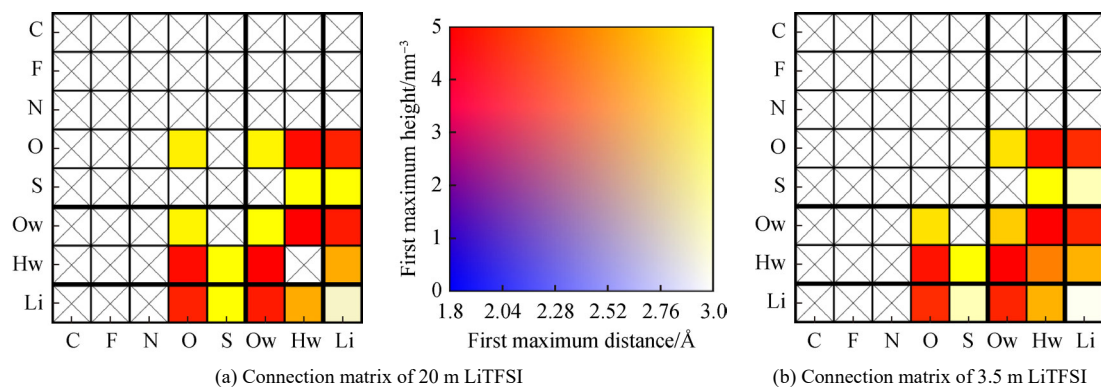


图 2 关联矩阵

Fig. 2 Connection matrix

图 2a 为高浓体系下各组分原子之间的关联矩阵(不包含同一分子内部的关联),我们可以看到红色区域代表了 2 原子接触距离更近且结合强度更高,这一部分主要是来自 Li-Ow、Li-O、Hw-O、Hw-Ow 4 组原子对,其中前 2 组代表了 Li 的第一溶剂化壳层中的 2 个 O 原子及其来源,后 2 组代

表了体系中形成的氢键及其位置。除此之外,黄色区域代表了虽然原子间接触距离相对较远(仍然在 3 $\text{\AA}$ 之内),但是结合强度也很高,如 Li-Hw、Li-S、Hw-S、Ow-O、Ow-Ow、O-O 原子对。根据分子结构和溶剂化结构可以分析这些原子对的来源,例如 Li-Hw 的出现主要是由于 Li-Ow 的近

距离形成使得跟 Ow 成键的 Hw 出现在 Li 周围。关联矩阵还给出了一个重要的信息就是, Li-Li 之间在 3 Å 左右的距离形成了原子对, 这是很有意思的现象, 最近也被报道过^[34], 也将在 Li-Li 二聚体的研究中(见图 3)对这一细节进行分析。

在低浓体系中(见图 2b), 关联矩阵展示出了类似于高浓体系的结果, 但是也有些不同之处。主要表现在 Hw-Hw 原子对的出现和 O-O 原子对的缺失, 前者是由于在低浓体系中充足的水分子之间形成了近距离的氢键导致临近 Hw 原子之间存在短距离的接触。这也反向说明了在高浓体系中水分子之

间氢键的缺失或者距离拉大^[35]。O-O 原子对的缺失是由于阴离子浓度的降低使得出现阴离子聚集体的概率降低。此外, 在低浓体系中虽然也出现了 Li-Li 原子对, 但是其结合强度极低或者说出现概率很低。因此, 在接下来的讨论中将侧重点放在高浓体系中 Li-Li 原子对的分析上。

图 3 深入研究了高浓体系中 Li 二聚体的出现及其相关性质。首先图 3a 展示了高浓体系中 Li-Li 对的径向分布函数, 可以看到第 1 个峰值出现在 3 Å 处, 且随着温度的降低, 峰值逐渐增大, 即结合强度更大或者结合时间更长。

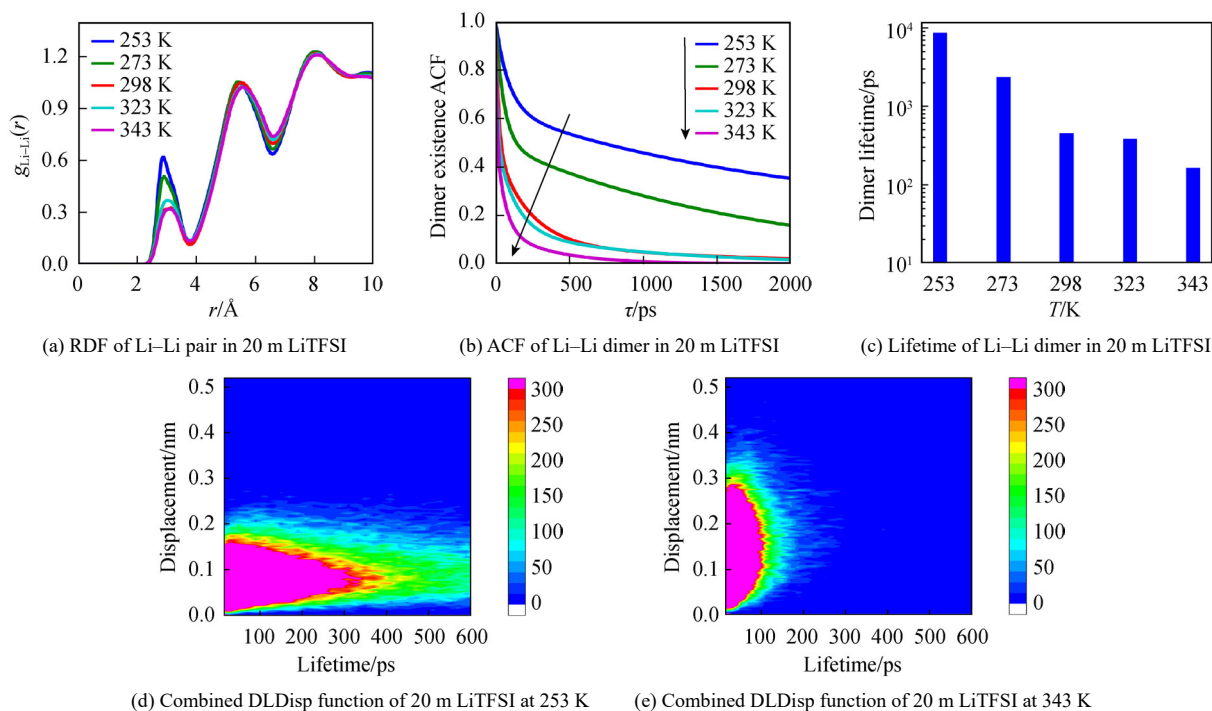


图 3 Li-Li 径向分布函数、二聚体自相关函数和二聚体寿命、联合二聚体寿命/位移分布函数在 253 K 和 343 K
Fig. 3 RDF of Li-Li pair in 20 m LiTFSI, Li-Li dimer existence auto-correlation function (ACF) and its extracted dimer lifetime, combined dimer lifetime/displacement (DLDISP) function at 253 K and 343 K

通过计算二聚体共存的自相关函数可以得到二聚体的结合时间(或者叫二聚体寿命)。图 3b 和图 3c 分别展示了计算的高浓体系中 Li-Li 二聚体的自相关函数以及由其拟合得到的二聚体寿命。随着温度的升高, 二聚体自相关函数下降速度迅速增大, 对应二聚体寿命明显缩短, 从 8500 ps 下降到 160 ps, 这与温度升高引起的布朗运动加速是一致的, 也可以通过后面动力学性质的分析来印证。除了二聚体的寿命以外, 还可以通过联合分布函数得到二聚体在这期间的运动距离。如图 3d 和图 3e 所示, 通过计算 Li-Li 二聚体寿命/位移函数分别分析了该二聚体在极低温和极高温时的联合分布, 不

同颜色代表了概率分布。从图 3d 中可以明显地发现, 在低温时联合分布呈横向长条形, 集中在寿命 0~600 ps (甚至更长的时间尺度上, 为了便于和高温时的分布比较, 图中未展示横坐标大于 600 ps 的情况)区间内, 与此同时二聚体的移动距离在 2 Å 之内。与之相反, 在高温联合分布图出现了截然不同的情况, 分布集中在 150 ps 之内, 二聚体移动距离扩大到 3 Å 左右。

通常来讲, 电解液的动力学行为相比结构性质能够更明显地受到温度的影响。在接下来的讨论中也将对 2 种电解液在宽温域下的扩散等动力学性质进行研究。图 4 为体系黏度的计算分析结果, 使用

Green-Kubo 关系式来计算体系黏度:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \sigma_{\alpha\beta}(0) \cdot \sigma_{\alpha\beta}(t) dt \quad (2)$$

式中: $\sigma_{\alpha\beta}$ 为压力张量在不同方向上的分量, 在计算中总共选取了 5 个方向做平均值以提高计算结果精确度, 分别为 xy 、 xz 、 yz 、 $xx-yy$ 、 $2zz-xx-yy$ 。首先选取了采样间隔为 50 fs 的压力张量作为分子动力学模拟的输出结果, 如此短的时间间隔被证实是非常有必要的。通过式(2)将压力张量的自相关函数做统计平均值并积分之后得到了黏度随时间的演化, 如图 4a 和图 4b 所示, 曲线最终收敛至平台处的平均值即为体系黏度。在高浓体系中黏度可想而知要更大一些, 尤其是当低温时, 黏度变得很高, 而且达到平衡所需的时间也会更长(见图 4a 插图)。麦克斯韦尔弛豫时间就是用来表征体系结构弛豫时间的其中一个物理量, 它可以从体系黏度随时间的演化关系中得到。当黏度 $\eta(\tau) = \eta(\infty)(1 - 1/e)$ 时, 所

需要的时间 τ 就是麦克斯韦尔弛豫时间(见图 4a 插图中的虚线)。

计算得到的黏度和弛豫时间结果展示在图 4c 和图 4d 中, 可以明显看到在低温下高浓体系的黏度可以达到 600 mPa·s, 与此同时结构弛豫时间超过 900 ps。如此高的黏度和弛豫时间将会给体系带来诸多影响, 例如体系中粒子的扩散速率、电导率等, 最终导致体系离子传输受限, 进而影响电解液的低温性能^[36]。高浓体系在高温 343 K 的黏度和弛豫时间分别下降到只有 18 mPa·s 和约 30 ps, 提示了其在高温下的良好应用前景。在低浓体系中(见图 4d), 黏度和弛豫时间与温度呈线性变化趋势, 当温度逐渐升高时, 两者分别从 14 mPa·s 和 17.5 ps 降低到 2 mPa·s 和 2.5 ps。2.5 ps 的结构弛豫时间也就决定了必须要缩短压力张量采样间隔(本工作采用 50 fs)才能更精确地计算体系黏度。

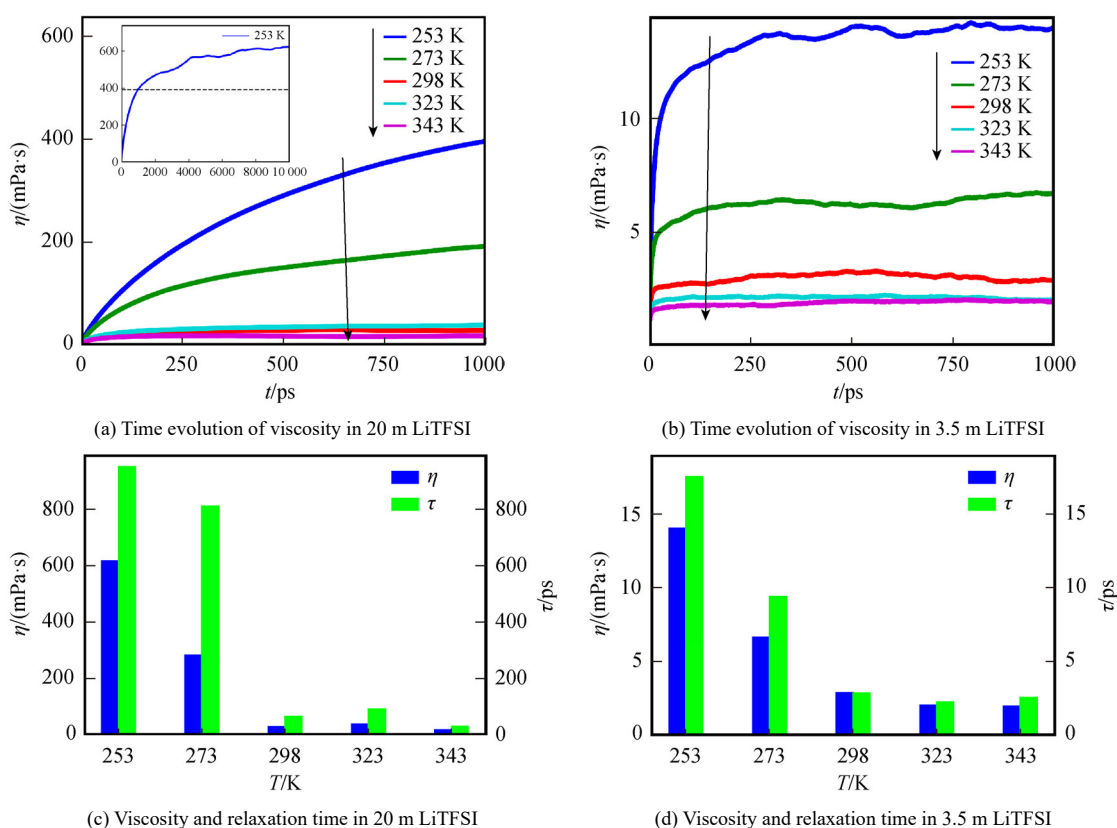


图 4 黏度随时间的演化, 黏度及弛豫时间

Fig. 4 Time evolution of viscosity, viscosity data and relaxation time

扩散系数是研究电解液时最主要的动力学性质之一, 分子动力学模拟是用来计算扩散系数的主要手段之一。想要通过分子动力学模拟获得精确的扩散系数, 除了选择合适的力场参数以外,

对于高浓体系或者黏度较大的体系还需要进行长时的模拟(200 ns, 甚至更多)。最终得到的结果是可以直接和实验测量数据作比较, 并以此来优化参数选择和提高计算精确度、置信度。本工作使

用了之前的工作中经过优化选择的力场参数,在多个维度和实验数据进行了比较,再配合使用我们自己开发的脚本分析工具,可以更精确地计算扩散系

数以及与此相关的离子电导率等性质。图 5a 和图 5b 展示了计算的各组分自扩散系数及其与温度的关系。

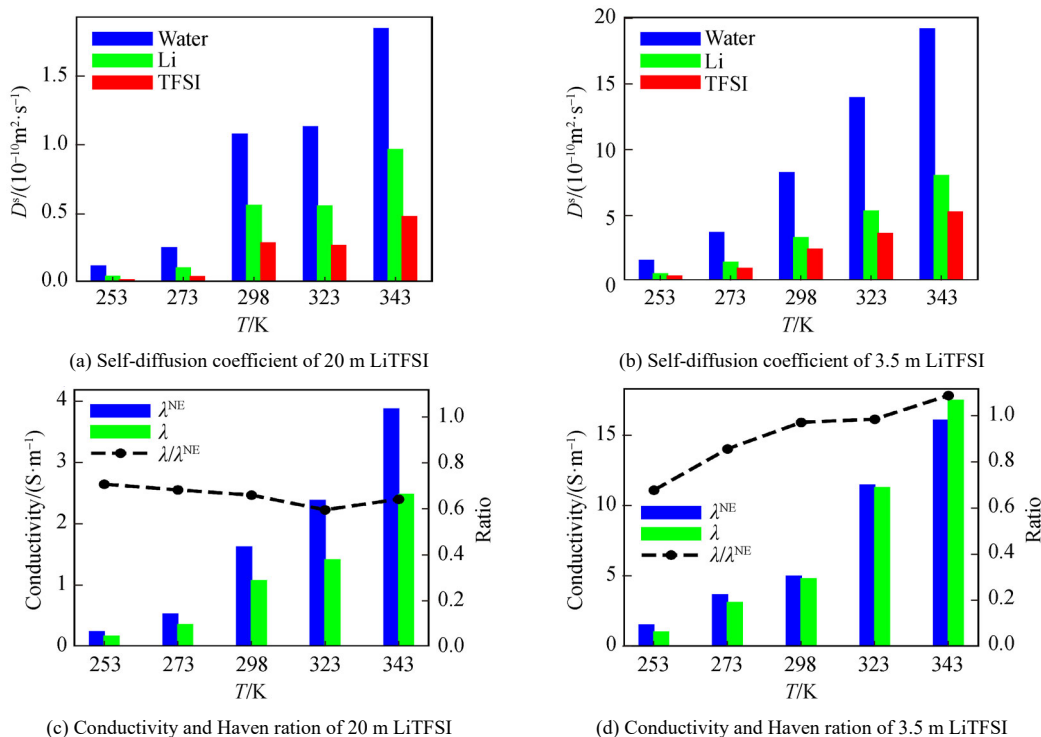


图 5 各组分扩散系数, 离子电导率和 Haven 比率

Fig. 5 Self-diffusion coefficients, ionic conductivity and Haven ratio of LiTFSI based electrolytes

在高浓体系下,无论是水分子还是阴、阳离子,在整体上都是随着温度的升高,扩散系数逐渐增大。从细节上来看,当温度从 298 K 升至 323 K 时,虽然水分子的扩散系数有所增加,但是阳离子 Li 和阴离子 TFSI 的扩散系数均变化不大,这也与上述黏度系数的分析一致(从 298K 到 323K 时,黏度略微升高)。从这里可以看出,高浓体系在这个温度区间内可能存在特殊的阴阳离子聚集结构,从而导致了这一特殊现象。与之对比,在低浓体系中(见图 5b),各组分的扩散系数均随着温度升高而逐渐增大。

利用分子动力学数据计算离子电导率存在 2 种方式,其中之一为 Nernst–Enstein 关系式:

$$\lambda^{\text{NE}} = \frac{Ne^2}{k_{\text{B}}TV} \sum_{\alpha} q_{\alpha}^2 D_{\alpha} \quad (3)$$

式中: N 为离子数; V 为溶液体积; q_{α} 为离子所带电荷数; D_{α} 为上述计算的自扩散系数,该关系常被用作近似的计算离子电导率。在一些情况下,例如低浓度且粒子间的运动互相独立时,该关系式可以较好地反映体系的电导率。但是在更多的情况下,特别是高浓体系中,粒子间的运动是互相影响彼此

的,因此需要把这种集体扩散考虑进去:

$$\lambda = \frac{e^2}{k_{\text{B}}TV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left| \sum_i q_i \delta r_i(t) \right|^2 \quad (4)$$

式中: δr_i 为第 i 个粒子的位移, $\sum_i$ 求和遍历了所有的阳离子和阴离子,不仅包含自扩散项,也包含所有不同粒子间的集体扩散($\delta r_i(t) \cdot \delta r_j(t)$, $i \neq j$)。

在本工作中,使用以上 2 种方法分别计算了解液体系的离子电导率,如图 5c 和图 5d 所示。无论是高浓体系还是低浓体系中,离子电导率均随温度的升高而增大,增幅接近或者超过 1 个数量级。此外,还可以通过 2 种方法得出的电导率得到一个比率,即 Haven 比率,它由 $\lambda/\lambda^{\text{NE}}$ 的比值计算所得。Haven 比率可以反应体系中集体扩散对离子电导率的影响,通常情况下其数值是小于 1 的,也就是说集体扩散一般会给体系离子电导率带来负面的影响。在高浓体系中 Haven 比率维持在 0.6~0.7 之间,在低温时略高,这表明在该体系中存在广泛地集体扩散行为。与之相反,低浓体系中 Haven 比率变化很大,整体上随温度升高呈上升趋势。这说明低浓体系在温度较低时集体扩散行为对离子电导率的

影响更为明显, 当温度达到一定数值(例如 298 K)后, Haven 比率接近 1, 即集体扩散行为在高温时几乎不影响离子电导率。需要指出的是, 在 343 K 时 Haven 比率略微超过 1, 这个可能是由计算误差所导致的, 具体情况需要进一步的分析并结合实验来验证。

3 结论

采用分子动力学模拟方法研究了 LiTFSI 基水系电解液在 2 种浓度下的微观结构与动力学性质及其在极端温度下的行为。研究表明, 通过结合径向分布函数及其衍生的平均力势能分析, 高浓度体系的微观溶剂化结构表现出显著的热稳定性, 尤其在高温下仍能维持结构完整性。这为高浓水系电解液在极端温度(特别是高温)下的优异性能提供了微观层面的理论解释。然而, 动力学性质分析(如黏度、扩散系数等)表明, 高浓体系在低温下存在离子传输受限的问题。结合已有研究, 水系电解液的低温性能可通过引入共溶剂、双盐或添加剂等策略优化, 从而拓展其宽温域应用潜力。

另一方面, 通过关联矩阵和 Li-Li 二聚体联合分布函数的分析, 揭示了电解液体系结构与动力学行为之间的微观耦合关系。提出的分析方法不仅为电解液体系的微观机理研究提供了新视角, 也为新型电解液的设计奠定了理论基础。

随着实验表征与理论模拟的深度融合, 二者已成为电解液研究的常规范式。未来研究中, 模拟方法(包括第一性原理分子动力学、机器学习分子动力学等)的持续创新^[37-38], 以及分析方法的不断改进, 将在提升计算精度的同时, 为实验现象的阐释提供更坚实的理论支撑。

参考文献:

- [1] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. Chem Rev, 2014, 114(23): 11503–11618.
- [2] XIAO P T, YUN X R, CHEN Y F, et al. Insights into the solvation chemistry in liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. Chem Soc Rev, 2023, 52(15): 5255–5316.
- [3] WEI J, ZHANG P B, SUN J J, et al. Advanced electrolytes for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. Chem Soc Rev, 2024, 53(20): 10335–10369.
- [4] ZHANG S Q, LI R H, DENG T, et al. Oscillatory solvation chemistry for a 500 W·h·kg⁻¹ Li-metal pouch cell[J]. Nat Energy, 2024, 9: 1285–1296.
- [5] XIE H L, CHENG H R, KUMAR P, et al. Thermodynamic and kinetic behaviors of electrolytes mediated by intermolecular interactions enabling high-performance lithium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2024, 18(33): 22503–22517.
- [6] TRAN Y H T, AN K, VU D T T, et al. High-voltage electrolyte and interface design for mid-nickel high-energy Li-ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2025, 10(1): 356–370.
- [7] HAN J, MARIANI A, PASSERINI S, et al. A perspective on the role of anions in highly concentrated aqueous electrolytes[J]. Energy Environ Sci, 2023, 16(4): 1480–1501.
- [8] ZHANG H, LIN Y F, WANG J H. Design of localized high-concentration electrolytes from the perspective of physicochemical properties[J]. J Phys Chem Lett, 2024, 15(32): 8378–8386.
- [9] BORODIN O, SELF J, PERSSON K A, et al. Uncharted waters: Super-concentrated electrolytes[J]. Joule, 2020, 4(1): 69–100.
- [10] YAMADA Y, WANG J H, KO S, et al. Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes[J]. Nat Energy, 2019, 4: 269–280.
- [11] SUO L M, BORODIN O, GAO T, et al. “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries[J]. Science, 2015, 350(6263): 938–943.
- [12] YANG C Y, CHEN J, QING T T, et al. 4.0 V aqueous Li-ion batteries[J]. Joule, 2017, 1(1): 122–132.
- [13] YAMADA Y, USUI K, SODEYAMA K, et al. Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries[J]. Nat Energy, 2016, 1(10): 16129.
- [14] YANG C Y, CHEN J, JI X, et al. Aqueous Li-ion battery enabled by halogen conversion-intercalation chemistry in graphite[J]. Nature, 2019, 569(7755): 245–250.
- [15] KIM J, KOO B, LIM J, et al. Dynamic water promotes lithium-ion transport in superconcentrated and eutectic aqueous electrolytes[J]. ACS Energy Lett, 2022, 7(1): 189–196.
- [16] REBER D, BORODIN O, BECKER M, et al. Water/ionic liquid/succinonitrile hybrid electrolytes for aqueous batteries[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(20): 2112138.
- [17] ZHU Y Y, ZHENG S H, LU P F, et al. Kinetic regulation of MXene with water-in-LiCl electrolyte for high-voltage micro-supercapacitors[J]. Natl Sci Rev, 2022, 9(7): nwac024.
- [18] ZHOU A X, ZHANG J K, CHEN M, et al. An electric-field-reinforced hydrophobic cationic sieve lowers the concentration threshold of water-in-salt electrolytes[J]. Adv Mater, 2022, 34(47): 2207040.
- [19] LI C C, ZHANG S Y, WANG Y F, et al. Dual breaking of ionic association in water-in-LiTFSI electrolyte for low temperature battery applications[J]. J Power Sources, 2022, 544: 231874.
- [20] YUAN S, CAO S K, CHEN X, et al. Anion-modulated solvation sheath and electric double layer enabling lithium-ion storage from -60 to 80 °C[J]. J Am Chem Soc, 2025, 147(5): 4089–4099.
- [21] LI Z, WANG L, HUANG X D, et al. Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI): A prominent lithium salt in lithium-ion battery electrolytes—fundamentals, progress, and future perspectives[J]. Adv Funct Mater, 2024, 34(48): 2408319.
- [22] LIM J, PARK K, LEE H, et al. Nanometric water channels in water-in-salt lithium ion battery electrolyte[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(46): 15661–15667.
- [23] LIU X Y, LEE S C, SEIFER S, et al. Insight into the nanostructure of “water in salt” solutions: A SAXS/WAXS study on imide-based lithium salts aqueous solutions[J]. Energy Storage Mater, 2022, 45: 696–703.
- [24] LI Z J, JEANMAIRET G, MÉNDEZ-MORALES T, et al. Confinement effects on an electron transfer reaction in nanoporous

- carbon electrodes[J]. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8(9): 1925–1931.
- [25] LI Z J, JEANMAIRET G, MÉNDEZ-MORALES T, et al. Capacitive performance of water-in-salt electrolytes in supercapacitors: A simulation study[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(42): 23917–23924.
- [26] ZHANG Y, LEWIS N H C, MARS J, et al. Water-in-salt LiTFSI aqueous electrolytes. 1. liquid structure from combined molecular dynamics simulation and experimental studies[J]. *J Phys Chem B*, 2021, 125(17): 4501–4513.
- [27] ZHANG Y, MAGINN E J. Water-In-salt LiTFSI aqueous electrolytes (2): Transport properties and Li^+ dynamics based on molecular dynamics simulations[J]. *J Phys Chem B*, 2021, 125(48): 13246–13254.
- [28] BORODIN O, SUO L M, GOBET M, et al. Liquid structure with nano-heterogeneity promotes cationic transport in concentrated electrolytes[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 10462–10471.
- [29] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. *Comput Phys Commun*, 2022, 271: 108171.
- [30] LI Z, BOUCHAL R, MENDEZ-MORALES T, et al. Transport properties of Li-TFSI water-in-salt electrolytes[J]. *J Phys Chem B*, 2019, 123(49): 10514–10521.
- [31] BREHM M, KIRCHNER B. TRAVIS - a free analyzer and visualizer for Monte Carlo and molecular dynamics trajectories[J]. *J Chem Inf Model*, 2011, 51(8): 2007–2023.
- [32] GEHRKE S, VON DOMAROS M, CLARK R, et al. Structure and lifetimes in ionic liquids and their mixtures[J]. *Faraday Discuss*, 2018, 206: 219–245.
- [33] BREHM M, THOMAS M, GEHRKE S, et al. TRAVIS-a free analyzer for trajectories from molecular simulation[J]. *J Chem Phys*, 2020, 152(16): 164105.
- [34] GOLOVIZNINA K, SERVA A, SALANNE M. Formation of polymer-like nanochains with short lithium-lithium distances in a water-in-salt electrolyte[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(12): 8142–8148.
- [35] HAN S. Dynamic features of water molecules in superconcentrated aqueous electrolytes[J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 9347.
- [36] YUE J M, ZHANG J K, TONG Y X, et al. Aqueous interphase formed by CO_2 brings electrolytes back to salt-in-water regime[J]. *Nat Chem*, 2021, 13(11): 1061–1069.
- [37] LI L L, CHENG H R, ZHANG J L, et al. Quantitative chemistry in electrolyte solvation design for aqueous batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(2): 1076–1095.
- [38] TROJANOWSKI L, et al. Molecular origin of nanoscale anion ordering of LiTFSI electrolytes revealed through SAXS/WAXS and molecular dynamics simulations[J]. *ACS Energy Lett*, 2025, 10(2): 696–702.

Structure and Dynamic Properties of Aqueous Electrolytes under Wide Temperature Range

LI Zhujie^{1,2}, LIU Ruirui³, LIU Xiaocun^{1,2}

(1. School of Civil Engineering, Shandong Jiaotong University, Jinan 250357, China; 2. Shandong Key Laboratory of Technologies and Systems for Intelligent Construction Equipment, Jinan 250357, China; 3. School of Rail Transportation, Shandong Jiaotong University, Jinan 250357, China)

Extended Abstract

Introduction Aqueous electrolytes have potential applications in electrochemical energy storage devices due to their intrinsic non-flammable properties. Though its electrochemical stability window is narrow and normally it is hard to form effective solid electrolyte interphase, some researchers conduct in-depth research and propose several related solutions. Water-in-salt (WiS) electrolytes, as one of super-concentrated aqueous electrolytes, become one of the most promising systems. Some studies indicate that they can maintain a good electrochemical performance in a wide temperature range. However, its microscopic mechanism is still unclear. Therefore, in this paper, the microscopic structure and dynamic properties of LiTFSI-based aqueous electrolytes were investigated *via* molecular dynamics simulations.

Methods All-atom classical molecular dynamics simulations were performed by using a software package named LAMMPS. The calculated system was composed of Li cation, TFSI anion and water molecules. The 20 mol/kg salt concentration system was selected as a main research object, and the component ratio was LiTFS:H₂O of 128:355. In addition, a system with a salt concentration of 3.5 mol/kg (LiTFSI:H₂O of 32:507) was also used as a comparison for simultaneous study. The selection principle of the two systems was to be consistent with that of the previous work. The force field parameters also followed the previous selection, where the simulation results were verified *via* the experimental data. Each system was simulated at different temperatures (*i.e.*, 253, 273, 298, 323 K, and 343 K). For each salt concentration system, a relatively large simulation box was established and randomly put the corresponding number of particles into the box. Afterwards, the equilibrium system at each temperature was obtained through the initial structure optimization, and the heating or cooling procedure under the NPT ensemble. Finally, the production runs of 100–200 ns was carried out under the NVT ensemble, and the results of this step were used for post-analysis. In the whole production runs, the simulation timestep was 1 fs, and the data output interval was 50 fs for stress tensors, 1 ps for unwrapped coordinates, and 10 ps for trajectory-based analysis.

Results and discussions The RDF calculations indicate that in the super-concentrated system (20 mol/kg), it is hardly affected by temperature, and at a lower concentration (3.5 mol/kg), the peak value is slightly affected by temperature. This indicates that the microscopic solvation structure between Li and water molecules in the high concentration system is more thermodynamically

stable. To further explain this phenomenon, we calculate the potential of mean force (PMF). The results show that the solvation binding energy and activation energy of Li–Ow in the high concentration system both are almost temperature-independent, while the low concentration system shows a certain temperature dependence for the activation energy differences of $1\text{--}2\ k_{\text{B}}T$ in the temperature range.

Furthermore, the connection matrix analysis (where the red region represents a closer contact distance between the two atoms and a higher binding strength) show that this part is mainly from Li–Ow, Li–O, Hw–O, Hw–O four pairs. The first two pairs represent O atom from the first solvation shell of Li, and the latter two groups represent the hydrogen bonds. In addition, the yellow region represents that although the contact distance between atoms is relatively far (*i.e.*, still within 3 Å), the binding strength is still high, such as Li–Hw, Li–S, Hw–S, Ow–O, Ow–Ow, O–O pairs. The connection matrix also gives important information that the Li–Li pair is formed at a distance of about 3 Å, which is an interesting phenomenon.

The properties of Li–Li dimers in high concentration systems are investigated. Through the RDF, the first peak appears at 3 Å, and the peak gradually increases as the temperature decreases, implying a more intense binding or a longer binding time. From the auto-correlation function (ACF) and the lifetime of the dimer existence, the ACF decreases rapidly with the increase of temperature, and the lifetime decreases significantly from 8500 ps to 160 ps, which is consistent with the Brownian motion and can also be confirmed *via* the analysis of dynamic properties.

Also, the relationship among the viscosity, diffusion coefficient, ionic conductivity and their temperature dependence of the two studied systems is analyzed. In general, the dynamic properties are obviously affected by temperature, both in high concentration system and low concentration system. In the analysis of the ionic conductivity, the Haven ratio is calculated to characterize the effect of collective diffusion in the system. The results show that the collective diffusion behavior in the high concentration system significantly affects the ionic conductivity, and is independent of temperature. At a low concentration, the effect of collective diffusion on ionic conductivity changes with temperature, and the effect gradually disappears at high temperatures.

Conclusions In this work, molecular dynamics simulations were used to investigate the microscopic structure and dynamic properties of a typical aqueous electrolyte at two concentrations and their performance in a wide temperature range. The thermal stability of the micro-solvation structure of the high concentration system was analyzed *via* the RDF and PMF, providing a microscopic explanation for the excellent performance of super-concentrated aqueous electrolyte at extreme temperatures. The analysis of the connection matrix could further clarify the microscopic picture of the studied system. The analysis of the properties of Li–Li dimers could be related to the structure and dynamic behavior. The study of dynamic properties such as viscosity, diffusivity and conductivity showed the intrinsic coupling between them and their relationship with structural properties. In particular, the coupling relationship between collective dynamics and conductivity in two different concentration electrolyte systems was proposed and compared.

Keywords aqueous electrolyte; lithium bis trifluoromethanesulfonyl imide; molecular dynamics