

温度调控镁金属阳极枝晶生长的相场模拟*

耿泽¹⁾ 王佳晨¹⁾ 赵宇宏^{1)2)†}

1) (中北大学材料科学与工程学院, 高性能铝/镁基材料教育部共建协同创新中心, 先进铸造与智能成形山西省重点实验室, 太原 030051)

2) (北京科技大学, 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

(2026年2月12日收到; 2026年3月6日收到修改稿)

镁电池因镁资源储量丰富且具有较高的体积能量密度, 近年来受到广泛关注. 虽然相较于传统锂电池, 镁负极的枝晶生长趋势较弱, 但在高电流密度下, 枝晶问题依然不可避免. 因此, 必须深入研究镁枝晶的生长机制, 以规避其带来的安全性风险. 本研究基于相场法, 在开源软件 MOOSE 框架下构建了热-电化学耦合模型, 系统研究了温度对镁枝晶生长行为的影响机理. 模型中, 镁离子扩散系数采用阿伦尼乌斯形式表征, 模拟了不同环境温度下镁电沉积的形貌演化、离子浓度分布及电势场特征. 结果表明, 温度升高显著提升镁离子扩散速率, 缓解界面浓度极化, 削弱尖端效应, 使沉积界面趋于平整, 枝晶形态由针状向块状转变, 枝晶生长速率下降, 形核数量减少. 在相同枝晶长度条件下, 350 K 时的稳定沉积层厚度较 280 K 提升约 7 倍. 温度调控通过平衡扩散过程与反应过程, 有效抑制枝晶纵向生长, 增强沉积均匀性. 本研究揭示了温度对镁枝晶生长的调控机制, 为提升镁电池充电安全性与界面稳定性提供了理论依据与模拟支持.

关键词: 镁离子电池, 枝晶生长, 相场法, 温度**DOI:** 10.7498/aps.75.20260240**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260240

1 引言

随着工业化进程不断加快, 温室效应问题日益突出. 为实现碳减排目标, 交通领域的全面电气化已成为重要发展方向, 这也极大地推动了锂离子电池的市场需求与应用规模^[1]. 然而, 人们对锂离子电池未来发展的担忧, 推动了对新型储能体系的探索. 其中, 可充电镁电池 (rechargeable magnesium-metal batteries, RMBs) 凭借其独特优势受到广泛关注. 金属镁具有成本低、安全性高、体积容量大等优点, 同时较低的还原电位也有利于镁金属电极实现更高的电动势与能量密度. Liu 等^[2] 的研究表明, 镁在沉积过程中易形成多面体结构, 而锂则易出现枝晶生长. Xiong 等^[3] 通过相场模拟对比了锂与镁的沉积形貌, 发现镁的沉积层更加致密、表面

更平滑, 枝晶分支更少且长度更短. 这些优异特性使金属镁成为高体积能量密度电池负极的理想候选材料.

尽管镁电池相较于锂电池具有较低的枝晶形成倾向, 但在高电流密度或长时间循环下仍可能发生枝晶生长问题, 因此, 深入研究镁电池的枝晶抑制机制具有重要意义. 过度的枝晶生长可能导致隔板穿透、内部短路, 并可能引发热失控、燃烧甚至爆炸. 因此, 抑制枝晶形成对于提高电池安全性至关重要. 抑制枝晶生长的策略包括改变电解质成分, 采用功能性结构化电极, 或者施加如压力^[4]、磁场^[5]、光场^[6]、电场^[7]、温度场^[8]等. 电池内的温度主要靠内部欧姆产热和外界环境的影响, 其不仅影响了电解质溶液中镁离子的扩散系数和电导率, 也会影响镁金属阳极的原子转移以及影响固体电解质隔膜 (solid-electrolyte interphase, SEI 膜)^[9,10] 的

* 国家自然科学基金 (批准号: U23A20628, U25A20286) 和山西省科技重大专项 (批准号: 202301050201004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn

物理性质.

目前研究金属阳极枝晶生长的模拟方法包括密度泛函理论^[11]、分子动力学^[12]、动力学蒙特卡罗^[13]和相场法^[14-18]. 密度泛函理论和分子动力学作为微尺度技术, 能够准确计算不同物理条件下金属内的原子迁移能量和路径. 然而, 由于尺度的限制, 这些方法在描述枝晶形态演化方面的应用受到制约. 动力学蒙特卡罗方法则能在微观尺度上模拟枝晶的形态演化, 但难以精确描述不同物理环境下的枝晶生长行为. 相比之下, 相场法已成为理解温度依赖下的枝晶生长动力学和多个物理场的关键工具, 并且擅长于解决复杂的形态演化和多个物理场的耦合^[19-22]. Chen 等^[23]最早构建了仅考虑温度依赖性 Li^+ 扩散系数并耦合传热过程的电化学相场模型, 发现电池内部自加热与均匀提升初始温度均能起到抑制枝晶生长的作用. 实际上, 电化学反应系数与相场变量、温度均存在密切关联. 后续研究进一步提出了改进型热耦合相场模型, 将反应系数表示为温度的函数, 结果表明内部自加热对枝晶的促进或抑制效应, 取决于温度依赖的扩散过程与反应过程之间的竞争关系^[24]. 不过, 该改进模型仍仅聚焦于内部自加热效应. 近期, Jeon 等^[25]通过引入实验测得的、与温度相关的电极/电解质电导率、表面张力、反应速率及扩散系数, 构建了更为精确的热耦合相场模型, 发现温度升高会促进枝晶形成. 但该模型高度依赖实验参数, 限制了其在其他电池体系中的推广与应用.

在之前的研究中 Wang 等使用 Hong 和 Viswanathan^[26]的软件包探究了不同外加过电位^[27]和不同电解质^[28]下的镁电沉积. 通过研究镁离子浓度、化学势和电势的时空分布, 详细分析了镁金

属阳极界面生长过程. 本文在此模型的基础上研究了不同温度环境下的镁电沉积, 通过使用开源软件 (multiphysics object-oriented simulation environment, MOOSE) 构建对镁枝晶生长界面进行追踪的相场模型.

2 研究方法

2.1 相场模型

在电池充电时, 在外部电势作用下, 阴极材料中的镁离子会脱嵌出来, 通过电解质迁移到阳极材料中. 同时, 电子通过外电路从阴极迁移到阳极, 完成电能到化学能的转化. 此时镁金属阳极的电化学反应为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$. 当电池放电时, 镁离子从阳极材料中脱嵌出来, 通过电解质迁移到阴极材料中. 同时, 电子通过外电路从阳极流回阴极. 此时的镁金属阳极的电化学反应为 $\text{Mg} - 2\text{e}^- = \text{Mg}^{2+}$. 镁电池充放电原理图如图 1 所示.

在镁电沉积相场模型中引入一个非守恒序参量, $\xi = 1$ 时代表镁金属电极相, $\xi = 0$ 时代表电解质, $0 < \xi < 1$ 时代表过渡枝晶与电解质的过渡区域. 序参量对时间的演化方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} = & -L_{\sigma} [g'(\xi) - \kappa \nabla^2 \xi] \\ & -L_{\eta} h'(\xi) \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta_a}{RT} \right] \right. \\ & \left. - \frac{c_{\text{Mg}^{2+}}}{c_0} \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta_a}{RT} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1)$$

式中, L_{σ} 代表界面迁移率; $g(\xi) = W\xi^2(1-\xi)^2$ 是双阱势能函数, 可使 $g(0) = 0$, $g(1) = 1$, 分别代表两相; W 代表势垒高度; L_{η} 代表化学反应常数;

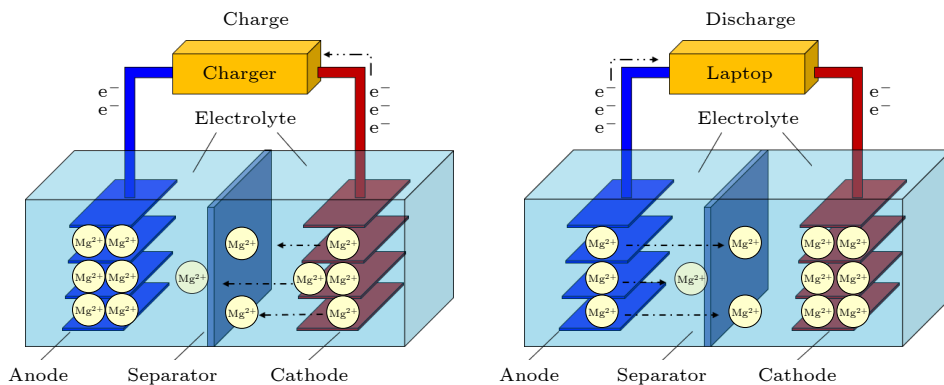


图 1 镁离子电池充放电模拟图

Fig. 1. Schematic diagram of the charge-discharge simulation of a magnesium-ion battery.

$h(\xi) = \xi^3(6\xi^2 - 15\xi + 10)$ 为差值函数, 可使 $h(0) = 0$, $h(1) = 1$; α 为对称因子; n 为化学反应中转移的电子数; F 为法拉第常数; R 为反应常数; T 为环境温度; t 为反应时间; η_a 为电荷转移过电位, 它是外加过电位 ϕ 与标准平衡半电池电势 E^θ 的差值, 在研究中这两者数据相同, 所以 $\eta_a = 0$; $c_{\text{Mg}^{2+}}$ 为镁离子浓度; c_0 为初始的镁离子浓度.

局部 Mg^{2+} 离子浓度 $c_{\text{Mg}^{2+}}$ 可以表示为

$$c_{\text{Mg}^{2+}} = c^l [1 - h(\xi)] = \frac{\exp\left[\frac{(\mu - \epsilon^l)}{RT}\right]}{1 + \exp\left[\frac{(\mu - \epsilon^l)}{RT}\right]} [1 - h(\xi)], \quad (2)$$

式中, c^l 表示镁在电解质相中的摩尔分数, 定义为 $c^l = -\frac{\partial f^l}{\partial \mu}$, 其中 f 是电解质的自由能密度, μ 代表镁的化学势; ϵ^l 代表电解质相中镁与中性组分在初始平衡态时的化学势之差, $\epsilon^l = \mu^{0l} - \mu^{0N}$.

化学势 μ 的时间演化可以表示为

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{1}{\chi} \left[\nabla \cdot \frac{D_0 c_{\text{Mg}^{2+}}}{RT} (\nabla \mu + nF \nabla \phi) - \frac{\partial h(\xi)}{\partial t} \left(c^s \frac{C_m^s}{C_m^l} - c^l \right) \right], \quad (3)$$

式中, C_m^s 和 C_m^l 分别是电极和电解质相的位点密度 (摩尔体积的倒数); c^s 和 c^l 分别代表电极相和电解质相中镁的摩尔分数; D_0 代表 Mg^{2+} 的有效扩散系数, 计算公式为 $D_0 = D_{\text{Mg}^{2+}} [1 - h(\xi)]$; 敏感系数 $\chi = \frac{\partial c^l}{\partial \mu} [1 - h(\xi)] + \frac{\partial c^s}{\partial \mu} h(\xi) \frac{C_m^s}{C_m^l}$.

电势 ϕ 的空间分布可以表示为

$$\nabla \sigma \nabla \phi = nF C_m^s \frac{\partial \xi}{\partial t}, \quad (4)$$

式中, 有效电导率 σ 与电极相 σ^s 和电解质相 σ^l 的电导率有关, 计算公式为 $\sigma = \sigma^s h(\xi) + \sigma^l [1 - h(\xi)]$.

电池体系的温度场演变主要由外部传热与内部产热共同决定, 对应的温度控制方程可表示为

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla k \nabla T + Q, \quad (5)$$

式中 C_p 代表比热容, ρ 代表密度, k 代表有效导热率, Q 代表发热率.

镁枝晶的生长行为受温度调控, 本质上是温度改变了 Mg^{2+} 在电解液中的扩散速率, 相应的扩散系数满足阿伦尼乌斯经验关系^[29]:

$$D = D_0 \exp \left[\frac{-E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300} \right) \right], \quad (6)$$

式中, D_0 是温度为 300 K 时电解质溶液的标准扩散系数, E_d 是 Mg^{2+} 的扩散势垒.

2.2 仿真方法及参数

方程 (1)–(6) 使用开源软件 MOOSE 框架^[30] 及其相场模块^[31] 求解. 选用 99% 纯度的镁金属作为金属阳极, 选择 0.4 mol/L 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} \cdot ((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl})_2/\text{THF}$ 作为电解质. 相场模型引入了界面能各向异性函数来描述晶面的择优生长方向. 使用 100×100 二维网格, 每个网格代表 $0.1 \mu\text{m}$. 使用 bdf2 格式和单矩阵预处理 (SMP), 求解类型为牛顿法. 自适应时间步长, 最大时间步长 (dt) 为 0.025 s , 设置最大模拟时间 T 为 1200 s , 长度、时间和能量标度的归一化常数分别为 $1 \mu\text{m}$, 1 s 和 $1.0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$. 为了模拟系统的局部不均匀性, 在序参量的值上增加了 0.04 的朗之万噪声水平. Dirichlet 边界条件应用于 X 维, 使得两侧的化学势固定为 0 (表示两端 Mg 物质的恒定浓度), 将序参量设为 1 (电极相位) 在左侧, 在右侧设为 0 (电解质相), 过电位设定在电极侧上. 通量边界条件沿着 Y 维应用于所有重要变量 (ξ , ϕ 和 μ). 边界条件示意图见图 2, 关键模拟参数列于表 1, 施加的过电位为 -0.26 V . 使用开源 ParaView 软件^[32] 对模拟结果进行可视化和处理. 本模型不考虑温度改变对电解质成分的影响.

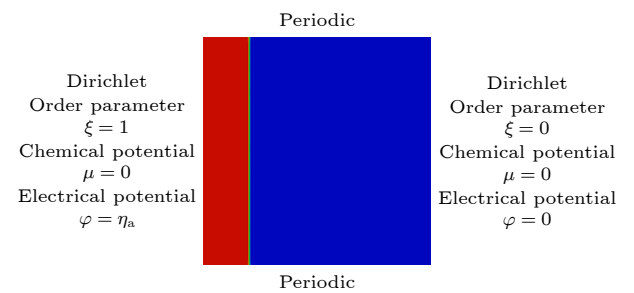


图 2 镁电沉积模拟边界条件图

Fig. 2. Schematic diagram of the boundary conditions for the magnesium electrodeposition simulation.

3 结果分析

如图 3 所示, 在外界温度为 280 K 、外加过电位为 -0.26 V 的条件下, 获得了镁金属阳极的枝晶

表 1 相场模拟参数
Table 1. Phase-field simulation parameters.

参数名称	符号	实际值	归一化值	来源
交换电流密度	i_0	10 A/m ²	10	[33]
电子转移数	n	2	2	—
界面能	γ	0.792 J/m ²	0.792	[34]
梯度能量系数	κ	7×10^{-8} J/m	0.07	Estimated
势垒高度	W	1.61×10^8 J/m ³	161	Computed
对称因子	α	0.5	0.5	[33]
电极的位点密度	C_m	7.14×10^4 mol/m ³	178.5	[35]
电解质的位点密度	C_m^l	1.354×10^4 mol/m ³	33.85	Computed
镁离子的扩散系数	$D_{Mg^{2+}}$	3×10^{-13} m ² /s	0.3	[33]
电极的电导率	σ^s	2.247×10^7 S/m	22470000	[36]
电解质的电导率	σ^l	0.023 S/m	0.023	[37]
界面迁移率	L_σ	2.5×10^{-7} m ³ /(J·s)	0.25	Estimated
电化学反应系数	L_η	0.0005 s ⁻¹	0.0005	Estimated

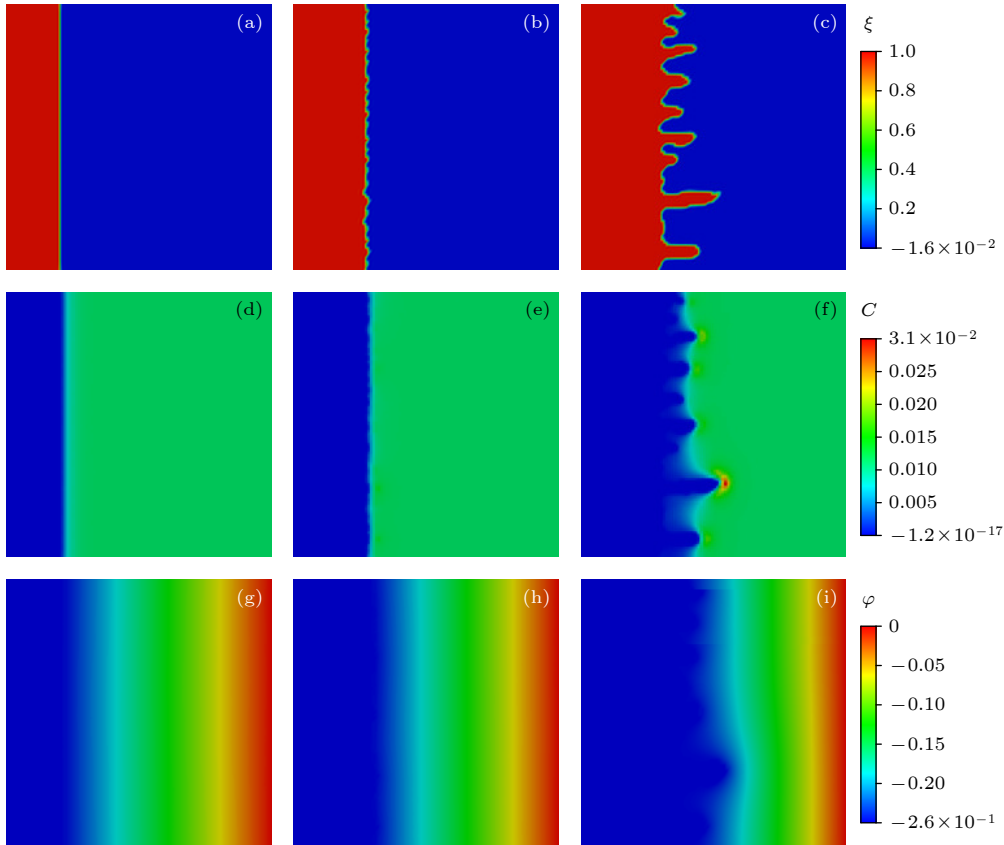


图 3 温度为 280 K 时, 镁电沉积的 (a)–(c) 形态演变、(d)–(f) Mg²⁺ 离子浓度演变和 (g)–(i) 电势演变 (a), (d), (g) 0 s; (b), (e), (h) 130 s; (c), (f), (i) 224 s

Fig. 3. (a)–(c) Morphological evolution, (d)–(f) Mg²⁺ concentration evolution, (g)–(i) potential evolution of magnesium electrodeposition at a temperature of 280 K: (a), (d), (g) 0 s; (b), (e), (h) 130 s; (c), (f), (i) 224 s.

生长形貌. 在 0 s 时 (图 3(a)), 电化学反应尚未发生, 无电沉积现象. 130 s 时 (图 3(b)), 经过一段稳定电沉积过程后, 枝晶晶核大量形成, 晶核半径呈

现明显的不均匀分布. 224 s 时 (图 3(c)), 大部分晶核已发展为枝晶结构, 最长枝晶达 2 μm, 宽度约为 0.5 μm. 枝晶的产生源于枝晶尖端区域的离子

浓度富集, 该现象与电势分布密切相关. 由图 3(g), (h) 可见, 在枝晶尚未形成阶段, 电势仅在 X 方向呈现规律性梯度分布, Y 方向电势保持恒定; 电极相电势处处相等, 而电解质相电势呈连续梯度分布. 这是由于电极相的电导率远高于电解质相, 使得电极相内部电势保持恒定.

如图 4(a) 所示, $Y = 3 \mu\text{m}$ 为 X 方向枝晶尖端的线, $Y = 4 \mu\text{m}$ 为 X 方向枝晶谷区的线, $X = 5 \mu\text{m}$ 为 Y 方向共同穿过枝晶与电解质的线. 图 4(b), (c) 表明, 无论在电沉积初期还是反应进行一段时间后, 电极相电势均稳定在 -0.26 V , 与前述分析一致. 由电极相进入电解质相后, 电势呈近似线性递增分布, 表明 X 方向存在由右指向左的稳定电场, 驱动 Mg^{2+} 从右侧电解质区域向阳极方向迁移. 图 4(d) 显示, 电解质区域内电势分布存在局部扰动, 其波动特征与枝晶长度分布相关; 而电极相内电势仍保持恒定. 该现象说明枝晶形成后, 不仅在 X 方向存在电场, Y 方向亦出现电场分量, 方向由枝晶谷区指向尖端. 由此, Mg^{2+} 由谷区间枝晶尖端定向迁

移, 导致尖端区域 Mg^{2+} 浓度显著富集, 如图 3(f) 所示. 该电场诱导的浓度极化进一步促进枝晶纵向生长, 一旦枝晶长度超过隔膜厚度, 将引发隔膜穿透并导致电池内部短路.

为系统揭示温度对镁电沉积行为的影响规律, 进一步开展了环境温度分别为 300 K 和 350 K 条件下的镁电沉积形貌演化模拟研究, 相应结果如图 5 与图 6 所示. 与 280 K 条件下的研究思路一致, 分别选取电化学反应尚未启动阶段、枝晶晶核初始形成阶段以及枝晶最大纵向生长长度达 $2 \mu\text{m}$ 阶段 3 个特征时间点, 系统对比分析了不同温度下镁沉积的形貌演化特征、 Mg^{2+} 浓度空间分布及电势场分布规律. 结果表明, 在不同温度条件下, 枝晶生长仍主要由电池内部电场驱动的尖端浓度富集机制所主导, 该结论与 280 K 条件下获得的机理认识高度一致. 然而, 随着环境温度的显著提升, 镁电沉积的微观形貌特征发生了明显演变. 具体而言, 温度升高不仅影响了枝晶的形核密度与生长速率, 还显著改变了枝晶的几何形态与界面稳定性.

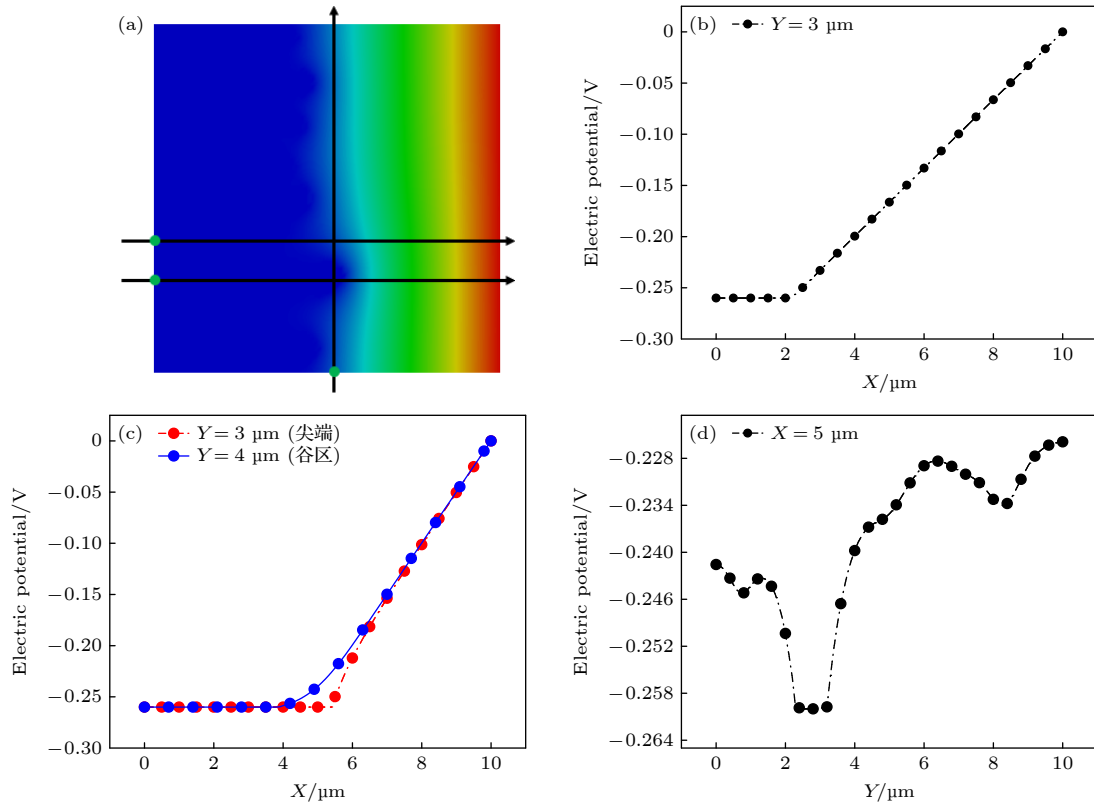


图 4 (a) 224 s 时电势分布, 3 条黑线为 $X = 5 \mu\text{m}$, $Y = 4 \mu\text{m}$, $Y = 3 \mu\text{m}$; (b) 0 s 时 $Y = 3$ 的电势分布图; (c) 224 s 时 $Y = 4 \mu\text{m}$, $Y = 3 \mu\text{m}$ 的电势分布图; (d) 224 s 时 $X = 5 \mu\text{m}$ 的电势分布

Fig. 4. (a) Potential distribution at 224 s, with three black lines representing $X = 5 \mu\text{m}$, $Y = 4 \mu\text{m}$, $Y = 3 \mu\text{m}$; (b) potential distribution along $Y = 3 \mu\text{m}$ at 0 s; (c) potential distribution along $Y = 4 \mu\text{m}$ and $Y = 3 \mu\text{m}$ at 224 s; (d) potential distribution along $X = 5 \mu\text{m}$ at 224 s.

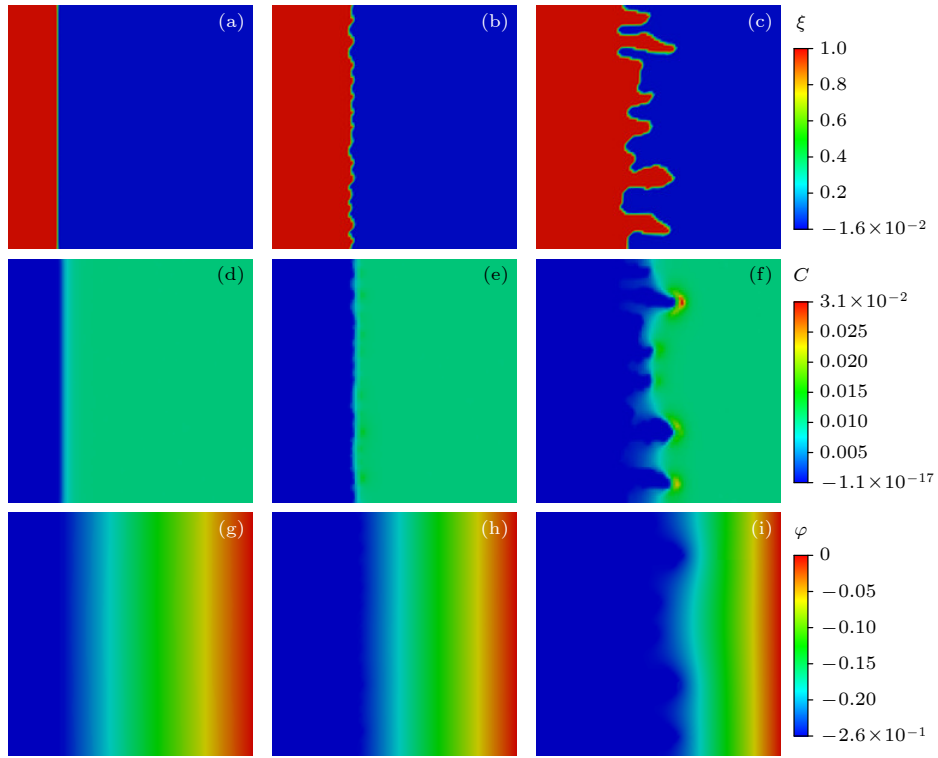


图 5 温度为 300 K 时, 镁电沉积的 (a)–(c) 形态演变、(d)–(f) Mg^{2+} 离子浓度演变和 (g)–(i) 电势演变 (a), (d), (g) 0 s; (b), (e), (h) 230 s; (c), (f), (i) 370 s

Fig. 5. (a)–(c) Morphological evolution, (d)–(f) Mg^{2+} concentration evolution, (g)–(i) potential evolution of magnesium electrodeposition at a temperature of 300 K: (a), (d), (g) 0 s; (b), (e), (h) 230 s; (c), (f), (i) 370 s.

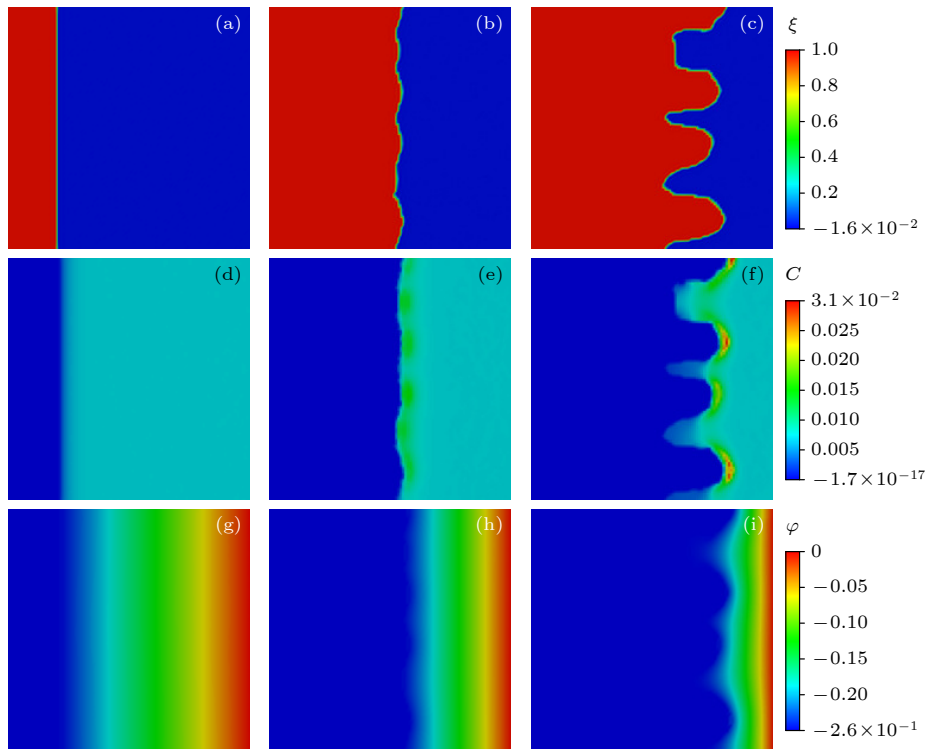


图 6 温度为 350 K 时, 镁电沉积的 (a)–(c) 形态演变、(d)–(f) Mg^{2+} 离子浓度演变和 (g)–(i) 电势演变 (a), (d), (g) 0 s; (b), (e), (h) 640 s; (c), (f), (i) 800 s

Fig. 6. (a)–(c) Morphological evolution, (d)–(f) Mg^{2+} concentration evolution, (g)–(i) potential evolution of magnesium electrodeposition at a temperature of 350 K: (a), (d), (g) 0 s; (b), (e), (h) 640 s; (c), (f), (i) 800 s.

图 5 和图 6 所示的浓度分布与电势场演化进一步证实, 温度通过调控 Mg^{2+} 的扩散动力学行为, 间接影响了尖端效应与离子运输之间的竞争关系, 从而对枝晶的整体演化路径产生深远影响. 该部分研究为后续定量分析温度对枝晶抑制机制的作用奠定了重要基础.

如图 7 所示, 无论是在枝晶晶核初始形成阶段, 还是枝晶纵向生长至 $2\ \mu\text{m}$ 时, 电化学反应达到相应特征状态所需时间均随环境温度的升高而显著延长. 进一步观察不同温度条件下的枝晶形貌演变可以发现, 随着温度升高, 枝晶成核密度明显下降, 枝晶宽度呈增大趋势, 形貌特征由低温条件下的细长针状结构逐渐向块状结构转变, 且沉积层表面趋于光滑致密. 据此可合理推测, 当温度进一步提高至某一临界值以上时, 枝晶间间距将显著缩小, 并逐步融合形成稳定的平面沉积界面. 上述现

象的产生可归因于温度对镁离子输运行为与界面反应动力学之间竞争关系的调控机制. 温度升高显著提升了 Mg^{2+} 在电解质中的扩散系数, 促进了镁离子由本体电解质向电极/电解质界面的迁移通量. 尽管枝晶谷区至尖端方向仍存在由非均匀电势分布所驱动的局域电场, 但增强的扩散过程有效补偿了尖端区域的离子消耗, 从而缓解了低温条件下反应速率远高于扩散速率所导致的局部离子耗竭效应. 当界面反应速率与离子扩散速率趋于动态平衡时, 枝晶的纵向生长受到显著抑制, 沉积均匀性得以提升. 从浓度分布演化图 (图 5(f) 和图 6(f)) 可见, 随温度升高, 枝晶尖端区域的 Mg^{2+} 富集范围明显扩大, 浓度梯度有所缓和, 这进一步佐证了温度对扩散过程的促进作用. 图 8 展示了同一时间节点、不同温度条件下枝晶形貌的对比结果. 在相同沉积时间内, 基体温度一致的区域沉积厚度基本

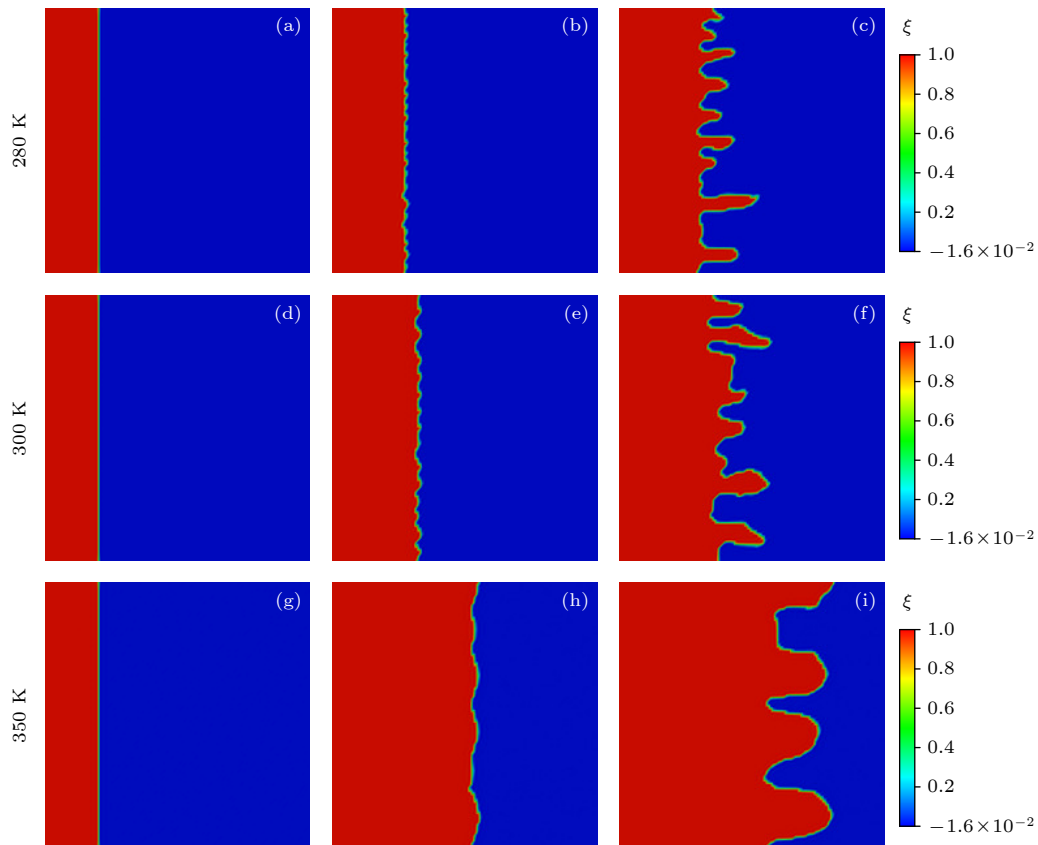


图 7 不同温度下的枝晶形貌 (a)–(c) 280 K, (a) 为模拟开始时 (0 s), (b) 为刚出晶核时 (130 s), (c) 为枝晶长度为 $2\ \mu\text{m}$ 时 (224 s); (d)–(f) 300 K, (d) 为模拟开始时 (0 s), (e) 为刚出晶核时 (230 s), (f) 为枝晶长度为 $2\ \mu\text{m}$ 时 (370 s); (g)–(i) 350 K, (g) 为模拟开始时 (0 s), (h) 为刚出晶核时 (640 s), (i) 为枝晶长度为 $2\ \mu\text{m}$ 时 (800 s)

Fig. 7. Dendrite morphology at different temperatures: (a)–(c) 280 K, (a) is at the start of simulation (0 s), (b) is at the initial nucleation stage (130 s), (c) is when the dendrite length reaches $2\ \mu\text{m}$ (224 s); (d)–(f) 300 K, (d) is at the start of simulation (0 s), (e) is at the initial nucleation stage (230 s), (f) is when the dendrite length reaches $2\ \mu\text{m}$ (370 s); (g)–(i) 350 K, (g) is at the start of simulation (0 s), (h) is at the initial nucleation stage (640 s), (i) is when the dendrite length reaches $2\ \mu\text{m}$ (800 s).

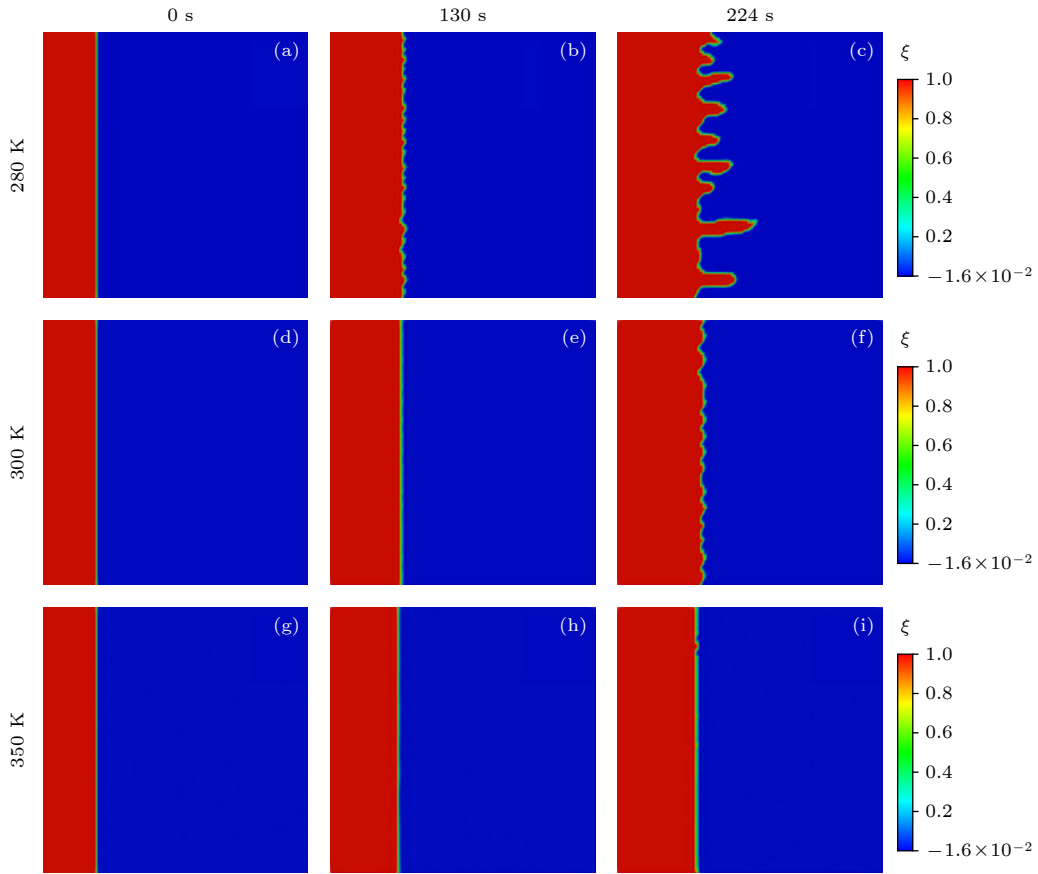


图 8 同一时间, 不同温度下的枝晶形貌 (a)—(c) 280 K; (d)—(f) 300 K; (g)—(i) 350 K

Fig. 8. Dendrite morphology at the same time under different temperatures: (a)–(c) 280 K; (d)–(f) 300 K; (g)–(i) 350 K.

保持一致, 但在垂直方向上由下至上依次呈现大幅度枝晶生长、枝晶初始形核与平稳沉积 3 种典型状态. 该空间分布特征进一步证实了温度升高对枝晶生长的抑制作用, 并反映出温度对沉积界面稳定性及枝晶演化路径的深远影响.

4 讨 论

为验证上述结论, 图 9 展示了沿 X 方向提取的序参量 ξ 、电势 φ 、化学势 μ 及镁离子浓度 c 随时间演化的定量分析结果. 图 9(a) 为枝晶尖端区域序参量沿 X 方向的时空演化曲线. 序参量 $\xi = 1$ 对应于电极相及沉积枝晶相, 二者总厚度随沉积时间持续增加; $\xi = 0$ 对应于电解质相. 各时刻曲线上均存在一段由 1 急剧下降至 0 的区域, 该区域对应枝晶/电解质界面位置. 在 224 s 时, 位于 4—5 μm 区间出现小幅波动, 表明该区域正处于电化学反应进程中, 尚未完全转变为稳定的枝晶相. 图 9(b) 为枝晶尖端电势沿 X 方向的时空分布. 电极相及沉积枝晶相内部电势保持恒定, 而电解质相

内电势呈近似线性梯度分布, 证实了 X 方向稳定电场的存在. 图 9(c) 为枝晶尖端平均化学势沿 X 方向的演化特征. 化学势 $\mu = 0$ 的区域对应于电极相与电解质相, 而 $\mu \neq 0$ 的区域则对应于沉积枝晶相. 0 s 时仅存在单一化学势波动峰, 对应于初始电极/电解质界面; 随着电沉积进行, 130 s 及 224 s 时均出现第 2 个化学势波动峰, 对应于枝晶/电解质界面的形成与迁移. 已沉积区域的化学势为负值, 而正在进行电化学反应但尚未完全沉积区域的化学势为正值. 各时刻在 $Y = 2 \mu\text{m}$ 附近均出现显著的化学势极值波动, 该现象源于电极相、电解质相及电沉积物相之间本征化学势的固有差异, 以及电沉积过程中固/液界面动态非平衡状态所诱发的局域热力学势垒. 具体而言, Mg^{2+} 由电解质相迁移至反应界面后, 需经历去溶剂化、电荷转移及晶格嵌入等一系列动力学过程, 该过程伴随显著的化学势耗散, 从而导致界面区域化学势呈现明显降低. 图 9(d), (e) 分别给出了枝晶尖端与枝晶谷区镁离子浓度沿 X 方向的时空演化. 在 0 s 及 130 s

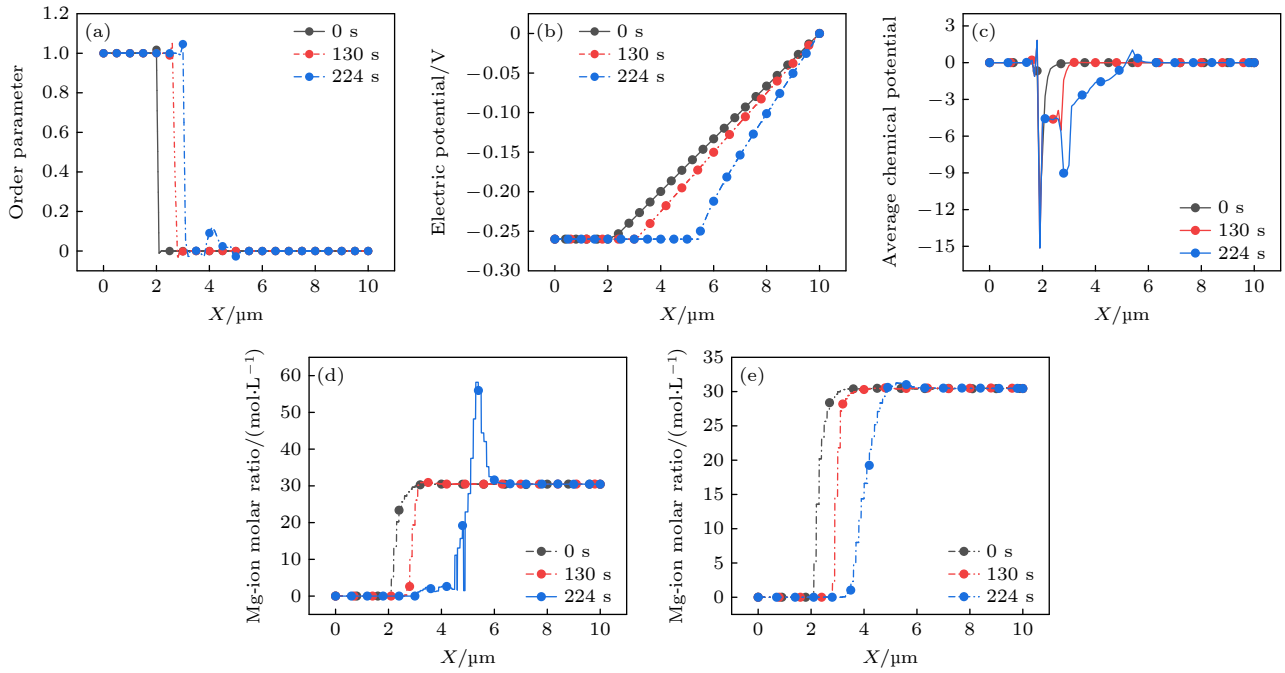


图9 温度为280 K时, (a) X 方向枝晶尖端序参量 ξ 、(b) X 方向枝晶尖端电势分布 φ 、(c) X 方向枝晶尖端化学势 μ 、(d) X 方向枝晶尖端镁离子浓度 c 和 (e) X 方向枝晶谷区镁离子浓度 c 的时间演变图

Fig. 9. Time evolution of (a) the order parameter ξ at the dendrite tip along the X -direction, (b) the potential distribution φ at the dendrite tip along the X -direction, (c) the chemical potential μ at the dendrite tip along the X -direction, (d) the Mg^{2+} concentration c at the dendrite tip along the X -direction, (e) the Mg^{2+} concentration c in the dendrite valley region along the X -direction at a temperature of 280 K.

时刻, 枝晶尚未形成, 界面处镁离子浓度基本一致, 且与电解质本体浓度相近. 随着枝晶生长启动, 受局域电场驱动, 枝晶尖端区域出现显著的 Mg^{2+} 富集现象, 其浓度远高于电解质本体浓度. 相比之下, 枝晶谷区 (图 9(e)) 在整个沉积过程中始终未观察到枝晶形成, 电极相内部 Mg^{2+} 浓度维持在较低水平, 界面处浓度亦与电解质本体浓度接近, 未出现明显的浓度极化现象.

为深入揭示温度对镁枝晶生长机理的影响规律, 图 10 给出了不同环境温度下、枝晶纵向生长均达到 $2 \mu\text{m}$ 时, 各关键物理场沿 X 方向的定量演化对比结果. 图 10(a) 为不同温度条件下序参量 ξ 沿 X 方向的分布曲线. 可以看出, 在枝晶长度相同的约束条件下, 稳定电沉积区域 ($\xi = 1$) 的厚度随温度升高显著增加, 由 280 K 时的约 $0.5 \mu\text{m}$ 增至 350 K 时的约 $4 \mu\text{m}$. 该结果表明, 温度升高有效促进了沉积界面的平整化进程, 显著抑制了枝晶的局部优先生长. 图 10(b) 为不同温度下平均化学势 μ 沿 X 方向的时空演化对比. 其中, $\mu = 0$ 对应于电极相与电解质相, $\mu < 0$ 对应于已沉积的枝晶区域, $\mu > 0$ 则对应于正在进行电化学反应的活性界

面区域. 在电极/沉积物界面及沉积物/电解质界面两处均观测到显著的化学势梯度变化. 随温度升高, $\mu < 0$ 所对应的稳定沉积区域宽度持续增加, 与序参量 ξ 的演化趋势高度一致, 进一步证实了升温对沉积均匀性的改善作用. 图 10(c) 为不同温度下电势 φ 沿 X 方向的分布特征. 由于固相 (电极及沉积枝晶) 电导率远高于液相 (电解质), 电极与沉积物内部电势保持恒定 (归一化值为 0), 而电解质区域内电势呈近似线性梯度分布, 并逐渐过渡至设定的边界电势值. 可以看出, 恒定电势区域的厚度随温度升高而持续扩大, 从电势分布视角再次验证了升温对稳定沉积层增厚的促进作用. 图 10(d) 为不同温度下镁离子浓度 c 沿 X 方向的分布曲线. 沉积物及电极区域内 Mg^{2+} 浓度为零, 电解质本体浓度维持恒定. 在枝晶尖端区域, Mg^{2+} 浓度呈现显著富集, 且富集范围与峰值浓度均随温度升高而持续增大. 该现象主要归因于两方面: 一方面, 升温提高了 Mg^{2+} 的扩散系数, 增强了由电解质本体向反应界面的离子输运通量; 另一方面, 稳定沉积层厚度的增大导致尖端区域曲率半径增大, 为维持沉积反应的通量平衡, 界面处所需消耗的 Mg^{2+} 总量

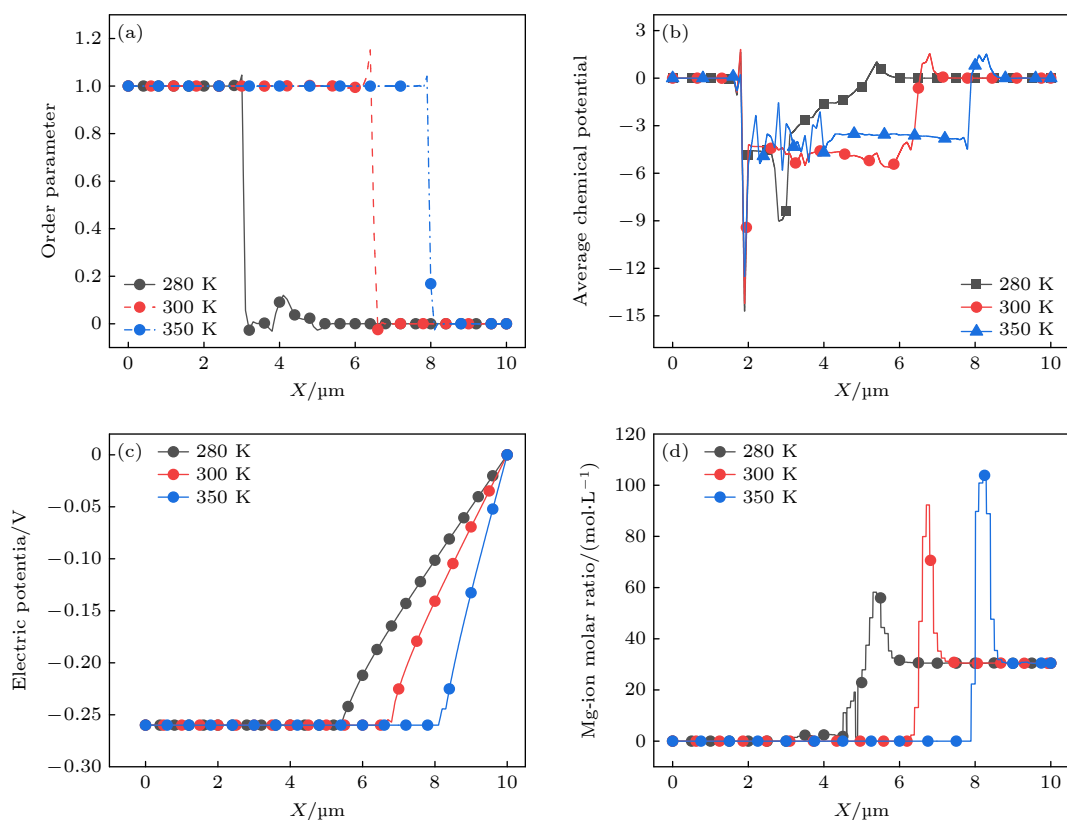


图 10 不同温度, 相同枝晶长度情况下的数据 (a) X 方向枝晶尖端序参量 ξ 的时间演变图; (b) X 方向枝晶尖端化学势 μ 的时间演变图; (c) X 方向枝晶尖端电势分布 φ 的时间演变图; (d) X 方向枝晶尖端镁离子浓度 c 的时间演变图

Fig. 10. Data under different temperatures with the same dendrite length: (a) Time evolution of the order parameter ξ at the dendrite tip along the X -direction; (b) time evolution of the chemical potential μ at the dendrite tip along the X -direction; (c) time evolution of the potential distribution φ at the dendrite tip along the X -direction; (d) time evolution of the Mg^{2+} concentration c at the dendrite tip along the X -direction.

相应提高, 进而表现为浓度富集程度的提升. 温度的提高调节了原本电流密度 (过电位) 下界面处镁离子浓度不均匀的情况, 在 Wang 等^[27]的工作中提到提高过电位会加快化学反应速率, 使界面处镁离子浓度严重失衡, 从而加速了枝晶生长速度. 当化学反应速率与反应物供给速率可以达到相对平衡时才会使界面保持稳定电沉积.

5 结论

本文根据阿伦尼乌斯定律, 温度通过改变镁离子的扩散系数或电化学反应系数, 通过调节两者的竞争关系改变了枝晶生长的趋势. 首先高温抑制枝晶的生长: 温度升高可显著提升镁离子的扩散速率, 减少界面处镁离子的浓度差, 避免局部的镁离子富集导致出“尖端效应”, 促进均匀电沉积. 高温能使扩散传输的镁离子与反应所需镁离子摩尔量趋于平衡, 枝晶的纵向生长更明显, 枝晶生长速度

放缓、长枝晶数量减少, 沉积界面更平整. 在液态电解质体系中, 高温如果能增强固体电解质界面 (SEI) 稳定性, 可降低活化能比 (电化学反应活化能与锂离子扩散活化能比值, E_a/E_d)^[38], 进一步强化枝晶抑制效果. 其次在低温情况下, 镁离子扩散速率显著降低, 界面镁离子浓度失衡, 长枝晶 (尖端) 因为优先占据了离子扩散通道而快速生长, 同时掠夺了短枝晶 (谷区) 附近的镁离子, 加剧沉积不均匀性; 低温还易导致枝晶生长界面出现“空洞”^[29], 闭合离子传输通道, 增加电极孔隙率与膨胀风险, 破坏电沉积稳定性.

综上所述, 在电池运行可接受的范围温度内, 提高温度可以降低镁枝晶产生的能力, 提高电池充电时的安全性, 防止长枝晶引发的电池短路现象, 为后续 RMBs 的研究提供了强力的理论指导.

参考文献

- [1] Fichtner M 2019 *Magnesium Batteries: Research and Applications* (London: The Royal Society of Chemistry)

- [2] Liu Z, Li Y, Ji Y, Li Y, Zhao J, Chen J, Lu Z, Zhang Q, Cui G, Zhang L 2021 *Cell Rep. Phys. Sci.* **2** 100329
- [3] Xiong Y, Yan B X, Li Q, Zhi C Y, Fan J 2024 *J. Power Sources* **597** 234162
- [4] Harrison K L, Goriparti S, Merrill L C, Long D M, Warren B, Roberts S A, Perdue B R, Casias Z, Cuillier P, Boyce B L, Jungjohann K L 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 31668
- [5] Shen K, Wang Z, Bi X X, Ying Y, Zhang D, Jin C B, Hou G Y, Cao H Z, Wu L K, Zheng G Q, Jin C B, Hou G Y, Cao H Z, Wu L K, Zheng G Q, Tang Y P, Tao X Y, Lu J 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900260
- [6] Yu M Z, Ren X D, Ma L, Wu Y Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 5111
- [7] Chen Y, Dou X, Wang K, Han Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900019
- [8] Wang J Y, Huang W, Pei A, Li Y Z, Shi F F, Yu X Y, Cui Y 2019 *Nat. Energy* **4** 664
- [9] Gao X W, Zhou Y N, Han D Z, Zhou J Q, Zhou D Z, Tang W, Goodenough J B 2020 *Joule* **4** 1864
- [10] Hagopian A, Doublet M L, Filhol J S 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 5186
- [11] Hundekar P, Basu S, Pan J L, Bartolucci S F, Narayanan S, Yang Z Y, Koratkar N 2019 *Energy Storage Mater.* **20** 291
- [12] Zhang W T, Weng M Y, Zhang M Z, Ye Y K, Chen Z F, Li S M, Li S N, Pan F, Wang L W 2022 *Adv. Energy Mater.* **13** 2202892
- [13] Vishnugopi B S, Hao F, Verma A, Mukherjee P P 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 23931
- [14] Zhao Y H 2023 *npj Comput. Mater.* **9** 94
- [15] Chen L Q, Zhao Y H 2022 *Prog. Mater. Sci.* **124** 100820
- [16] Zhao Y H, Xin T Z, Tang S, Wang H F, Fang X D, Hou H 2024 *MRS Bull.* **49** 133
- [17] Zhao Y H 2024 *MGE Adv.* **2** e44
- [18] Li H Q, Zhao Y H, Song Z, Tian X L, Dong R F, Zhang Y T, Hou H 2025 *Acta Mater.* **301** 121573
- [19] Xin T Z, Zhao Y H, Mahjoub R, Jiang J X, Yadav A, Nomoto K, Niu R M, Tang S, Ji F, Quadir Z, Miskovic D, Daniels J, Xu W Q, Liao X Z, Chen L Q, Hagihara K, Li X Y, Ringer S, Ferry M 2021 *Sci. Adv.* **7** eabf3039
- [20] Xin T T, Tang S, Ji F, Cui L Q, He B B, Lin X, Tian X L, Hou H, Zhao Y H, Ferry M 2022 *Acta Mater.* **239** 118248
- [21] Zhao Y H, Xing H, Zhang L J, Huang H B, Sun D K, Dong X L, Shen Y X, Wang J C 2023 *Acta Metall. Sin. Engl.* **36** 1769
- [22] Pei X L, Pei J Q, Hou H, Zhao Y H 2025 *npj Comput. Mater.* **11** 27
- [23] Yan H H, Bie Y H, Cui X Y, Xiong G P, Chen L 2018 *Energy Conv. Manag.* **161** 193
- [24] Hong Z J, Viswanathan V 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 1012
- [25] Jeon J, Yoon G H, Vegge T, Chang J 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 15275
- [26] Hong Z J, Viswanathan V 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1737
- [27] Wang J C, Zhao Y H, Hou H 2023 *J. Energy Storage* **73** 109077
- [28] Wang J C, Hou H, Zhao Y H 2024 *J. Energy Storage* **87** 111450
- [29] Geng X B, Li D G, Xu B 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 220201 (in Chinese) [耿晓彬, 李顶根, 徐波 2023 物理学报 **72** 220201]
- [30] Lindsay A D, Gaston D R, Permann C J, Miller J M, Andr s D, Slaughter A E, Kong F, Hansel J, Carlsen R W, Icenhour C, Harbour L, Giudicelli G L, Stogner R H, German P, Badger J, Biswas S, Chaptuis L, Green C, Hales J, Hu T, Jiang W, Jung Y S, Matthews C, Miao Y, Novak A, Peterson J W, Prince Z M, Rovinelli A, Schunert S, Schwen D, Spencer B W, Veeraraghavan S, Recuero A, Yushu D, Wang Y, Wilkins A, Wong C 2022 *SoftwareX* **20** 101202
- [31] Schwen D, Aagesen L K, Peterson J W, Tonks M R 2017 *Comput. Mater. Sci.* **132** 36
- [32] Ayachit U 2015 *The ParaView Guide: A Parallel Visualization Application* (Kitware)
- [33] DeWitt S, Hahn N, Zavadil K, Thornton K 2016 *J. Electrochem. Soc.* **163** A513
- [34] Vitos L, Ruban A V, Skriver H L, Koll r J 1998 *Surf. Sci.* **411** 186
- [35] Singman C N 1984 *J. Chem. Educ.* **61** 137
- [36] Gale W F, Totemeier T C 2004 *Smithells Metals Reference Book* (Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann)
- [37] Benmayza A, Ramanathan M, Arthur T S, Matsui M, Mizuno F, Guo J, Glans P, Prakash J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 26881
- [38] Li Y J, Zhang G, Shi S S 2023 *Energy Mater. Adv.* **4** 0053

Phase-field simulation study on temperature-controlled dendrite growth in magnesium metal anodes*

GENG Ze¹⁾ WANG Jiachen¹⁾ ZHAO Yuhong^{1)2)†}

1) (*Shanxi Key Laboratory of Intelligent Casting and Advanced Forming for New Materials, MOE jointly Collaborative Innovation Center for High-performance Al/Mg based Materials, School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

2) (*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

(Received 12 February 2026; revised manuscript received 6 March 2026)

Abstract

Magnesium batteries have garnered significant attention due to the abundant magnesium resources (approximately 3000 times more abundant in the Earth's crust than lithium) and their high volumetric energy density (3833 mAh/cm³). Although magnesium anodes exhibit a weaker tendency for dendrite growth compared to conventional lithium batteries, uncontrolled magnesium dendrite growth remains unavoidable under high current densities, posing serious safety risks. In this study, a thermodynamically coupled electrochemical phase-field model is developed within the open-source MOOSE framework to systematically investigate temperature effects on magnesium dendrite growth. The model integrates electrode kinetics, mass transport, interfacial anisotropy, and thermal effects, with the magnesium ion diffusion coefficient characterized using the Arrhenius form. Simulations across 278 K to 350 K reveal that elevated temperatures significantly enhance ion diffusion rates, with diffusion coefficients increasing approximately fivefold from 278 K to 350 K, effectively alleviating concentration polarization at the interface. This timely ion replenishment mitigates localized current density concentration at dendrite tips, promoting a smoother deposition front. As temperature increases, dendritic morphology transitions from sharp needle-like to coarser block-like structures, accompanied by reduced longitudinal growth rates and diminished secondary nucleation. Quantitative analysis shows that under equivalent dendrite length conditions (50 μm), the stable deposition layer thickness at 350 K is approximately seven times greater than at 278 K (increasing from $\sim 6 \mu\text{m}$ to 42 μm). Thermal regulation achieves a balanced interplay between diffusion processes and electrochemical reaction kinetics, transitioning the deposition mechanism from diffusion-limited to mixed control, effectively suppressing vertical dendrite penetration while enhancing deposit uniformity. This study elucidates the regulatory mechanisms of temperature on magnesium dendrite growth, providing theoretical foundations for optimizing magnesium battery operating conditions, enhancing charging safety, and improving interfacial stability.

Keywords: magnesium-ion batteries, dendrite growth, phase-field method, temperature

DOI: [10.7498/aps.75.20260240](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260240)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260240](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260240)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U23A20628, U25A20286) and the Major Project of Science and Technology in Shanxi Province, China (Grant No. 202301050201004).

† Corresponding author. E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn

温度调控镁金属阳极枝晶生长的相场模拟

耿泽 王佳晨 赵宇宏

Phase-field simulation study on temperature-controlled dendrite growth in magnesium metal anodes

GENG Ze WANG Jiachen ZHAO Yuhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 060816 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260240

CSTR: 32037.14.aps.75.20260240

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260240>

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

固态电解质电池锂枝晶生长机械应力-热力学相场模拟研究

Mechanical stress-thermodynamic phase-field simulation of lithium dendrite growth in solid electrolyte battery

物理学报. 2023, 72(22): 220201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230824>

超声场中气泡稳态空化对枝晶生长过程的作用机制

Mechanism of effect of stable cavitation on dendrite growth in ultrasonic field

物理学报. 2022, 71(24): 244303 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221101>

基于力-热-电化学耦合下固态锂电池枝晶生长的相场模拟

Phase field simulation of dendrite growth in solid-state lithium batteries based on mechanical-thermo-electrochemical coupling

物理学报. 2025, 74(7): 070201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241727>

硼掺杂石墨烯/蓝磷异质结作为镁离子电池阳极的第一性原理研究

First-principles study of boron-doped graphene/blue-phosphorus heterojunction as anode materials for magnesium-ion batteries

物理学报. 2025, 74(18): 188201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250848>

基于多物理场耦合下固态电池死锂的相场法研究

Phase-field modeling of dead lithium in solid-state batteries via multiphysics coupling

物理学报. 2025, 74(24): 240201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251073>

二维BeB₂作为镁离子电池阳极材料的理论研究

Theoretical study of two-dimensional BeB₂ monolayer as anode material for magnesium ion batteries

物理学报. 2024, 73(11): 118201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240134>