

基于多物理场耦合下固态电池死锂的相场法研究

包文彬 龚国庆[†]

(北京信息科技大学机电工程学院, 北京 100192)

(2025 年 8 月 9 日收到; 2025 年 9 月 19 日收到修改稿)

固态电池凭借能量密度大, 安全系数高等优势, 近年来逐渐成为人们关注和研究的焦点. 锂枝晶是影响电池安全性和使用寿命的关键因素, 严重时会发生电池短路的情况. 相较于液态电池, 固态电池依赖于机械强度更高的固态电解质, 能有效地抑制锂枝晶的生长, 然而随着充放电循环次数的增加, 由于锂枝晶未完全溶解而产生的死锂逐渐累积, 电池的性能逐渐降低. 本文针对固态电池中的死锂问题, 采用相场法模拟了力-热-电化学三种物理场耦合下的锂枝晶溶解和死锂产生过程. 结果显示, 当在相场模型中耦合入传热模型或者力学场后, 枝晶溶解截止时间和死锂面积都会发生变化. 同时, 在此基础上升高温度或是施加低外压、高外压时, 死锂面积都会降低. 而对于改变电化学参数, 减小扩散系数、增大界面迁移率以及减小各向异性强度都能有效地减少死锂面积.

关键词: 固态电池, 相场法, 锂枝晶, 死锂**PACS:** 02.60.Cb, 11.10.-z, 81.10.Aj, 81.30.-t**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251073**DOI:** 10.7498/aps.74.20251073

1 引言

近年来, 随着储能行业的高速发展, 新能源电池成为人们关注的焦点. 固态电池因其不易泄漏起火, 热稳定性好, 更高的理论能量密度, 环境适应性强, 循环寿命长等特点, 成为继液态电池之后的又一研究重点. 死锂是充放电过程中, 由于脱锂不均匀或不彻底而形成的与电极失去接触的金属锂, 这些失活的锂将无法再次参与充放电反应. 与液态电池相同, 固态电池中仍然存在锂枝晶的生长现象, 并且随着循环次数的增加, 死锂在电池内部堆积, 影响了电池的使用性能和寿命. 严重时, 堆积的锂枝晶生长穿透电解质, 导致正负极接触短路, 这对使用者的安全是一种极大的威胁.

通过实验, 研究者们提出了多种死锂的抑制策略以及通过死锂再激活的方式来减少其堆积. Duan 等^[1]发现了一种离子孤立锂的新型死锂形式, 并且通

过应力的调制来压缩阳极结构和缓解电解质降解, 有效地降低了离子孤立锂的损失比例. Wang 等^[2]通过一种由 LIPON 包覆的高度有序的中空 ZnO 基体, 很好地控制了可逆的锂沉积-剥离, 有效地抑制了死锂的形成. Jin 等^[3]提出一种基于碘氧化还原反应的锂修复方法, 对死锂进行再生, 以补偿锂损失, 使锂金属电池在多次循环后仍能保持优异的库伦效率.

相场法是研究锂枝晶生长和死锂产生的一种仿真分析方法, 同时, 相场模型也被普遍应用在研究当中. Chen 等^[4]基于 Butler-Volmer 电化学反应动力学模型, 建立了一个相场随电化学过电位变化而非线性演化的相场模型, 并成功地进行了验证. Zhang 等^[5]首次提出了一种包含死锂剥离过程的相场模型, 通过模拟发现死锂的形成首先发生于枝晶的顶部, 并且发现死锂是导致循环寿命降低的直接原因. Qiao 等^[6]通过耦合非线性相场模型和传热模型, 研究了温度对死锂的影响, 发现较高的温度能使锂沉积更为均匀, 从而使放电过程不易产

[†] 通信作者. E-mail: gonggq@126.com

生死锂. Shen 等^[7]提出了一个力学-电化学相场模型来描述锂的剥离过程,发现当应力集中在根部时,根部的剥离速度较其他位置更快,极易导致死锂的产生. Gao 等^[8]在机械-电化学相场模型中揭示了隔膜对锂枝晶生长的引导和对死锂恢复的影响,合适的隔膜设计可以很好地对死锂移动进行限制,促进死锂的复活. Xiang 等^[9]利用相场模拟发现,非离子导电的气体会导致锂离子出现不均匀的分布而促进死锂的形成. Zhu 等^[10]通过在相场模型中施加高放电过电位实现锂金属负极的快速剥离,发现了高离子浓度谷区的局部再结晶现象,为死锂的抑制提供了新的研究方向. 由于死锂的存在对电池循环寿命有很大的影响, Han 和 Lin^[11]从这一方面出发,通过对电池寿命的分析预测,寻找抑制死锂的方法.

目前对死锂的相场法研究主要集中于液态电解质,对固态电解质中的死锂堆积情况模拟研究较少;并且现有研究主要为两种物理场耦合的相场模型,即力-电化学以及热-电化学,没有通过力-热-电化学耦合的多物理场模型的死锂研究. 同时,温度、外压、循环周期数、电压大小、隔膜等对死锂的影响都通过模拟或实验得到了证实,但是没有探讨电化学场参数对死锂形成的影响. 本文利用有限元软件,以力-热-电化学三种物理场耦合的相场模型为基础研究死锂在固态电解质中的形成情况,并且与力-电化学以及热-电化学耦合的相场模型进行对比,发现传热模型和力学场的加入对死锂的形成都会产生一定的影响. 同时,讨论了三场耦合下改变温度和外压时死锂的变化情况. 在电化学参数方面,发现改变扩散系数,界面迁移率和各向异性强度都会影响死锂的形成.

2 模拟方法

2.1 吉布斯自由能

在相场模型中引入序参数 ξ , 当 $\xi = 0$ 时代表固态电解质相, 当 $\xi = 1$ 时代表锂金属相, 而当 ξ 介于 0—1 时代表处于两相之间的中间相. 同时, 引入 c_i ($i = \text{Li}, \text{Li}^+, \text{A}^-$) 分别表示锂原子、锂离子和阴离子, 以及静电势 φ . 由此, 系统的吉布斯自由能可以表示为^[12]

$$G = \int_V [f_{\text{grad}}(\xi) + f_{\text{ch}}(\xi, c_i) + f_{\text{elec}}(\xi, c_i, \varphi) + f_{\text{els}}(\xi)] dV. \quad (1)$$

梯度能量密度表示为

$$f_{\text{grad}}(\xi) = \frac{1}{2} \kappa \nabla^2 \xi, \quad (2)$$

式中, $\kappa = \kappa_0 [1 + \delta \cos(\omega\theta)]$ 代表界面能函数, κ_0 , δ , ω 和 θ 分别表示梯度能量系数、各向异性强度、各向异性模数和界面法向量与坐标轴的夹角. 局部化学自由能密度表示为

$$f_{\text{ch}}(\xi, c_i) = g(\xi) + c_0 RT_0 \sum_i \frac{c_i}{c_0} \ln \frac{c_i}{c_0}, \quad (3)$$

式中, $g(\xi) = W \xi^2 (1 - \xi)^2$ 为双势阱函数, W 为势垒高度; c_0 表示标准的锂体积浓度; R 和 T_0 分别表示气体常数和环境温度. 静电能密度表示为

$$f_{\text{elec}}(\xi, c_i, \varphi) = \sum F c_i z_i \varphi, \quad (4)$$

式中, F 代表法拉第常数, z_i 代表 i 的化合价. 弹性能量密度表示为

$$f_{\text{els}}(\xi) = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^E \varepsilon_{kl}^E, \quad (5)$$

式中 C_{ijkl} 代表弹性张量, 可表示为^[13]

$$C_{ijkl} = \frac{E}{2(1+\nu)} (\delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jl}) + \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \delta_{ij} \delta_{kl}, \quad (6)$$

其中 $E = E^e h(\xi) + E^s [1 - h(\xi)]$ 表示杨氏模量, E^e 和 E^s 分别代表电极杨氏模量和电解质杨氏模量; $h(\xi) = \xi^3 (6\xi^2 - 15\xi + 10)$ 为插值函数; $\nu = \nu^e h(\xi) + \nu^s [1 - h(\xi)]$ 表示泊松比, ν^e 和 ν^s 分别代表电极泊松比和电解质泊松比; $\delta_{il/jk/ik/jl/ij/kl}$ 为 Kronecker 函数. ε_{ij}^E 和 ε_{kl}^E 代表弹性应变张量, 可表示

$$\varepsilon_{ij}^E = \varepsilon_{ij}^T \lambda_i h(\xi) \delta_{ij}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_{kl}^E = \varepsilon_{kl}^T \lambda_i h(\xi) \delta_{kl}, \quad (8)$$

式中, $\varepsilon_{ij/kl}^T$ 表示总应变, λ_i 为 Vegard 应变系数.

2.2 相场参数 ξ 的时间演化方程

根据侯鹏洋等^[14]的报道, 相应的相场序列演化驱动力可表示为

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} = & -L_\sigma (f'_{\text{ch}}(\xi) + f'_{\text{grad}}(\xi) + f'_{\text{els}}(\xi)) \\ & -L_\eta h'(\xi) \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta_\alpha}{RT_0} \right] \right. \\ & \left. - \frac{c_{\text{Li}^+}}{c_0} \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta_\alpha}{RT_0} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (9)$$

式中 L_σ 和 L_η 分别表示界面迁移率和电化学反应常数; α 为对称因子; n 为电荷迁移数; η_α 为反应

过程中的过电位. 而锂离子在固态电解质中的扩散过程, 运用菲克定律可表示为

$$\frac{\partial c_{\text{Li}^+}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D^{\text{eff}} \nabla c_{\text{Li}^+} + D^{\text{eff}} \frac{D^{\text{eff}} c_{\text{Li}^+}}{RT_0} nF \nabla \varphi \right] - \psi \frac{d\xi}{dt}, \quad (10)$$

式中 ψ 为表示锂离子反应速率的常数; D^{eff} 表示有效扩散系数, 通过该参数在相场中耦合传热模型, 此时有效扩散系数可表示为^[15]

$$D^{\text{eff}} = A \exp \left[-r c_{\text{Li}^+} + \frac{E_\alpha}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (11)$$

其中 A , r 和 E_α 分别代表预指数、活化能和拟合因子; T 表示温度场的温度. 而边界通量可以设置为 $-h_R(T - T_0) - \varepsilon_R \sigma_R(T^4 - T_0^4)$, 式中 h_R 表示热对流系数, ε_R 表示发射率, σ_R 为 Stefan-Boltzmann 常数. 对于相场中电势的变化, 运用泊松方程可表示为

$$\nabla \cdot (\sigma^{\text{eff}} \nabla \varphi) = FC_s \frac{\partial \xi}{\partial t}, \quad (12)$$

式中, C_s 代表固相锂浓度; $\sigma^{\text{eff}} = \sigma^e h(\xi) + \sigma^s [1 - h(\xi)]$ 代表有效电导率, σ^e 和 σ^s 分别为电极电导率和电解质电导率.

2.3 有限元模型

本文以侯鹏洋等^[14]使用的聚氧化乙烯聚合物固态电解质为基础, 利用 COMSOL Multiphysics 6.2 有限元分析软件, 设定 $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ 的矩形为基础的有限元模型, 矩形下边界为锂金属阳极以及锂枝晶的初始形核点. 为了反映出电势和锂离子浓度的变化, 在矩形上边界设置初始电压 0.1 V 以及初始锂离子浓度 c_0 . 求解器模拟时间设置为 90 s, 步长为 1 s. 网格的最大单元大小设置为 $0.05 \mu\text{m}$, 最大单元增长率设置为 1.3, 曲率因子设置为 0.3. 表 1 为模拟过程中的部分关键参数^[14-17].

3 结果与讨论

3.1 传热模型耦合

锂电池死锂的相场法研究大多集中于液态电池, 单一物理场, 或是二物理场耦合的相场模型. 本节在 Shen 等^[7]的机械-电化学相场模型基础上耦合传热模型, 以讨论在力-热-电化学三场耦合的相场模型中死锂的形成情况.

表 1 相场参数

Table 1. Phase field parameters.

参数名	符号	数值	文献
梯度能量系数/ $(10^{-10} \text{ J}\cdot\text{m}^{-1})$	κ_0	1	[15]
各向异性强度	δ	0.1	[15]
各向异性模数	ω	4	[16]
势垒高度/ $(10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3})$	W	3.75	[16]
标准体积浓度/ $(10^3 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3})$	c_0	1	[16]
环境温度/K	T_0	293	[14]
电极杨氏模量/GPa	E^e	7.8	[14]
电解质杨氏模量/GPa	E^s	1	[14]
电极泊松比	ν^e	0.42	[15]
电解质泊松比	ν^s	0.3	[15]
		-0.866×10^{-3}	
Vegard 应变系数	λ_i	-0.773×10^{-3}	[14]
		-0.529×10^{-3}	
界面迁移率/ $(10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	L_σ	1	[16]
反应常数/ s^{-1}	L_η	0.5	[16]
对称因子	α	0.5	[16]
固相锂浓度/ $(10^4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3})$	C_s	7.64	[16]
电极电导率/ $(10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1})$	σ^e	1	[14]
电解质电导率/ $(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	σ^s	0.1	[14]
电极比热容/ $(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	c^{pe}	1200	[14]
电解质比热容/ $(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	c^{ps}	133	[14]
电极导热系数/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	λ^e	1.04	[14]
电解质导热系数/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	λ^s	0.45	[14]
对流换热系数/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	h	10	[17]

3.1.1 传热模型对死锂形成的影响

根据已有研究^[18]可知, 在仅以传热模型的有无为变量的情况下, 三物理场耦合的相场模型较于二物理场, 其锂枝晶的形貌整体变化较小, 但前者一次枝晶主干部分与横向侧枝的 von Mises 应力数值相差更大.

图 1 模拟了不同相场模型下锂枝晶生长 90 s 的情况. 从图 1(a) 和图 1(b) 可以看出, 两种相场模型中锂枝晶的形貌差异较小; 两者的 von Mises 应力如图 1(c) 和图 1(d) 所示, 锂枝晶的应力分布发生明显变化. 同时, 模拟了两种情况下锂枝晶的溶解过程.

如图 2 和图 3 所示, 在底部边界施加 0.01 V 电压以模拟锂电池的放电过程, 该过程中相场的驱动力方程可以写成:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} = & -f_d L_\sigma (f'_{\text{ch}}(\xi) + f'_{\text{grad}}(\xi) + f'_{\text{els}}(\xi)) \\ & - f_d L_\eta h'(\xi) \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta_\alpha}{RT_0} \right] \right. \\ & \left. - \frac{c_{\text{Li}^+}}{c_0} \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta_\alpha}{RT_0} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (13)$$

式中 $f_d = f_{\text{step}}(-\varphi_s/\varphi_b)$ 表示锂金属的活性状态, 其中 $f_{\text{step}}(x)$ 代表阶跃函数, 当 $x > 1$ 时, 函数从 1 阶跃到 0; φ_s 代表电解质电位; φ_b 为参考电位. $f_d = 1$ 代表活性锂, $f_d = 0$ 代表死锂. 当模拟放电 49 s 和 43 s 后, 两种相场模型分别达到溶解截止时间, 死

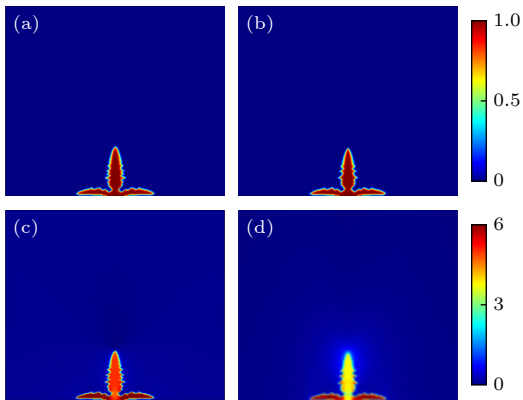


图 1 不同相场模型下锂枝晶的生长情况 (a) 未耦合传热模型的锂枝晶形貌; (b) 耦合传热模型的锂枝晶形貌; (c) 未耦合传热模型的 von Mises 应力 (单位: MPa); (d) 耦合传热模型的 von Mises 应力 (单位: MPa)

Fig. 1. Growth of lithium dendrites under different phase field models: (a) Lithium dendrite morphology of uncoupled heat transfer model; (b) lithium dendrite morphology of coupled heat transfer model; (c) von Mises stress for uncoupled heat transfer model (in MPa); (d) von Mises stress coupled to the heat transfer model (in MPa).

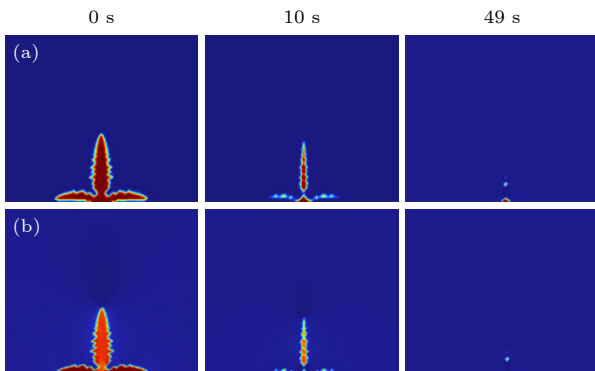


图 2 未耦合传热模型的锂枝晶溶解情况 (a) 锂枝晶形貌变化; (b) von Mises 应力 (单位: MPa)

Fig. 2. Dissolution of lithium dendrites in uncoupled heat transfer models: (a) Lithium dendrites change in morphology; (b) von Mises stress (in MPa).

锂面积分别为 $0.036 \mu\text{m}^2$ 和 $0.058 \mu\text{m}^2$, 仅剩极少量主干和根部部分未完全溶解. 对比图 2(a) 和图 3(a) 中锂枝晶形貌的变化, 同样会发现到达溶解截止时间时, 图 3 中死锂面积较图 2 中有增加, 原因可能为耦合温度场后, 溶解截止时间的缩短导致锂枝晶不完全溶解的面积增大^[17]; 同时, 在耦合温度场的相场模型中, 锂枝晶的根部剩余量更多, 原因可能为, 加入温度场后应力分布发生改变, 根部的应力集中程度降低, 导致其在锂枝晶形成时受到的抑制减小, 所以在枝晶生长时根部面积更大. 根据已有研究可知, 根部的应力集中是锂枝晶断裂的原因之一, 故而观察了不同时间段枝晶根部附近的形貌和 von Mises 应力变化情况. 如图 2(b) 和图 3(b) 所示, 在锂枝晶溶解时间达到 10 s 时, 未耦合传热模型的相场模型中, 锂枝晶主干部分与根部已有断裂脱离趋势, 而耦合传热模型的相场模型中, 两者的脱离情况并不明显. 通过观察应力分布情况, 能够发现温度场的有无对死锂的形成存在一定影响, 虽然因为溶解截止时间以及锂枝晶形貌的差异, 导致在耦合传热模型后死锂面积增大, 但是在该相场模型中, 锂枝晶根部剥离速度更慢, 更不易发生断裂. 同时, 多物理场耦合的相场模型也更加接近枝晶剥离时的真实状况.

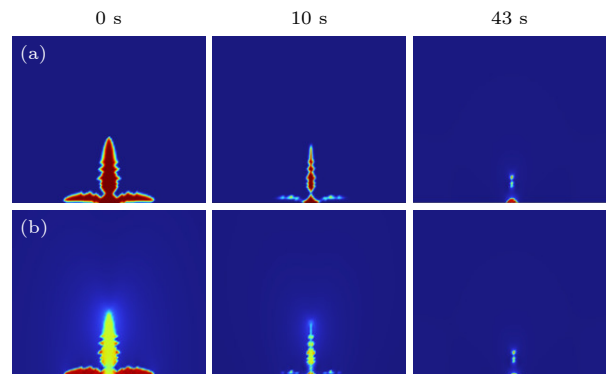


图 3 耦合传热模型的锂枝晶溶解情况 (a) 锂枝晶形貌变化; (b) von Mises 应力 (单位: MPa)

Fig. 3. Dissolution of lithium dendrites in coupled heat transfer model: (a) Lithium dendrites change in morphology; (b) von Mises stress (in MPa).

3.1.2 耦合传热模型后应力对死锂形成的影响

由于耦合了传热模型, 锂枝晶受到应力的分布发生明显变化, 而外压会通过改变应力大小从而影响枝晶的生长. 故本节将两者结合, 通过施加外压,

研究耦合传热模型前后的死锂形貌. 已有研究^[19]表明, 在仅耦合力学场的力-电化学相场模型中, 通过对不同外压下锂枝晶的生长与剥离进行排列组合, 发现与低压、中压不同, 在高压下生长的锂枝晶, 当其匹配到不同的剥离压力时, 死锂都有所减少. 而杨皓东^[18]通过在力-电化学相场模型中耦合传热模型, 发现多物理场模型下, 施加外压时的枝晶根部受到的 von Mises 应力大小有所减小. 本节以此为基础, 进一步探究在相场中添加温度场后对死锂形成的影响.

图 4 和图 5 模拟了不同物理场加压 5 MPa 时的锂枝晶生长和溶解情况. 由图 4(b) 和图 5(b) 可以看出, 当在相场上部施加外压时, 应力主要集中到锂枝晶中部的主干部分. 根部应力最大值分别为 20.5 MPa 和 14.3 MPa, 耦合传热模型后该值增长幅度较小, 与已有研究结果相同. 图 4(c) 和图 5(c) 为到达溶解截止时间后的死锂形貌. 根据模拟情况可知溶解截止时间分别为 32 s 和 40 s, 死锂面积分别为 $0.097 \mu\text{m}^2$ 和 $0.053 \mu\text{m}^2$. 由于未耦合传热模型, 根部应力集中涨幅较大, 更易发生断裂, 导致其死锂面积较未加压时明显增大. 通过本节模拟结果可知, 当相场中存在外压, 耦合温度场后死锂面积明显更低, 在施加的外压值为 5 MPa 时降低了 45.3%.

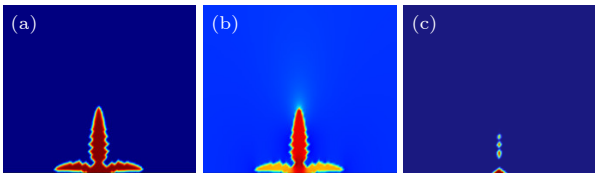


图 4 未耦合传热模型加压 5 MPa (a) 锂枝晶形貌; (b) von Mises 应力 (单位: MPa); (c) 死锂形貌

Fig. 4. Uncoupled heat transfer model is pressurized to 5 MPa: (a) Lithium dendrite morphology; (b) von Mises stress (in MPa); (c) dead lithium morphology.

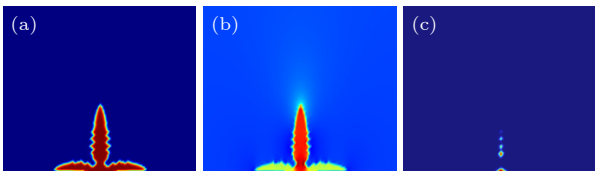


图 5 耦合传热模型加压 5 MPa (a) 锂枝晶形貌; (b) von Mises 应力 (单位: MPa); (c) 死锂形貌

Fig. 5. Coupled heat transfer model is pressurized to 5 MPa: (a) Lithium dendrite morphology; (b) von Mises stress (in MPa); (c) dead lithium morphology.

Geng^[20] 通过在压力边界分别施加 1, 10 和 20 MPa 的外应力研究不同外压下锂枝晶的生长情况, 本节据此, 分别选用 5, 10 和 20 MPa 的外压进行研究. 图 6 模拟了多物理场耦合的相场模型在不同外压下的锂枝晶生长和溶解情况. 根据图 6(a) 和图 6(b) 可知, 随着外压的增大, 锂枝晶的高度逐渐降低, 并且主干部分与横向侧枝受到的 von Mises 应力大小差距逐渐变大, 根部受到的应力同样呈递增趋势. 由图 6(c) 可知, 在施加外压为 5, 10 和 20 MPa 的情况下, 锂枝晶的溶解截止时间分别为 40, 32 和 30 s; 死锂面积分别为 0.053 , 0.073 和 $0.059 \mu\text{m}^2$. 由此可见当施加的外压较小时, 死锂面积有小幅下降, 说明在耦合传热模型后, 由于根部受到的 von Mises 应力较未耦合时减小, 所以小外压下的应力对死锂形成的影响较小, 而外压的加入使得锂枝晶的形貌产生变化, 在锂沉积阶段的面积降低, 死锂面积也随之降低; 当外压继续增大时, 根部的应力集中现象越发明显, 主干与根部更容易发生断裂从而导致死锂面积的增大; 当锂枝晶受到的外压数值较大时, 枝晶形貌变得更加致密, 锂沉积更加均匀, 同时锂剥离的速度也会因高外压而变得缓慢, 剥离更充分, 死锂面积再次减小.

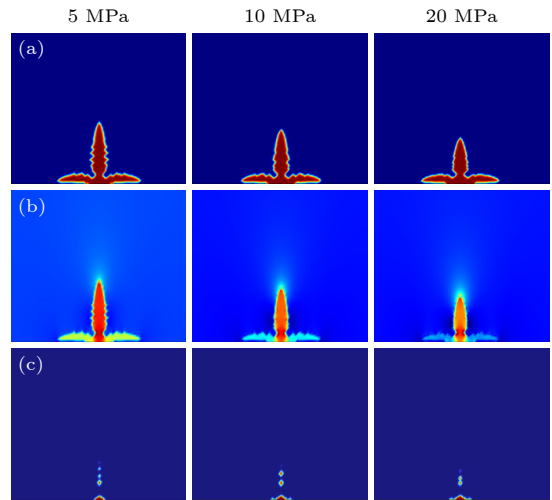


图 6 不同外压下锂枝晶的生长和溶解情况 (a) 锂枝晶形貌; (b) von Mises 应力 (单位: MPa); (c) 死锂形貌

Fig. 6. Growth and dissolution of lithium dendrites under different external pressures: (a) Lithium dendrite morphology; (b) von Mises stress (in MPa); (c) dead lithium morphology.

3.2 力学场耦合

已有研究^[20]表明, 在相场中, 环境温度能够影响锂枝晶的生长; 梁辰等^[17]通过在相场中耦合传

热模型, 探究了热-电化场中温度对死锂的影响. 本节通过已构建的相场模型, 进一步研究加入力学场后的三场耦合下温度对死锂形成的影响.

3.2.1 力学场对死锂形成的影响

力学场是研究和模拟固态电解质中锂枝晶生长必不可少的物理场, 由于大多数的研究仅在电化学的基础上耦合传热模型, 故本节通过在热-电化学的相场模型上耦合力学场, 以探究其对温度场和死锂的影响. 随着力学场的引入, 弹性自由能被加入到吉布斯自由能中直接参与相场的演化, 即 (1) 式中的 f_{els} . 同时固态电解质的高机械强度得以体现出来, 并使锂枝晶形貌较未耦合力学场时变得更加短粗.

图 7 模拟了未耦合力学场的锂枝晶溶解情况以及不同相场模型下锂枝晶溶解时的温度变化. 如图 7(a) 所示, 与图 3(a) 相比, 由于枝晶生长未受到应力的抑制, 未耦合力学场的锂沉积面积更大. 同时可以看出两种相场模型下的死锂面积存在一定差异, 未耦合力学场时, 锂枝晶的溶解截止时间为 28 s, 死锂面积为 $0.098 \mu\text{m}^2$, 而耦合力学场之后溶解截止时间更长, 死锂面积更低. 原因为力学场的加入降低了枝晶表面锂的剥离速率, 使其溶解

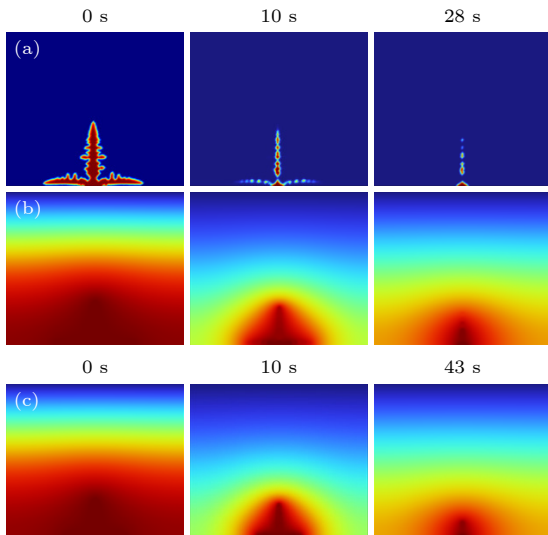


图 7 锂枝晶的溶解以及相场温度变化情况 (a) 未耦合力学场锂枝晶溶解情况; (b) 未耦合力学场温度变化; (c) 耦合力学场温度变化

Fig. 7. Dissolution of lithium dendrites and changes in phase field temperature: (a) Dissolution of lithium dendrites in the uncoupled mechanical field; (b) temperature changes in the uncoupled mechanical field; (c) temperature changes in the coupled mechanical field.

截止时间更长, 溶解更充分. 图 7(b) 和图 7(c) 为两种相场模型下温度场的变化情况, 当到达溶解截止时间时, 两者内部核心处温度分别为 301.8 K 和 299.5 K, 耦合力学场后温度变低. 这是由于未耦合力学场的相场模型中死锂面积更大, 热集中更严重.

3.2.2 耦合力学场后环境温度对死锂形成的影响

由于耦合力学场后, 锂枝晶形貌发生明显变化, 并且温度场中的温度分布也发生改变. 故本节通过改变与温度场密切相关的环境温度的大小, 研究在耦合力学场前后, 环境温度对死锂形貌的影响. 环境温度是影响锂枝晶生长与溶解的一个重要因素. 根据已有研究可知, 当温度升高时, 电解质中的锂离子扩散速度更快, 使得离子浓度差降低, 同时界面能升高, 锂枝晶与电解质在两者界面处的反应更加剧烈. Qiao 等^[6]的研究通过耦合单一的传热模型发现较低的温度更容易产生死锂.

图 8 和图 9(a) 模拟了环境温度 353 K 下未耦合力学场与耦合力学场时锂枝晶的溶解形貌变化, 溶解截止时间分别为 47 s 和 67 s, 死锂面积分别为 $0.064 \mu\text{m}^2$ 和 $0.041 \mu\text{m}^2$. 与图 7(a) 和图 3(a) 相比, 死锂面积分别降低了 34.6% 和 29.3%, 耦合力学场后, 死锂面积的降幅有所减少. 说明引入力学场, 增强了枝晶结构的稳定性, 使得其对温度变化的敏感度降低.



图 8 未耦合力学场、环境温度 353 K 下锂枝晶的溶解形貌 Fig. 8. Dissolution morphology of lithium dendrites at ambient temperature of 353 K in the uncoupled mechanical field.

图 10(a) 模拟了耦合力学场后 273 K 下锂枝晶溶解时的形貌变化情况. 与梁辰等^[17]在热-电化模型下的模拟结果类似, 随着温度的降低, 溶解截止时间变短, 为 33 s; 死锂面积变大, 为 $0.085 \mu\text{m}^2$. 由于本节探究的是耦合力学场后的温度变化对死锂形成的影响, 故在图 9(b) 和图 10(b) 中模拟了枝晶溶解中的应力变化情况. 由图 9(b) 和图 10(b) 可以看出, 在锂剥离的过程中, 与电解质相接触面

积更大的横向侧枝和二次枝晶最先溶解. 当上述部分溶解结束后, 与图 3(b) 类似, 应力逐渐在根部聚集. 这是因为在模拟锂枝晶生长时, 枝晶的形核点固定在根部, 导致该点以及附近部分在溶解收缩时受到一定阻碍, 应力在局部集中, 同时也导致根部的剥离速率逐渐变慢. 以图 9 中的锂枝晶溶解情况为例, 根部溶解面积由前 10 s 的 47.9%; 到 10 至 30 s 的 16.2%; 最后 30 至 67 s 的溶解面积为初始根部面积的 11.5%, 可以看出锂剥离的速率呈递减趋势, 并且该趋势逐步变缓.

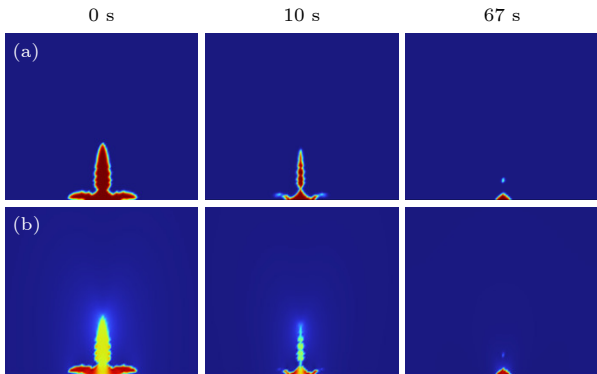


图 9 耦合力学场、环境温度 353 K 下锂枝晶的溶解情况 (a) 锂枝晶形貌; (b) von Mises 应力 (单位: MPa)
Fig. 9. Dissolution of lithium dendrites at ambient temperature 353 K in the coupled mechanical field: (a) Lithium dendrite morphology; (b) von Mises stress (in MPa).

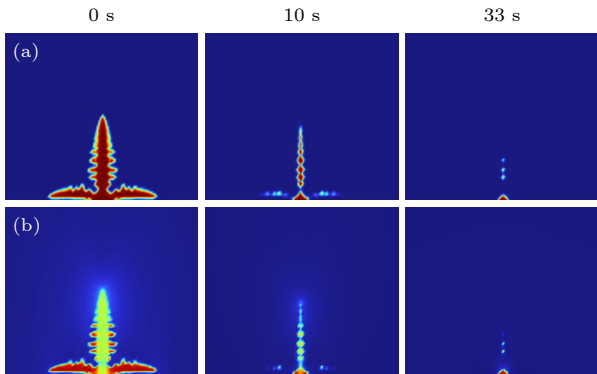


图 10 耦合力学场、环境温度 273 K 下锂枝晶溶解情况 (a) 锂枝晶形貌; (b) von Mises 应力 (单位: MPa)
Fig. 10. Dissolution of lithium dendrites at ambient temperature 273 K in the coupled mechanical field: (a) Lithium dendrite morphology; (b) von Mises stress (in MPa).

3.3 电化学参数对死锂形成的影响

3.3.1 扩散系数对死锂形成的影响

扩散系数是描述物质扩散能力的物理量. 在用相场法研究锂枝晶时, 扩散系数通常用于描述锂离子

子在电极或电解质材料中的迁移能力. 已有研究^[21]表明, 当扩散系数增大时, 锂离子会大量聚集, 锂枝晶生长速度加快. 因此本节模拟了不同大小扩散系数下的锂枝晶生长与溶解情况.

如图 11(a) 和图 11(b) 所示, 扩散系数增大时, 锂枝晶生长更快, 枝晶主干更高且侧枝更长. 同时, 锂离子在电解质中的分布更加均匀, 所以可以观察到二次枝晶数量较少, 枝晶根部宽度较大. 由于二次枝晶直径小且较脆弱, 其在锂枝晶溶解时更容易脱落^[22]. 当扩散系数减小时, 由于主干部分的二次枝晶数量明显增多, 导致锂枝晶在溶解过程中主干部分剥离更快; 而根部形貌较为狭窄, 也导致枝晶主干部分更容易与其脱离. 根据图 11(c) 和图 11(d) 所示, 当扩散系数增大或减小时, 溶解截止时间分别为 51 s 和 33 s, 死锂面积分别为 $0.090 \mu\text{m}^2$ 和 $0.044 \mu\text{m}^2$. 虽然扩散系数减小后, 因为剥离速率的增大导致其溶解截止时间明显更短, 但是由于锂枝晶生长时的锂沉积量更小, 剩余的死锂面积也有所减少.

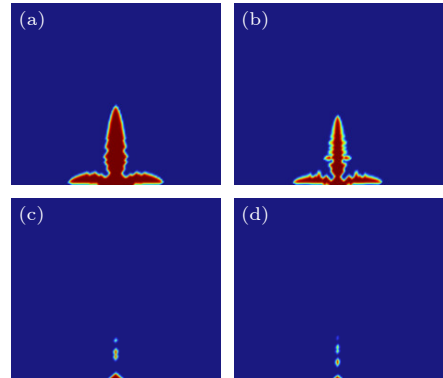


图 11 不同扩散系数下锂枝晶的生长与溶解情况 (a) 增大扩散系数锂枝晶形貌; (b) 减小扩散系数锂枝晶形貌; (c) 增大扩散系数死锂形貌; (d) 减小扩散系数死锂形貌
Fig. 11. Growth and dissolution of lithium dendrites under different diffusion coefficients: (a) Lithium dendrite morphology when the diffusion coefficient is increased; (b) lithium dendrite morphology when the diffusion coefficient is decreased; (c) dead lithium morphology when the diffusion coefficient is increased; (d) dead lithium morphology when the diffusion coefficient is decreased.

3.3.2 界面迁移率对死锂形成的影响

在相场中, 界面迁移率作为一个关键的动力学参数, 决定了锂金属/电解质界面的演化速率, 进而影响锂枝晶的形貌、生长速率和稳定性. 已有研究^[16]表明当界面迁移率增大时, 二次枝晶得到很好的抑

制, 锂枝晶的表面变得光滑; 而当界面迁移率减小时, 锂枝晶生长速度变快, 枝晶表面也不再光滑. 本节分别构建了界面迁移率为 $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3/(\text{J}\cdot\text{s})$ 和 $1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/(\text{J}\cdot\text{s})$ 下的相场模型, 并模拟了锂枝晶的生长和溶解过程.

如图 12(a) 所示, 由于在设置参数时分别将界面迁移率提高和降低了一个量级, 所以可以明显地看出在枝晶生长阶段两者的区别. 当界面迁移率增大时, 锂沉积更加均匀, 枝晶生长更缓慢; 界面迁移率降低时, 一次枝晶生长较快且二次枝晶数量更多. 而通过图 12(b) 可以看出当到达溶解截止时间时, 两者的枝晶主体部分基本都已完全溶解, 溶解截止时间分别为 68 s 和 84 s, 死锂面积分别为 $0.004 \mu\text{m}^2$ 和 $0.024 \mu\text{m}^2$. 相较于界面迁移率为 $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{J}\cdot\text{s})$ 时, 死锂面积均有降低. 原因是当界面迁移率增大时, 由于锂沉积更均匀且二次枝晶减少, 所以溶解时各向的致密锂整体剥离, 不易断裂形成会进一步成为死锂的孤立锂^[23]; 界面迁移率减小时, 锂剥离速度较慢, 锂枝晶溶解较为彻底, 同样不易产生孤立锂.

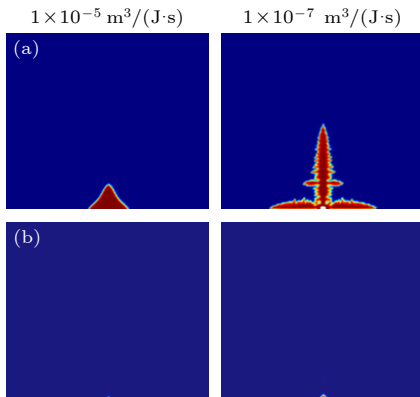


图 12 不同界面迁移率下锂枝晶的生长与溶解情况 (a) 锂枝晶形貌; (b) 死锂形貌
Fig. 12. Growth and dissolution of lithium dendrites under different interfacial mobility: (a) Lithium dendrite morphology; (b) dead lithium morphology.

3.3.3 各向异性强度对死锂形成的影响

各向异性指物质的化学、物理等性质随方向的变化而发生变化, 即在不同的方向上呈现出差异的性质. 在本研究模拟的相场法中, 各向异性强度是控制锂枝晶生长的方向趋势的核心参数. 研究^[24]表明各向异性强度的大小会显著影响锂枝晶的生长方向和侧枝分布. 当各向异性强度增加时, 尖端的生长速度更快; 反之, 主干部分的生长优势变得

不再明显^[25]. 本节模拟了各向异性强度为 0.15, 0.05 和 0.001 时的锂枝晶生长情况以及 0.15 和 0.05 时锂枝晶的溶解情况.

如图 13 所示, 当各向异性强度足够小, 即趋于各向同性时, 一次枝晶主干与侧枝生长速率差别不大, 所以大小差距较小; 随着各向异性强度数值逐渐增大, 一次枝晶主干部分生长明显更为迅速, 且主干上的二次枝晶也更加快速地生长.

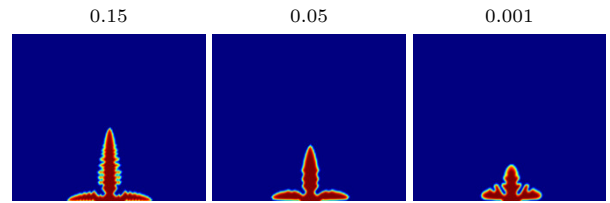


图 13 不同各向异性强度下的锂枝晶生长情况
Fig. 13. Lithium dendrite growth under different anisotropic strengths.

图 14 模拟了各向异性强度为 0.15 和 0.05 时的锂枝晶溶解情况. 当溶解时间达到 41 s 时, 前者停止剥离, 死锂面积为 $0.056 \mu\text{m}^2$; 当溶解时间达到 45 s 时, 后者停止剥离, 死锂面积为 $0.051 \mu\text{m}^2$. 虽然各向异性强度增大时, 锂枝晶生长 90 s 的锂沉积面积更大, 并且到达溶解截止时间后孤立的锂颗粒数量更多, 但是总体的死锂面积低于图 2 中各向异性强度为 0.1 时的死锂面积. 原因为, 各向异性强度增大后, 由于二次枝晶的生长, 一次枝晶主干部分变得更加细长, 根部变窄. 当锂枝晶在较窄处缩颈并且与电极脱离时, 由于枝晶“薄弱点”的增多, 容易产生更多的孤立锂, 但是根部剩余锂面积存在显著差异, 导致整体的死锂面积降低.

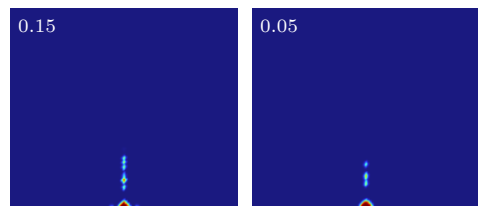


图 14 不同各向异性强度下的死锂形貌
Fig. 14. Dead lithium morphology under different anisotropic strengths.

4 结论

本文基于力-热-电化学多物理场耦合的相场模型, 通过模拟不同物理场中锂枝晶的生长与溶解情况, 讨论其对死锂形貌的影响. 分析了力学场, 温度

场的有无, 以及不同的扩散系数、界面迁移率和各向异性强度下死锂的生成情况, 主要得出以下结论.

1) 将温度场的有无作为单一变量, 讨论力-热-电化学耦合与力-电化学耦合两种相场模型对死锂的影响. 发现耦合传热模型后, 由于锂枝晶的应力分布发生变化, 锂枝晶的溶解截止时间变短, 死锂面积增大 61.1%. 而加压 5 MPa 后, 由于未耦合传热模型的锂枝晶根部应力集中更加严重, 死锂面积明显上升; 耦合传热模型后死锂面积有少量减少. 同时, 以压力为单一变量继续施加 10 MPa 和 20 MPa 的外压并且进行仿真分析, 发现随着外压的提升, 溶解截止时间逐渐减少, 但是死锂面积呈现出先降低, 后增大, 最后又降低的趋势.

2) 将力学场的有无作为单一变量, 讨论力-热-电化学耦合与热-电化学耦合两种相场模型对死锂的影响. 当耦合力学场后, 溶解截止时间更大, 死锂面积减少 40.8%, 温度场内部中心温度相比未耦合力学场时更低. 当温度发生变化时, 耦合力学场的模型结构相对更加稳定, 枝晶对温度变化的敏感度更低. 当以环境温度为单一变量进行研究时, 与已有研究结果类似, 即随着温度的升高, 死锂面积减小; 同时也发现本研究的不足之处, 即由于形核点的存在, 锂枝晶根部的剥离速率存在大幅降低的阶段, 使其剩余面积较主干部分更大. 第二个局限在于本研究所用模型未考虑, 当温度过高时, 界面副反应可能会使固体电解质界面膜结构发生改变从而导致死锂的增多.

3) 本文讨论了不同电化学参数下的死锂形貌. 以本文中的模拟结果为例, 当扩散系数增大时, 死锂面积增大 55.2%; 当扩散系数减小时, 死锂面积降低 24.1%. 而当界面迁移率增大或减小时, 死锂面积都显著降低, 但是在锂枝晶生长过程中, 较小的界面迁移率会导致锂沉积的面积更大. 各向异性强度的增大同样会在枝晶生长时造成更多的锂沉积, 但是死锂面积有所降低. 当各向异性强度由 0.1 增大为 0.15 时, 死锂面积降低 3.4%; 而当各向异性强度由 0.1 减少为 0.05 时, 死锂面积降低 12.0%, 减少各向异性强度, 死锂面积降幅更加显著.

参考文献

[1] Duan X R, Li Y J, Huang K, Tu S B, Li G C, Wang W Y,

- Luo H Y, Chen Z H, Li C H, Cheng K, Wang X X, Wang L, Sun Y M 2025 *Sci. Bull.* **70** 914
- [2] Wang Y X, Li Y H, Wang X H, Gao Y, Li C H, Meng T, Zhang H F, Chee P S, Makhoulouf S A 2025 *Adv. Mater.* **37** e2420373
- [3] Jin C B, Liu T F, Sheng O W, Matthew L, Liu T C, Yuan Y F, Nai J W, Ju Z J, Zhang W K, Liu Y J, Wang Y, Lin Z, Lu J, Tao X Y 2021 *Nat. Energy* **6** 378
- [4] Chen L, Zhang H W, Liang L Y, Liu Z, Qi Y, Lu P, Chen J, Chen L Q 2015 *J. Power Sources* **300** 376
- [5] Zhang R, Shen X, Zhang Y T, Zhong X L, Ju H T, Huang T X, Chen X, Zhang J D, Huang J Q 2022 *J. Energy Chem.* **71** 29
- [6] Qiao D G, Liu X L, Dou R F, Wen Z, Zhou W N, Liu L 2022 *J. Energy Storage* **49** 104137
- [7] Shen X, Zhang R, Shi P, Zhang X Q, Chen X, Zhao C Z, Wu P, Guo Y M, Huang J Q, Zhang Q 2024 *Fundam. Res.* **4** 1498
- [8] Gao L T, Huang P Y, Guo Z S 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 41957
- [9] Xiang Y X, Tao M M, Chen X X, Shan P Z, Zhao D H, Wu J, Lin M, Liu X S, He H J, Zhao W M, Hu Y G, Chen J N, Wang Y X, Yang Y 2023 *Nat. Commun.* **14** 177
- [10] Zhu S, Hong Z J, Ahmad Z, Venkatasubramanian V 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 6639
- [11] Han D D, Lin C 2024 *J. Energy Storage* **83** 110641
- [12] Yang H D, Wang Z J 2023 *J. Solid State Electrochem.* **27** 2607
- [13] Wang Z H, Jiang W J, Zhao Y Z, Hu L Z, Wang Y, Ma Z S 2022 *J. Solid State Electrochem.* **27** 245
- [14] Hou P Y, Xie J M, Li J Y, Zhang P, Li Z K, Hao W Q, Tian J, Wang Z, Li F Z 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 070201 (in Chinese) [侯鹏洋, 谢佳苗, 李京阳, 张鹏, 李兆凯, 郝文乾, 田佳, 王哲, 李福正 2025 物理学报 **74** 070201]
- [15] Zhai Y F, Yang J Y, Deng Q B, Song S F, Zhao Y, Hu N 2024 *Chin. J. Solid Mech.* **45** 587 (in Chinese) [翟艳芳, 杨佳悦, 邓齐波, 宋树丰, 赵莹, 胡宁 2024 固体力学学报 **45** 587]
- [16] Wang Z H 2023 *M. S. Thesis* (Xiangtan: Xiangtan University) (in Chinese) [汪泽华 2023 硕士学位论文 (湘潭: 湘潭大学)]
- [17] Liang C, Xing P F, Wu M W, Qin X P 2025 *Energy Storage Sci. Technol.* **14** 1829 (in Chinese) [梁辰, 邢鹏飞, 吴孟武, 秦训鹏 2025 储能科学与技术 **14** 1829]
- [18] Yang H D 2023 *M. S. Thesis* (Chengdu: Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [杨皓东 2023 硕士学位论文 (成都: 西南交通大学)]
- [19] Zhang Y X, Li K, Li Y F, Shen W J, Qu X Y, Huang J D, Lin Y X 2023 *J. Energy Storage* **74** 109422
- [20] Geng X B 2024 *M. S. Thesis* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [耿晓彬 2024 硕士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [21] Um J H, Yu S H 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2003004
- [22] Yue X Y, Ma C, Bao J, Yang S Y, Chen D, Wu X J, Zhou Y N 2021 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **37** 2005012 (in Chinese) [岳昕阳, 马萃, 包戩, 杨思宇, 陈东, 吴晓京, 周永宁 2021 物理化学学报 **37** 2005012]
- [23] Tao M M, Chen X X, Lin H X, Jin Y T, Shan P Z, Zhao D H, Gao M B, Liang Z T, Yang Y 2023 *ACS Nano* **17** 24104
- [24] Hou S Z, Zeng B Y, Lv Y Q, Sun X Y, Peng X L 2025 *Chin. J. Theor. Appl. Mech.* **57** 1952 (in Chinese) [侯书增, 曾博洋, 吕勇奇, 孙夏宜, 彭鑫淋 2025 力学学报 **57** 1952]
- [25] Zhang C, Wang D, Lei C, Zhao Y 2023 *J. Electrochem. Soc.* **170** 052506

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

BAO Wenbin GONG Guoqing[†]*(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100192, China)*

(Received 9 August 2025; revised manuscript received 19 September 2025)

Abstract

Owing to, Solid-state batteries have gradually become the focus of people's attention and research in recent years due to the advantages of high energy density and high safety factor. Lithium dendrites are a key factor affecting battery safety and service life, and in severe cases, battery short circuits can occur. Compared with liquid batteries, solid-state batteries rely on solid-state electrolytes with higher mechanical strength, which can effectively inhibit the growth of lithium dendrites, but with the increase of the number of charge-discharge cycles, the dead lithium produced by the incomplete dissolution of lithium dendrites gradually accumulates, and the performance of the battery gradually decreases. In this work, the problem of dead lithium in solid-state batteries is studied by using COMSOL Multiphysics 6.2 finite element simulation software. Due to the fact that existing research on dead lithium mainly focuses on phase field models combined with binary physics, there is little research on the influence of electrochemical parameters on dead lithium. Therefore, the phase field method is used to simulate the dissolution of lithium dendrites and the formation of dead lithium under the coupling of force-thermal-electrochemical fields. When the heat transfer model is coupled, the difference in the morphology of dead lithium before and after the coupled heat transfer model is further studied by applying an external pressure to change the stress of lithium dendrites. When the coupled mechanical field changes, the morphology of dead lithium before and after the coupled mechanical field is further studied by changing the temperature magnitude. At the same time, the effects of changes in three electrochemical parameters, namely diffusion coefficient, interfacial mobility and anisotropic strength, on the area of dead lithium are also explored. The research results indicate that when the heat transfer model or mechanical field is coupled into the phase field model, the dendrite dissolution cut-off time and dead lithium area will change. When the base rises at high temperature or when low external pressure or high external pressure is applied, the area of dead lithium decreases. For changing the electrochemical parameters, reducing the diffusion coefficient, increasing the interfacial mobility and reducing the anisotropic strength can effectively reduce the area of dead lithium.

Keywords: solid-state battery, phase field method, lithium dendrites, dead lithium**PACS:** 02.60.Cb, 11.10.-z, 81.10.Aj, 81.30.-t**DOI:** [10.7498/aps.74.20251073](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251073)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20251073](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251073)

[†] Corresponding author. E-mail: gonggq@126.com

基于多物理场耦合下固态电池死锂的相场法研究

包文彬 龚国庆

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

BAO Wenbin GONG Guoqing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 240201 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251073

CSTR: 32037.14.aps.74.20251073

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251073>

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

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>

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>

相场法研究 $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ 高熵合金富Cu相析出机理

Phase-field-method-studied mechanism of Cu-rich phase precipitation in $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ high-entropy alloy

物理学报. 2023, 72(7): 076102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222439>

相场法探究铁电体涡旋拓扑结构与准同型相界

Phase-field method explored ferroelectric vortex topology structure and morphotropic phase boundaries

物理学报. 2023, 72(3): 037702 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221898>

相场法研究Fe-Cu-Mn-Al合金富Cu相析出机制

Phase field study of effect of Al on Cu-rich precipitates in Fe-Cu-Mn-Al alloys

物理学报. 2021, 70(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201843>

相场法研究 $\text{Fe}_{84}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_1$ 合金富Cu相析出的内磁能作用机理

Mechanism of internal magnetic energy of Cu-rich phase precipitation in $\text{Fe}_{84}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_1$ alloy by phase field method

物理学报. 2022, 71(8): 080201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212087>