DOI：10.13234/j.issn.2095-2805.2026.5.131 **中图分类号**：TM912 **文献标志码**：A

基于电化学–热–应力耦合模型的锂离子电池析锂分析

贾琼男，锁要红
(福州大学先进制造学院，泉州 362200)

摘要：析锂是锂离子电池性能下降、温升及电池膨胀变形的主要原因。为了探究锂离子电池充电过程中的析锂量、电池温度变化及负极颗粒的破坏规律，建立了基于析锂的电化学–热–应力耦合模型，然后分析了不同充电倍率下锂离子电池的负极电势和析锂量随容量的变化，最后讨论了初始温度、充电方式和负极颗粒半径对锂离子电池析锂量、平均温度和负极颗粒冯·米塞斯(Von Mises)应力的影响。结果表明，析锂量随着充电倍率的增大逐渐增加；为了减小锂离子电池在充电过程中的析锂量、温升及负极颗粒的 Von Mises 应力，应避免电池在初始温度较低时充电，或减小负极颗粒半径，或采用多阶段恒流恒压充电(4C 充电至 6 A·h 切换 3C，3C 充电至截止电压进行恒压充电)。所得研究结果将为抑制析锂提供思路。

关键词：析锂；锂离子电池；电化学–热–应力耦合；Von Mises 应力

Analysis of Lithium Plating Based on Electrochemical-thermal-stress Coupling Model for Lithium-ion Batteries

JIA Qiongnan, SUO Yaohong
(School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Quanzhou 362200, China)

Abstract: The lithium plating is the main reason for the performance degradation, temperature rise and expansion deformation of lithium-ion batteries (LIBs). In order to investigate the lithium plating amount (LPM), temperature variation and the damage of the cathodic particles during the charging of LIBs. Firstly, an electrochemical-thermal-stress coupling model with lithium plating is developed. Then, the influences of charge rate on the cathodic electrical potential and LPM are analyzed. Finally, the effects of the initial temperature, charging mode and cathodic particle radius on the LPM, average temperature and Von Mises stress of cathodic particle are discussed, respectively. Numerical results show that LPM increases with the increase of charge rate. In order to reduce LPM, temperature rise and Von Mises stress during the charge, the charge at lower initial temperature should be avoided, the cathodic particle radius should be reduced or multi-stage constant current and constant voltage charging (4C to 6 A·h, 3C to the cutoff voltage and constant voltage charging) should be used. This work will provide some guidance for reducing lithium plating.

Keywords: Lithium plating; lithium-ion battery; electrochemical-thermo-stress coupling; Von Mises stress

锂离子电池具有能量密度高、无记忆效应、自放电率低、工作温度范围宽和循环寿命长等优点，在新能源汽车领域被广泛应用[1-2]。然而锂离子电池在服役过程中往往会发生负极析锂现象，引发电池膨胀、变形甚至爆炸[3-5]，进而造成容量衰减、内阻增加和使用寿命缩短。因此，研究锂离子电池析锂机理至关重要。

目前，锂离子电池充电过程中的析锂现象引起了众多关注。Legrand 等[3]发现低温阻碍了锂离子在石墨颗粒中的扩散且石墨颗粒表面锂离子被还

收稿日期：2023-12-21；**修回日期**：2024-02-08，2024-03-15；
录用日期：2024-04-01；**网络首发日期**：2024-04-28
基金项目：国家自然科学基金资助项目(12272095)
This work is supported by National Natural Science Foundation of China under the grant 12272095

原成金属锂析出；Ren 等[6]建立了一维电化学-热耦合模型，发现低温环境下电池更容易析锂；Mei 等[7]探究了过充对锂离子电池析锂的影响，指出析锂发生在石墨/隔膜界面且析锂量与过充截止电压呈线性关系；Li 等[8]建立了卷绕结构的二维电化学模型，指出析锂发生在电池卷绕结构的内层，并指出减小正极厚度、液相电导率或正极固相扩散系数可抑制析锂；马勇等[9]建立了三维电化学-热耦合模型，分析了锂离子电池的长度和极耳位置对析锂的影响，指出电极长度越大导致析锂的时间越早、极耳位于长度方向的轴线对侧时析锂量降低了16.7%。上述文献从不同角度研究了析锂，但析锂过程中引发的电池膨胀变形尚未探讨。基于此，本文依据电化学方程、热传导方程及力学平衡方程建立考虑析锂的电化学-热-应力耦合模型，分析不同充电倍率下锂离子电池的负极电势和析锂量随容量的变化，探讨初始温度、充电方式和负极颗粒半径对锂离子电池析锂量、平均温度和负极颗粒冯·米塞斯(Von Mises)应力的影响。研究结果将为如何抑制析锂提供思路和参考。

1 电化学-热-应力耦合模型

假设锂离子电池为方形三元电池，其长、宽、高分别为 65、22、106 mm，正负极中的颗粒为球形。在电化学模型中从左到右依次为负极、隔膜和正极，其相应的厚度分别为 L_{neg}、L_{sep} 和 L_{pos}，总厚度 $L=L_{\mathrm{neg}}+L_{\mathrm{sep}}+L_{\mathrm{pos}}$。图 1 为电化学-热-应力耦合关系。锂离子电池在服役时发生电化学反应，同时伴随着热量产生和锂离子浓度变化，进而影响温度分布及电极的变形(应力)。此外，电池温度变化引起扩散系数、电导率和反应速率变化，进一步影响电化学反应。

1.1 电化学模型

锂离子电池在充放电过程中的电化学反应模型包括质量守恒方程、电荷守恒方程及巴特勒-福尔默(Butler-Volmer)动力学方程[10-11]。

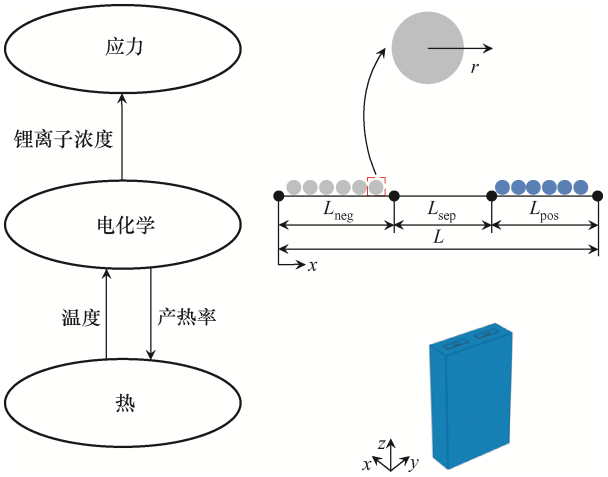


图 1 电化学-热-应力耦合关系

Fig. 1 Electrochemical-thermal-stress coupling relationship

电池中锂离子在固相和液相中满足的质量守恒方程[10-11]分别为

$$\frac{\partial c_{\mathrm{s}}}{\partial t}=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(D_{\mathrm{s}}r^2\frac{\partial c_{\mathrm{s}}}{\partial r}\right) \tag{1}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{e}}\frac{\partial c_{\mathrm{e}}}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{\mathrm{e}}^{\mathrm{eff}}\frac{\partial c_{\mathrm{e}}}{\partial x}\right)+\frac{1-t_+^0}{F}j \tag{2}$$

相应的初始条件和边界条件为

$$\begin{cases}c_{\mathrm{s}}\big|_{t=0}=c_{\mathrm{s},0}\\ c_{\mathrm{e}}\big|_{t=0}=c_{\mathrm{e},0}\end{cases} \tag{3}$$

$$\begin{cases}\left.\dfrac{\partial c_{\mathrm{s}}}{\partial r}\right|_{r=0}=0\\ \left.-D_{\mathrm{s}}\dfrac{\partial c_{\mathrm{s}}}{\partial r}\right|_{r=R_{\mathrm{s}}}=\dfrac{j}{F}\\ \left.\dfrac{\partial c_{\mathrm{e}}}{\partial x}\right|_{x=0}=\left.\dfrac{\partial c_{\mathrm{e}}}{\partial x}\right|_{x=L}=0\end{cases} \tag{4}$$

式中：c_{s} 和 c_{e} 分别为固相和液相的锂离子浓度；r 为固相球形颗粒内的径向坐标；D_{s} 和 D_{e} 分别为固相和液相扩散系数；ε_{e} 和 $D_{\mathrm{e}}^{\mathrm{eff}}$ 分别为液相体积分数和有效液相扩散系数，$D_{\mathrm{e}}^{\mathrm{eff}}=D_{\mathrm{e}}\cdot\varepsilon_{\mathrm{e}}^{1.5}$；$t_+^0$ 为锂离子转移数，t_+^0=0.363；F 为法拉第常数，F = 96 485 C/mol；j 为电流密度；R_{s} 为球形颗粒半径。

固相和液相满足的电荷守恒方程[10-11]为

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\sigma_{\mathrm{s}}^{\mathrm{eff}}\frac{\partial\phi_{\mathrm{s}}}{\partial x}\right)=S_{\mathrm{a}}Fj \tag{5}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\sigma_{\mathrm{e}}^{\mathrm{eff}}\frac{\partial\phi_{\mathrm{e}}}{\partial x}\right)=\frac{2RT}{F}(t_+^0-1)\frac{\partial}{\partial x}\left(\sigma_{\mathrm{e}}^{\mathrm{eff}}\frac{\partial\ln c_{\mathrm{e}}}{\partial x}\right)-S_{\mathrm{a}}Fj \tag{6}$$

相应的边界条件为

$$\begin{cases} -\sigma_{\mathrm{s}}^{\mathrm{eff}}\left.\dfrac{\partial \phi_{\mathrm{s}}}{\partial x}\right|_{x=L_{\mathrm{neg}}} = -\sigma_{\mathrm{s}}^{\mathrm{eff}}\left.\dfrac{\partial \phi_{\mathrm{s}}}{\partial x}\right|_{x=L} = j_{\mathrm{c}} \\ -\sigma_{\mathrm{s}}^{\mathrm{eff}}\left.\dfrac{\partial \phi_{\mathrm{s}}}{\partial x}\right|_{x=L_{\mathrm{neg}}} = -\sigma_{\mathrm{s}}^{\mathrm{eff}}\left.\dfrac{\partial \phi_{\mathrm{s}}}{\partial x}\right|_{x=L_{\mathrm{neg}}+L_{\mathrm{sep}}} = 0 \\ \left.\dfrac{\partial \phi_{\mathrm{e}}}{\partial x}\right|_{x=0} = \left.\dfrac{\partial \phi_{\mathrm{e}}}{\partial x}\right|_{x=L} = 0 \end{cases} \tag{7}$$

式中：$\sigma_{\mathrm{s}}^{\mathrm{eff}}$ 和 $\sigma_{\mathrm{e}}^{\mathrm{eff}}$ 分别为有效固相电导率和有效液相电导率，$\sigma_{\mathrm{s}}^{\mathrm{eff}}=\sigma_{\mathrm{s}}\cdot\varepsilon_{\mathrm{s}}^{1.5}$，$\sigma_{\mathrm{e}}^{\mathrm{eff}}=\sigma_{\mathrm{e}}\cdot\varepsilon_{\mathrm{e}}^{1.5}$，$\varepsilon_{\mathrm{s}}$、$\sigma_{\mathrm{s}}$、$\sigma_{\mathrm{e}}$ 分别为固相体积分数、固相电导率、液相电导率；ϕ_{s} 和 ϕ_{e} 分别为固相和液相电势；S_{a} 为颗粒的比表面积；R 为理想气体常数，R=8.314 J/mol/K；T 为温度；j_{c} 为充电电流密度。

固相和液相交界面处发生的电化学反应由 Butler-Volmer 方程[12]描述为

$$j = j_1 + j_2 \tag{8}$$

$$j_1 = j_{0,1}\left(\mathrm{e}^{\frac{\alpha_{\mathrm{a},1}F\eta_1}{RT}} - \mathrm{e}^{-\frac{\alpha_{\mathrm{c},1}F\eta_1}{RT}}\right) \tag{9}$$

$$j_2 = j_{0,2}\left(\mathrm{e}^{\frac{\alpha_{\mathrm{a},2}F\eta_2}{RT}} - \mathrm{e}^{-\frac{\alpha_{\mathrm{c},2}F\eta_2}{RT}}\right) \qquad \eta_2 < 0 \tag{10}$$

式中：j_1 和 j_2 分别为嵌锂和析锂反应的电流密度；$\alpha_{\mathrm{a},1}$ 和 $\alpha_{\mathrm{c},1}$ 分别为嵌锂反应的阳极和阴极转移系数；$\alpha_{\mathrm{a},2}$ 和 $\alpha_{\mathrm{c},2}$ 分别为析锂反应的阳极和阴极转移系数；$j_{0,1}$ 和 $j_{0,2}$ 分别为嵌锂和析锂反应的交换电流密度，其表达式[12]为

$$j_{0,1} = Fk_1(c_{\mathrm{s,max}} - c_{\mathrm{s,surf}})^{\alpha_{\mathrm{a},1}}(c_{\mathrm{s,surf}})^{\alpha_{\mathrm{c},1}}(c_{\mathrm{e}})^{\alpha_{\mathrm{a},1}} \tag{11}$$

$$j_{0,2} = Fk_2(c_{\mathrm{e}})^{\alpha_{\mathrm{a},2}} \tag{12}$$

式中：k_1 和 k_2 分别为嵌锂和析锂反应的反应速率系数；$c_{\mathrm{s,max}}$ 和 $c_{\mathrm{s,surf}}$ 分别为颗粒可嵌入最大锂离子浓度和表面锂离子浓度。η_1 和 η_2 分别为嵌锂和析锂反应的过电势，其表达式为

$$\eta_1 = \phi_{\mathrm{s}} - \phi_{\mathrm{e}} - U_{\mathrm{eq},1} \tag{13}$$

$$\eta_2 = \phi_{\mathrm{s}} - \phi_{\mathrm{e}} - U_{\mathrm{eq},2} \tag{14}$$

式中：$U_{\mathrm{eq},2}$ 为析锂反应的平衡电位，取 0 V；$U_{\mathrm{eq},1}$ 为嵌锂反应的平衡电位，其表达式[13-14]为

$$U_{\mathrm{eq},1} = U_{\mathrm{ref}} - (T - T_{\mathrm{ref}})\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \tag{15}$$

式中：T_{ref}、U_{ref} 和 $\dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}$ 分别为参考温度、开路电压和熵热系数。

负极电势低于 0 V 时有金属锂析出，其单位面积上的析锂量 Q_{Li} [15]的计算公式为

$$Q_{\mathrm{Li}} = [\int_0^t(\int_0^{L_{\mathrm{neg}}} j_2\mathrm{d}x)\mathrm{d}t / L_{\mathrm{pos}}c_{\mathrm{s,max,pos}}\varepsilon_{\mathrm{s,pos}}F]\times 100\% \tag{16}$$

式中，$c_{\mathrm{s,max,pos}}$ 和 $\varepsilon_{\mathrm{s,pos}}$ 分别为正极颗粒可嵌入最大锂离子浓度和正极固相体积分数。

在电化学模型中，扩散系数[13,16]、电导率[17]和反应速率系数[6]与温度 T 之间的关系分别为

$$D_{\mathrm{s,p}} = 5\times10^{-13}\times\mathrm{e}^{1\ 200\times\left(\frac{1}{298.15}-\frac{1}{T}\right)} \tag{17}$$

$$D_{\mathrm{s,n}} = 1.452\ 6\times10^{-13}\times\mathrm{e}^{\frac{68\ 025.7}{8.314}\times\left(\frac{1}{318}-\frac{1}{T}\right)} \tag{18}$$

$$D_{\mathrm{e}} = 10^{\left[-4.43-\left(\frac{54}{T-229-5\times10^{-3}c_{\mathrm{e}}}\right)-2.2\times10^{-4}c_{\mathrm{e}}\right]-4} \tag{19}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{\mathrm{e}} = {} & 1.254\ 4\times10^{-4}c_{\mathrm{e}}\times(-8.248\ 8+5.324\ 8\times \\ & 10^{-2}T - 2.987\times10^{-5}T^2 + 2.263\ 5\times10^{-4}c_{\mathrm{e}} - \\ & 9.306\ 3\times10^{-6}c_{\mathrm{e}}T + 8.069\times10^{-9}c_{\mathrm{e}}T + \\ & 2.200\ 2\times10^{-7}c_{\mathrm{e}}^2 - 1.765\times10^{-10}c_{\mathrm{e}}T)^2\end{aligned} \tag{20}$$

$$k = k_{\mathrm{ref}}\,\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{a}}}{R}\left(\frac{1}{298.15}-\frac{1}{T}\right)} \tag{21}$$

式中：$D_{\mathrm{s,p}}$、$D_{\mathrm{s,n}}$ 分别为正极、负极固相扩散系数；k_{ref} 和 E_{a} 分别为参考温度下的反应速率常数和反应活化能。

1.2 热传导方程

锂离子电池充放电过程中热传导[6]满足傅里叶(Fourier)第二定律，即

$$\begin{aligned}\rho_{\mathrm{b}}C_{\mathrm{p}}\frac{\partial T}{\partial t} = {} & \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_x\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_y\frac{\partial T}{\partial y}\right) + \\ & \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_z\frac{\partial T}{\partial z}\right) + q_{\mathrm{act}} + q_{\mathrm{rea}} + q_{\mathrm{ohm}}\end{aligned} \tag{22}$$

式中：ρ_{b} 为电池整体密度；C_{p} 为比热容；λ_x、λ_y 和 λ_z 分别为 x、y 和 z 方向的导热系数；q_{act}、q_{rea} 和 q_{ohm} 分别为极化产热率、反应产热率和欧姆产热率，其表达式分别为

$$q_{\mathrm{act}} = S_{\mathrm{a}}Fj\eta \tag{23}$$

$$q_{\mathrm{rea}}=S_{\mathrm{a}}FjT\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \tag{24}$$

$$q_{\mathrm{ohm}}=\sigma_{\mathrm{s}}^{\mathrm{eff}}\left(\frac{\partial\phi_{\mathrm{s}}}{\partial x}\right)^2+\sigma_{\mathrm{e}}^{\mathrm{eff}}\left(\frac{\partial\phi_{\mathrm{e}}}{\partial x}\right)^2+\frac{2\sigma_{\mathrm{e}}^{\mathrm{eff}}RT}{F}\cdot(1-t_+^0)\frac{\partial\ln c_{\mathrm{e}}}{\partial x}\frac{\partial\phi_{\mathrm{e}}}{\partial x} \tag{25}$$

假设电池初始温度为T_0，电池表面与周围环境存在对流换热，则式(22)相应的初始条件和边界条件分别为

$$T\big|_{t=0}=T_0 \tag{26}$$

$$\lambda\frac{\partial T}{\partial n}=h(T-T_{\mathrm{amb}}) \tag{27}$$

式中，n、h和T_{amb}分别为电池表面外法线方向、对流换热系数和环境温度。

1.3 力学平衡方程

当锂离子扩散进入负极球形颗粒且部分锂离子在负极颗粒表面析出时，颗粒发生膨胀变形。类似于热应变，与扩散有关的应力-应变关系[18]可表示为

$$\varepsilon_r=\frac{1}{E}(\sigma_r-2\nu\sigma_\theta)+\frac{1}{3}\Delta c_{\mathrm{s}}\Omega \tag{28}$$

$$\varepsilon_\theta=\frac{1}{E}[(1-\nu)\sigma_\theta-\nu\sigma_r]+\frac{1}{3}\Delta c_{\mathrm{s}}\Omega \tag{29}$$

式中：ε_r和ε_θ分别为径向应变和环向应变；E为弹性模量；σ_r和σ_θ分别为径向应力和环向应力；ν为泊松比；$\Delta c_{\mathrm{s}}=c_{\mathrm{s}}-c_0$，$c_0$为初始锂离子浓度；$\Omega$为偏摩尔体积。

几何方程为

$$\begin{cases}\varepsilon_r=\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\\ \varepsilon_\theta=\dfrac{u}{r}\end{cases} \tag{30}$$

式中，u为径向位移。

假设负极球形颗粒上无体力作用，则力学平衡方程为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_r}{\mathrm{d}r}+\frac{2}{r}(\sigma_r-\sigma_\theta)=0 \tag{31}$$

为了快速确定锂离子充放电过程中负极颗粒破坏的危险区域，引入 Von Mises 应力[19]，即

$$\sigma_{\mathrm{e}}=\left|\sigma_r-\sigma_\theta\right| \tag{32}$$

值得注意的是，式(1)、式(2)、式(5)、式(6)、式(8)、式(22)及式(31)构成了考虑析锂的电化学-热-应力耦合模型，析锂体现在 Butler-Volmer 方程式(10)中。

2 分析与讨论

为了探讨锂离子电池在充电过程中的析锂量、温度分布及负极颗粒 Von Mises 应力，假设锂离子电池的正、负极材料分别为 NCM811 和石墨。运用 Comsol 软件对建立的考虑析锂的电化学-热-应力耦合模型进行求解，计算过程中所需的模型参数[1,6,14,17,20]见表 1。

为了确保计算精度，将本文所建立的电化学-热-应力耦合模型在初始温度 25 ℃下进行恒流充电，不同充电倍率(1C、2C 和 3C)下的数值结果(电压和平均温度)与实验结果[14]进行对比。电压和平均温度的对比结果如图 2 所示。可以看出，数值仿真结果与实验结果吻合较好且电压和平均温度的最大相对误差分别仅为 1.32%和 1.81%，表明本文建立的耦合模型合理且具有一定精度。

2.1 析锂分析

图 3 为初始温度为 25 ℃时，不同充电倍率对锂离子电池的负极电势和析锂量的影响。可以看出：①随着容量的增大，不同充电倍率下负极电势先减小后增大，呈 U 型变化趋势，这是因为开始阶段恒流充电，电流大且初始温度低，负极电势下降很快，随着充电的进行(容量的增大)，负极电势逐渐下降，析锂量逐渐增多，充电的最后阶段(恒压充电)，充电电流逐渐减小，负极电势有所回升，析锂量趋于稳定；②充电倍率越大，恒流充电阶段负极电势越小(如图 3(a)所示)且到达 0 V 的容量越小，导致了析锂量的增大(如图 3(b)所示)；③充电倍率越大，发生析锂(负极电势小于 0)的容量也越小。因此，为了减小析锂量，应采用较小的充电倍率进行充电。

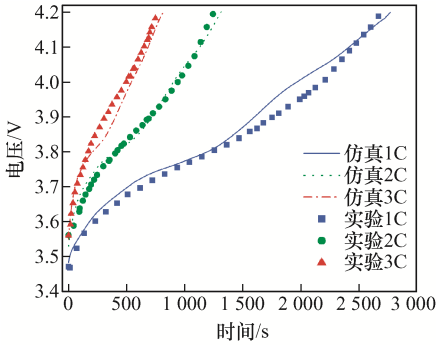
表 1　计算中用到的模型参数[1,6,14,17,20]

Table 1 Model parameters [1,6,14,17,20] used in the calculation

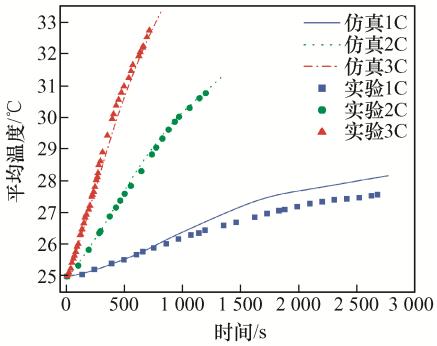
电池材料参数	正极	隔膜	负极
厚度 L /μm	110	25	120
颗粒半径 R_s /μm	2	—	4
固相体积分数 ε_s	0.350	—	0.471
液相体积分数 ε_e	0.444	0.500	0.357
反应速率常数 $k_{1,\mathrm{ref}}$ /(m·s^{-1})	2×10^{-11}	—	2×10^{-11}
反应速率常数 $k_{2,\mathrm{ref}}$ /(m·s^{-1})	—	—	3×10^{-6}
反应活化能 E_{k_1} /(kJ·mol^{-1})	45	—	71
反应活化能 E_{k_2} /(kJ·mol^{-1})	—	—	50
锂离子浓度初始值 c_0 /(mol·m^{-3})	31 543	—	1 400
颗粒最大锂离子浓度 $c_{s,\max}$ /(mol·m^{-3})	40 440	—	20 000
固相电导率 σ_s /(S·m^{-1})	10	—	100
弹性模量 E /GPa	—	—	10
泊松比 ν	—	—	0.3
嵌锂反应转移系数 $\alpha_{c,1}$、$\alpha_{a,1}$	0.5、0.5	—	0.5、0.5
析锂反应转移系数 $\alpha_{c,2}$、$\alpha_{a,2}$	—	—	0.3、0.7
电池整体参数	数值		
导热系数 λ_x /[W·(m·K)$^{-1}$]	1.053 3		
导热系数 λ_y /[W·(m·K)$^{-1}$]	20.174 0		
导热系数 λ_z /[W·(m·K)$^{-1}$]	20.174 0		
密度 ρ /(kg·m^{-3})	2 240		
对流换热系数 h /[W·(m·K)$^{-1}$]	10		
比热容 C_p /[J·(kg·K)$^{-1}$]	1 200		
偏摩尔体积 Ω /(m^3·mol^{-1})	3.497×10^{-6}		

2.2 初始温度对析锂、平均温度和负极颗粒 Von Mises 应力的影响

图 4 为 3C 充电倍率下初始温度对锂离子电池负极电势、析锂量、平均温度和负极颗粒 Von Mises 应力的影响。由图 4(a)可知，在恒流充电阶段，对于相同的电池容量，初始温度越低，负极电势越小，表明低温下电池更容易析锂。此外，初始温度越低，发生析锂(负极电势小于 0)的时间(容量)越短。图 4(b)为不同初始温度下析锂量随容量的变化规律。可以看出，析锂量随容量的增加逐渐增大最后趋于稳定；初始温度越低，发生析锂的时间(容量)越短；对于相同的容量，初始温度越低，电池的析锂量越大，这是因为低温导致化学反应系数及扩散系数减小，扩散进入颗粒的锂离子浓度减小，进而有更多锂离子聚集颗粒在表面析出。图 4(c)为锂离子电池平均温度随容量的变化规律。可以看出，在恒流充电阶段，电池平均温度随容量的增加逐渐升高。而在恒压充电阶段，平均温度逐渐下降。这是因为在恒流充电阶段随着充电的进行，电化学反应放热和析锂引起电阻增大等原因导致产热量增加，进而使锂离子电池的平均温度逐渐升高。然而恒压充电阶段，充电电流减小使电池内部产热率降低，进而导致电池的平均温度降低。图 4(d)为充电时间为 100 s 时负极颗粒 Von Mises 应力随颗粒半径的变化规律。可以看出，颗粒表面 Von Mises 应力达到最大，表明电极颗粒破坏发生在表面，这与文献[19]的结论一致。因此，为了减小锂离子电池在充电过程中析锂(负极电势和析锂量)、温升和 Von Mises 应力，



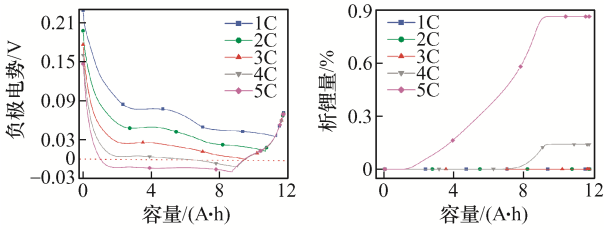
(a) 电压



(b) 平均温度

图 2 仿真与实验[14]的电压和平均温度随充电时间变化曲线对比

Fig. 2 Comparisons of voltage and average temperature with charging time between simulation and experiment[14]



(a) 负极电势 (b) 析锂量

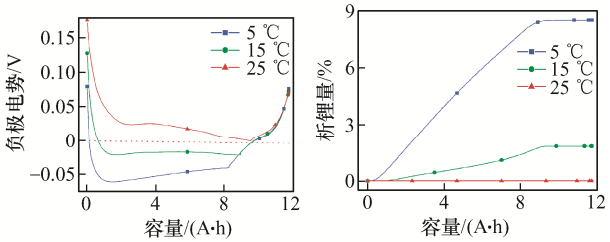
图 3 不同充电倍率下负极电势和析锂量随容量的变化

Fig. 3 Variation of cathodic electrical potential and Q_{Li} with capacity under different charge rates

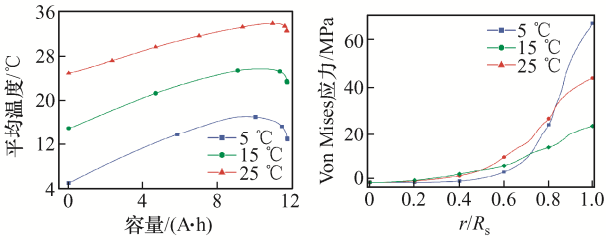
应避免电池在初始温度较低时充电。

2.3 充电方式对析锂、平均温度和负极颗粒 Von Mises 应力的影响

为了提高充电效率并抑制析锂，从图 3(a)中观



(a) 负极电势 (b) 析锂量

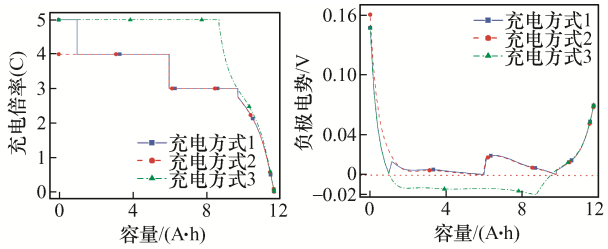


(c) 平均温度 (d) 负极颗粒Von Mises应力

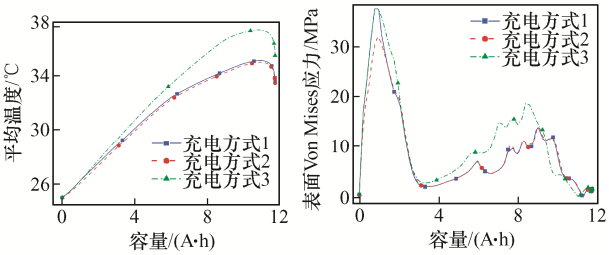
图 4 初始温度对锂离子电池的负极电势、析锂量、平均温度和负极颗粒 Von Mises 应力的影响

Fig. 4 Influence of initial temperature on cathodic electrical potential, Q_{Li}, average temperature and Von Mises stress of cathodic particle

察到容量 0~1 A·h、1~6 A·h 及 6 A·h 以后无析锂的最大充电倍率分别为 5C、4C 及 3C，通过此种方式确定不同容量区间内无析锂的最大充电倍率，即多阶段恒流。图 5(a)为 3 种充电方式：充电方式 1 和充电方式 2 为多阶段恒流恒压充电，充电方式 3 为恒流恒压充电。图 5(b)为电池初始温度为 25 ℃时 3 种充电方式下负极电势随容量变化的规律，可以看出充电方式 1 和充电方式 2 负极电势均大于 0 V(无析锂)，表明多阶段恒流恒压充电可抑制析锂发生。图 5(c)和(d)分别为 3 种充电方式下锂离子电池平均温度和负极颗粒表面 Von Mises 应力。可以看出充电方式 3 的平



(a) 充电倍率 (b) 负极电势



(c) 平均温度 (d) 表面Von Mises应力

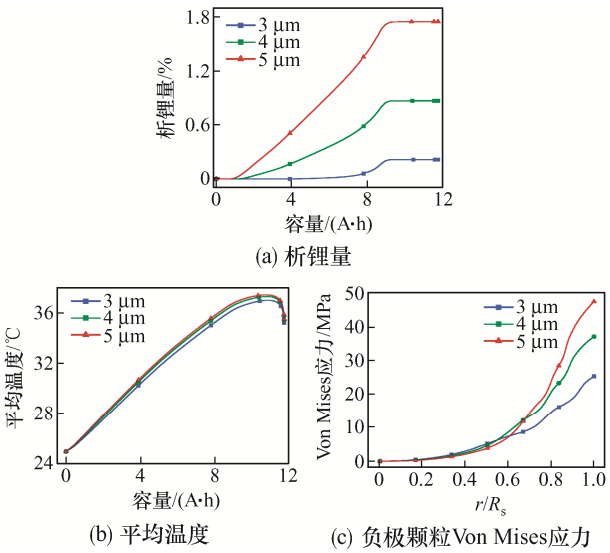
图 5 不同充电方式下充电倍率、负极电势、平均温度和表面 Von Mises 应力随容量的变化

Fig. 5 Variation of charge rate, cathodic electrical potential, average temperature and surface Von Mises stress with capacity under different charge modes

均温升最大，这是因为充电方式 3 采用大电流充电，内部产热增大导致温升增大。此外，充电方式 1 和充电方式 3 的表面 Von Mises 应力最大值比充电方式 2 的表面 Von Mises 应力最大值大，表明充电方式 1 和充电方式 3 下负极颗粒更容易破裂。因此，为了避免析锂、防止电池热失控(减小温升)和电极破坏(降低 Von Mises 应力)，应采用充电方式 2。

2.4 负极颗粒半径对析锂、平均温度和负极颗粒 Von Mises 应力的影响

初始温度 25 ℃和 5C 充电倍率下负极颗粒半径对锂离子电池析锂量、平均温度和负极颗粒 Von Mises 应力的影响如图 6 所示。可以看出，随着负极颗粒半径的减小，锂离子电池析锂量、最大 Von Mises 应力及平均温度均减小。这是因为负极颗粒半径减小使比表面积增大促进嵌锂，这样表面析锂量及内部极化均会减小，进而极化热降低，进一步导致电池温度降低。因此，为了减小锂离子电池温升、析锂量和负极颗粒 Von Mises 应力，应减小颗粒半径。



(a) 析锂量

(b) 平均温度　　(c) 负极颗粒Von Mises应力

图 6　负极颗粒半径对锂离子电池的析锂量、平均温度和负极颗粒 Von Mises 应力的影响

Fig. 6 Influence of cathodic particle radius on Q_{Li}, average temperature and Von Mises stress of cathodic particle

3　结语

本文建立了考虑析锂的电化学-热-应力耦合模型，分析了不同充电倍率下锂离子电池的负极电势和析锂量随容量的变化，探究了初始温度、充电方式及负极颗粒半径对锂离子电池平均温度、析锂量和负极颗粒 Von Mises 应力的影响。结果表明，锂离子电池初始温度越低，电池析锂量、温升和负极颗粒 Von Mises 应力越大；多阶段恒流恒压充电方式可有效抑制电池析锂。充电方式为 4C 充至 6 A·h 切换 3C，3C 充至截止电压然后转为恒压充电可减小温升和负极颗粒 Von Mises 应力；为了降低充电过程中锂离子电池的温升、析锂量和负极颗粒 Von Mises 应力，应减小负极颗粒半径或采用较小的充电倍率充电。

参考文献：

[1] 何文轩, 耿磊, 姚芳. 电动汽车动力锂离子电池可靠性关键技术综述[J]. 电源学报, 2024, 22(2): 183-196.
He Wenxuan, Geng Lei, Yao Fang. Overview of key reliability technologies for power lithium-ion batteries used in electric vehicles [J]. Journal of Power Supply, 2024, 22(2): 183-196. (in Chinese)

[2] 林明钜, 锁要红, 赖光辉, 等. 快充方式下考虑热辐射效应的锂离子电池热-力耦合分析[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2023, 29(3): 450-459.
Lin Mingju, Suo Yaohong, Lai Guanghui, et al. Thermal-mechanical coupling analysis of lithium-ion batteries considering thermal radiation effect under fast charge [J]. Journal of Shanghai University (Natural Science Edition), 2023, 29(3): 450-459. (in Chinese)

[3] Legrand N, Knosp B, Desprez P, et al. Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling [J]. Journal of Power Sources, 2014, 245: 208-216.

[4] 张青松, 包防卫, 牛江昊. 三元锂电池热失控产气爆炸风险评估研究[J]. 电源学报, 2026, 24(2): 324-332.
Zhang Qingsong, Bao Fangwei, Niu Jianghao. Study on risk assessment of thermal-runaway gas explosion of ternary lithium batteries [J]. Journal of Power Supply, 2026, 24(2): 324-332. (in Chinese)

[5] Zhao Ying, Stein P, Bai Yang, et al. A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2019, 413: 259-283.

[6] Ren Dongsheng, Smith K, Guo Dongxu, et al. Inves-

tigation of lithium plating-stripping process in Li-ion batteries at low temperature using an electrochemical model [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(10): 2167-2178.

[7] Mei Wenxin, Zhang Lin, Sun Jinhua, et al. Experimental and numerical methods to investigate the overcharge caused lithium plating for lithium ion battery [J]. Energy Storage Materials, 2020, 32: 91-104.

[8] Li Jiani, Liu Binghe, Li Suli, et al. Mechanistic modeling of Li plating in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2022, 521: 230936.

[9] 马勇, 李晓涵, 孙磊, 等. 基于三维电化学热耦合析锂模型的锂离子电池参数设计[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(8): 2600-2611.
Ma Yong, Li Xiaohan, Sun Lei, et al. Parameter design of lithium-ion batteries based on a three-dimensional electrochemical thermal coupling lithium precipitation model [J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(8): 2600-2611. (in Chinese)

[10] Doyle M, Newman J, Gozdz A S, et al. Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(6): 1890-1903.

[11] Doyle M, Fuller T F, Newman J. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(6): 1526-1533.

[12] Arora P, Doyle M, White R E. Mathematical modeling of the lithium deposition overcharge reaction in lithium-ion batteries using carbon-based negative electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(10): 3543-3553.

[13] Sturm J, Rheinfeld A, Zilberman I, et al. Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging [J]. Journal of Power Sources, 2019, 412: 204-223.

[14] 王正坤. 三元锂离子电池电化学-热耦合建模与无析锂快速充电策略研究[D]. 济南: 山东大学, 2022.
Wang Zhengkun. Research on electrochemical-thermal coupled modeling and fast charging strategy without lithium precipitation of ternary lithium-ion battery [D]. Jinan: Shandong University, 2022. (in Chinese)

[15] 韩甜. 基于析锂电化学-热耦合模型的锂电池低温加热研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2021.
Han Tian. Research on low-temperature heating of lithium battery based on lithium plating electrochemical-thermal coupling model [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2021. (in Chinese)

[16] Nie J J, Sun S W, Song Y C, et al. Impacts of electrode shape on lithiation performance: The edge effect on lithium intercalation [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 47: 103568.

[17] Mei Wenxin, Chen Haodong, Sun Jinhua, et al. Numerical study on tab dimension optimization of lithium-ion battery from the thermal safety perspective [J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 142: 148-165.

[18] 戴玮. 基于电化学-力耦合模型的锂离子电池扩散极化及扩散应力分析[D]. 镇江: 江苏大学, 2020.
Dai Wei. Diffusion polarization and diffusion stress analysis of Li-ion battery based on electrochemical-stress coupling model [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020. (in Chinese)

[19] Li Yong, Zhang Kai, Zheng Bailin, et al. Effect of local velocity on diffusion-induced stress in large-deformation electrodes of lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2016, 319: 168-177.

[20] Wang Yanan, Li Hua, Wang Zhengkun, et al. Factors affecting stress in anode particles during charging process of lithium ion battery [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 43: 103214.



贾琼男

作者简介：

贾琼男(1995—)，男，硕士研究生。研究方向：锂离子电池多物理场耦合。E-mail：218527116@fzu.edu.cn。

锁要红(1976—)，女，通信作者，博士，教授。研究方向：锂离子电池中的多场耦合。E-mail：t17019@fzu.edu.cn。

(责任编辑：郭凯凯)