

DOI: 10.11918/202510011

锂电池多尺度计算模拟研究进展

赵泽明¹, 张博文¹, 刘远鹏¹, 仲政²

(1. 哈尔滨工业大学 航天学院, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工业大学(深圳) 理学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 锂电池作为复杂的多场耦合电化学系统, 其性能受跨越原子、介观至宏观多尺度的物理化学过程协同影响。单一尺度方法难以揭示内部的多场耦合与失效机制。文中为系统性地阐明锂电池内部的多场耦合机制, 需要建立一个整合关键物理化学过程的多尺度计算模拟框架。因此, 多尺度计算模拟已成为理解电池工作原理、预测性能衰退, 以及指导材料结构优化的重要工具。首先, 综述了锂电池多尺度模拟的研究框架与最新进展, 重点梳理了微观、介观与宏观3个层级的核心问题与主流方法, 包括密度泛函理论、分子动力学、相场法、动力学蒙特卡洛, 以及多孔电极理论等。其次, 各尺度模型在揭示电极材料结构与力学特性、离子运输与溶剂化、固态电解质界面的形成与演化、枝晶生长及电芯多物理场耦合行为中均发挥了关键作用。最后, 介绍了不同尺度间的信息传递策略, 如层级式建模、并发式建模, 以及新兴的机器学习代理模型。结果表明, 当前多尺度模拟在实现高保真度与计算效率的平衡方面, 仍面临计算成本高昂、跨尺度模型验证困难, 以及真实电极微观结构不均匀性表征不足等挑战, 而物理信息机器学习、电池数字孪生、计算与先进表征闭环融合是解决上述挑战、加速下一代高性能电池设计的关键发展方向。

关键词: 锂离子电池; 多尺度模拟; 密度泛函理论; 分子动力学; 相场法

中图分类号: TM910.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2025)12-0044-15

Progress in multiscale computational modeling of lithium batteries

ZHAO Zeming¹, ZHANG Bowen¹, LIU Yuanpeng¹, ZHONG Zheng²

(1. School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. School of Science, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: As a complex electrochemical system with strong multiphysics coupling, the performance of lithium batteries is affected by the intricate interplay of physicochemical processes spanning atomic, mesoscopic, and macroscopic scales. Conventional single-scale simulations are insufficient to elucidate such intricate couplings or fully explain the complex failure mechanisms. To systematically characterize the internal multi-field couplings, it is necessary to establish a comprehensive multiscale computational modeling framework that integrates these key physicochemical processes. Therefore, multiscale computational modeling has emerged as an essential approach for understanding electrochemical-mechanical interactions, predicting performance degradation, and guiding the design of next-generation materials and structures. This review summarizes the overall research framework and recent advances in multiscale modeling of lithium-ion batteries, with a focus on the key scientific questions and mainstream methodologies across three hierarchical levels, i.e., microscopic, mesoscopic, and macroscopic. Key methodologies include density functional theory, molecular dynamics, phase-field modeling, Kinetic Monte Carlo, and the foundational porous electrode theory. Models at each scale play crucial roles in elucidating electrode material structure and mechanical behavior, ion transport and solvation, the formation and evolution of solid-electrolyte interphases, dendrite growth, and the multiphysics coupling phenomena within battery cells. Density Functional Theory, at the quantum level, serves as the cornerstone for resolving intrinsic material structures, thermodynamic properties, and mechanical characteristics. At the atomic scale, Molecular dynamics is crucial for clarifying ion transport mechanisms within electrolytes and the complex dynamics of solvation structures. Moving to the mesoscopic scale, phase-field modeling shows unique advantages in simulating the dynamic formation and evolution of the solid electrolyte interphase and the complex morphological growth of lithium dendrites. Finally, macroscopic porous electrode theory provides the core framework for linking all these microscopic mechanisms to the overall cell-level multiphysical coupling behavior. Furthermore, key information transfer strategies for bridging

收稿日期: 2025-10-10; 录用日期: 2025-10-27; 网络首发日期: 2025-11-19

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/23.1235.T.20251119.0956.002>

基金项目: 国家自然科学基金(12372097); 深圳市高等院校稳定支持计划项目(GXWD20231130100351002)

作者简介: 赵泽明(2003—), 男, 硕士研究生; 刘远鹏(1988—), 男, 教授, 博士生导师; 仲政(1964—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 仲政, zhongzheng@hit.edu.cn; 刘远鹏, liuyyp@hit.edu.cn

these different scales—such as hierarchical (top-down) and concurrent (handshaking) modeling, as well as emerging machine-learning surrogate models—are discussed in detail. We emphasize that, despite the power of multiscale approaches, current simulations still face substantial challenges in reconciling high fidelity with computational efficiency. Key limitations include the prohibitive computational cost of fine-grained models, persistent difficulties in validating model consistency across scales, and the limited ability to accurately represent the complex, heterogeneous microstructures of practical electrodes. We conclude that the deep integration of physics-informed machine learning, the development of high-fidelity real-time battery digital twins, and the closed-loop integration of computation with advanced characterization techniques will be the key pathways to overcoming these challenges and accelerating the design of next-generation high-performance batteries.

Keywords: lithium-ion batteries; multiscale modeling; density functional theory; molecular dynamics; phase-field method

作为一种高效储能技术,锂电池已成为智能手机、机器人和无人机等现代电子设备的关键组件,而作为一个高度复杂的电化学储能系统,其综合性能由跨越多个时空尺度的、紧密耦合的电化学-热学-力学多场物理过程共同决定。因此,对锂离子电池的研究本质上是一个多尺度问题,体现在电池的老化机制^[1-2]、电芯宏观性能与电极微观结构的关联^[2-4]、电池的结构演变和失效机理^[2,5]等多个方面。其内部行为涵盖了从原子与分子级别的材料本征属性与界面反应,到介观尺度的电极微观结构演化,直至宏观尺度的电池单体乃至电池包的整体性能。这些发生在不同尺度上的过程相互影响、紧密耦合,从根本上决定了电池的性能。

单一尺度的研究方法具有其固有的局限性。例如,仅进行原子级别的模拟,虽能精确描述界面反应机理,却无法捕捉介观尺度下电极材料的微结构演化如何影响内部应力分布^[2,6];反之,若仅关注宏观连续介质模型,则可能因缺乏来自微观尺度的精确物性参数(如反应速率、扩散系数等)而丧失预测的准确性,而这些参数往往无法仅凭实验直接获取^[2,4],尤其对于固态电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)膜这样复杂的体系,无论是原子模拟还是连续介质模型,都无法独立捕捉其在所有相关时空尺度上的复杂物理化学过程^[2,6-7]。单一尺度的研究方法难以揭示不同尺度现象间的内在联系,无法构建从材料本征属性到电池宏观性能失效的完整物理图像。电池的宏观性能衰退(如容量衰减和功率受限)源于微观和介观尺度下物理化学过程的累积。例如固态电解质层成分与结构的演化、电极颗粒的开裂与粉化等,这些关键失效机制的定量描述和参数(如界面反应速率、各相间的扩散系数)往往无法仅凭实验直接获取,这使得针对锂电池宏观性能所进行的研究一定要结合多尺度来进行。

因此,多尺度计算模拟已成为不可或缺的研究手段。它通过将微观计算获得的精确参数作为输入,代入到介观和宏观模型中,从而构建一个从本征机理到宏观行为的物理自洽的预测框架。锂电池研究的多尺度复杂性,体现在其性能由原子、介观至宏观等多个时空尺度的物理化学过程共同决定。各尺度的核心特征、研究方法 with 目标可概括如下:1) 微观尺度(量子/原子/分子级)。该尺度以量子力学和原子/分子集体行为为研究核心,聚焦于电子与原子核的微观相互作用以及原子与分子的动态演化。特征长度在埃-纳米之间,特征时间在皮秒-纳秒之间,主要方法包括密度泛函理论^[8](density functional theory, DFT)和从头算分子动力学^[9](Ab initio molecular dynamics, AIMD)等第一性原理方法,可准确模拟材料的本征属性。此外,分子动力学^[10-11](molecular dynamics, MD)是研究原子和分子集体行为的核心工具,主要用于描述电解液微观结构、离子溶剂化过程及界面离子输运规律,能够模拟系统的动态演化并计算离子扩散系数等关键输运参数。2) 介观尺度(颗粒/微结构级)。该尺度覆盖成千上万个原子的集体行为,重点刻画相变过程、晶界演化、SEI膜生长以及金属枝晶形核等现象,能够模拟SEI厚度与组分、枝晶形貌、相图等重要参考数据。特征长度在纳米-微米之间,特征时间在纳秒-秒之间,相场法^[12-13](phase-field modeling, PFM)、动力学蒙特卡罗^[14](kinetic Monte Carlo, KMC)等方法可有效模拟微观结构的动态演化。3) 宏观尺度(器件/系统级)。该尺度聚焦于电池的宏观性质,特征长度为微米-米之间,特征时间在秒-年之间,将电极、隔膜等电池组件视为均质化的连续介质,通过求解质量、电荷与能量守恒相关的偏微分方程组,输出电压曲线、温度分布云图等参数以定量描述电芯乃至电池包级别的质量传输、电荷传导与热量传递行为。

为系统性地应对这一挑战,多尺度计算模拟已成为不可或缺的研究手段^[2,15-18]。从微观尺度出发,可以获得实验难以直接测量的关键参数,这些参数是保障介观及宏观尺度模型准确性的核心与基础^[2,17]。以 SEI 膜研究为例,通过多尺度耦合分析,可以深入理解其性质,而独立的原子模拟或连续介质模型均无法覆盖其全时空尺度的复杂化学过程^[2,15]。同时,锂电池的宏观性能(如力学、电化学性能)也受到微观状态的直接影响^[2,19-20]。因此,本文旨在明确锂电池研究中的关键尺度划分(微观、介观、宏观),分别阐述各尺度下的核心科学问题与主流模拟方法,为构建完整的多尺度模拟框架提供参考。

1 微观尺度模拟

1.1 量子尺度模拟

锂电池作为一种可充电电化学储能装置,其工作原理基于锂离子在正、负极材料间的可逆嵌入与脱出,从而实现电能的储存与释放^[2,21-23]。为深入理解并精确模拟其充、放电过程,需清晰认识电池内部 3 个相互关联的核心机制。1) 电极材料中锂离子的嵌入/脱出机制。这是电池电化学反应的基础,其速率直接决定了电池的功率性能^[2,20,24-25]。同时,离子迁移伴随的电极材料体积变化会产生内部应力,这是引发材料粉化、电极开裂等机械衰退的根源,也是模拟研究的重点^[2,26-27]。2) 固态电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)的形成与演化。电池首次充、放电时,电解液在高活性负极表面发生分解,形成钝化层,即 SEI 膜^[2,28-29]。该膜的存在是电池稳定循环的关键。从微观机制上看,SEI 的形成是一个复杂的动态电化学过程。在首次充电时,电解液溶剂在负极表面发生还原分解。这一过程会形成有机组分和无机组分。这些产物共同构成了 SEI 膜,其结构通常被描述为靠近负极的致密无机层和靠近电解液的多孔有机层组成的多层镶嵌结构,SEI 膜的持续生长、破裂与修复过程会消耗活性锂并增加电池内阻,是导致容量衰减的原因之一^[2,30-31]。因此,SEI 膜的成分、厚度、离子电导率及其动态演化是预测电池寿命与安全性的核心研究对象^[30,32]。3) 电解液中的离子溶剂化机制。锂离子在电解液中并非独立迁移,而是与溶剂分子相互作用形成“溶剂化鞘层”的动态结构^[33]。该鞘层的组成与稳定性不仅决定了锂离子的迁移速率,还直接影响其在电极表面的去溶剂化过程及后续界面反应^[34-35],是决定 SEI 膜成分与性质的关键因素^[6,33],

也是优化快充^[36]和低温性能^[37-38]研究重点。

密度泛函理论(DFT)作为一种基于第一性原理的量子力学计算方法,通过将系统总能量表示为电子密度的泛函,实现了对多电子体系电子结构的精确求解^[39-41]。DFT 不依赖任何经验参数,能够在材料合成前预测其基态性质,在确保量子精度的前提下兼顾计算效率,因此在物理、化学与材料科学领域得到了广泛应用^[42-44]。在电池研究中,DFT 的核心应用之一是计算电极材料在嵌锂/脱锂状态下的总能量差,该能量差是衡量电池性能的关键指标^[45]。利用能斯特方程,该能量差可与关联材料的平均嵌入电压直接关联。以 Anubhav^[8]研究团队为代表的先驱者,通过高通量 DFT 计算在广阔的化学空间中筛选新型电极材料,充分展现了计算模拟对材料发现与设计的强大推动作用。Chakraborty 等^[46]的研究通过密度泛函理论(DFT)评估了新型 SCAN 泛函在预测(LiNiO₂、LiCoO₂、LiMnO₂)等层状正极材料性能时的准确性。如图 1(a)所示,相比传统的 PBE 和 PBE + U 方法,SCAN 的综合性能更优,且无需引入经验性的 Hubbard U 参数或色散校正。Wang 等^[47]研究通过系统性对比锂和钠离子导体的结构与扩散机理,提出了钠离子超离子导体(Na-SICs)的设计原则。研究发现,由于钠离子(Na)尺寸较大且倾向于占据高配位数(CN ≥ 5)位点,因此锂离子导体的设计原则并不能直接套用到钠离子导体的设计上。这一发现证明了计算模拟能修正错误的经验认知,并揭示新体系的独特机理,为材料设计提供了新原则,避免实验试错,凸显了微观模拟对电池设计的推动作用。

在对大容量硅、锆等负极材料的研究中,通过 DFT 能够预测不同锂化学计量数下稳定存在的中间相,并揭示相变伴随的体积膨胀等问题,为材料改性提供理论指导^[48]。Li 等^[20]对二维磷烯负极的研究是 DFT 应用的典型范例:通过 DFT 计算证实了锂原子与磷烯间存在 -1.97 eV 的强结合能;过渡态研究发现,锂在磷烯表面的扩散呈现显著的各向异性,沿“锯齿形”方向的能垒仅为 0.08 eV,而沿“扶手椅形”方向则高达 0.68 eV;能量计算表明,磷烯在嵌锂化学计量数为 0 ~ 0.25 时,平均电压可达 2.9 V;能带结构计算则显示,纯磷烯为半导体,嵌锂后转变为金属性。这些计算从原子尺度系统地阐明了磷烯作为下一代负极材料的巨大潜力,突出了其超快的定向输运特性与高电压平台优势。

结合过渡态理论 DFT 能够精确计算锂离子在电极晶格内迁移的活化能,该能垒决定了材料本身

的固相扩散系数,既是评估电池倍率性能的关键参数,也是介观、宏观尺度模型的核心输入^[11]。Morgan 等^[49]通过 DFT 研究了橄榄石型材料的锂离子电导率,发现锂离子主要沿一维通道扩散,实际应用中的倍率瓶颈可能源于低电子电导率与一维扩散通道的缺陷堵塞,此外, DFT 还可与实验表征结合,解析

SEI 膜的离子输运机制。Das Goswami 等^[50]结合低温高分辨率透射电子显微镜与 DFT 计算,研究了 SEI 中常见无机组分的多晶结构,发现锂离子主要沿晶界扩散,但锂枝晶的形成不仅取决于扩散速度,更与晶界的电子结构相关——部分扩散慢但呈金属性的晶界易成为枝晶生长的“热点”。

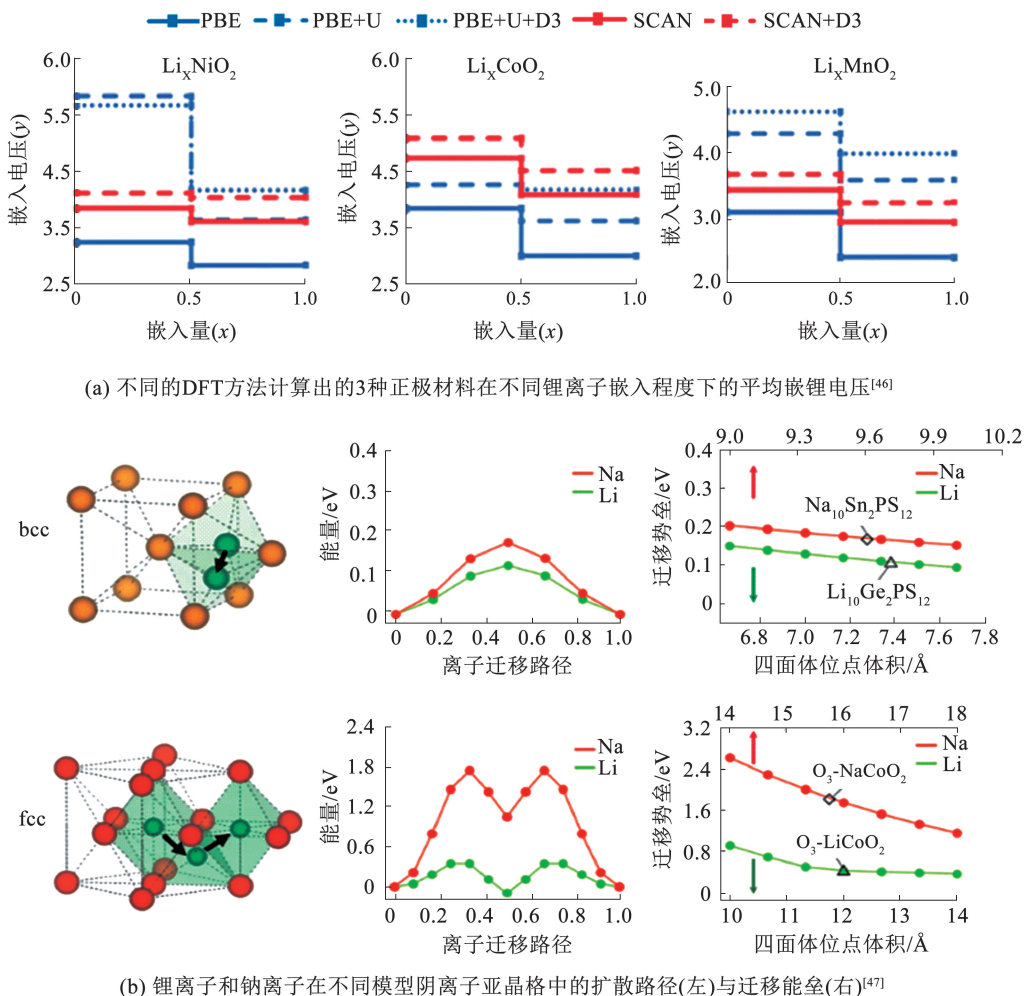


图 1 量子尺度模拟输出的关键参数

Fig. 1 Key output parameters obtained from quantum-scale simulation

1.2 分子尺度模拟

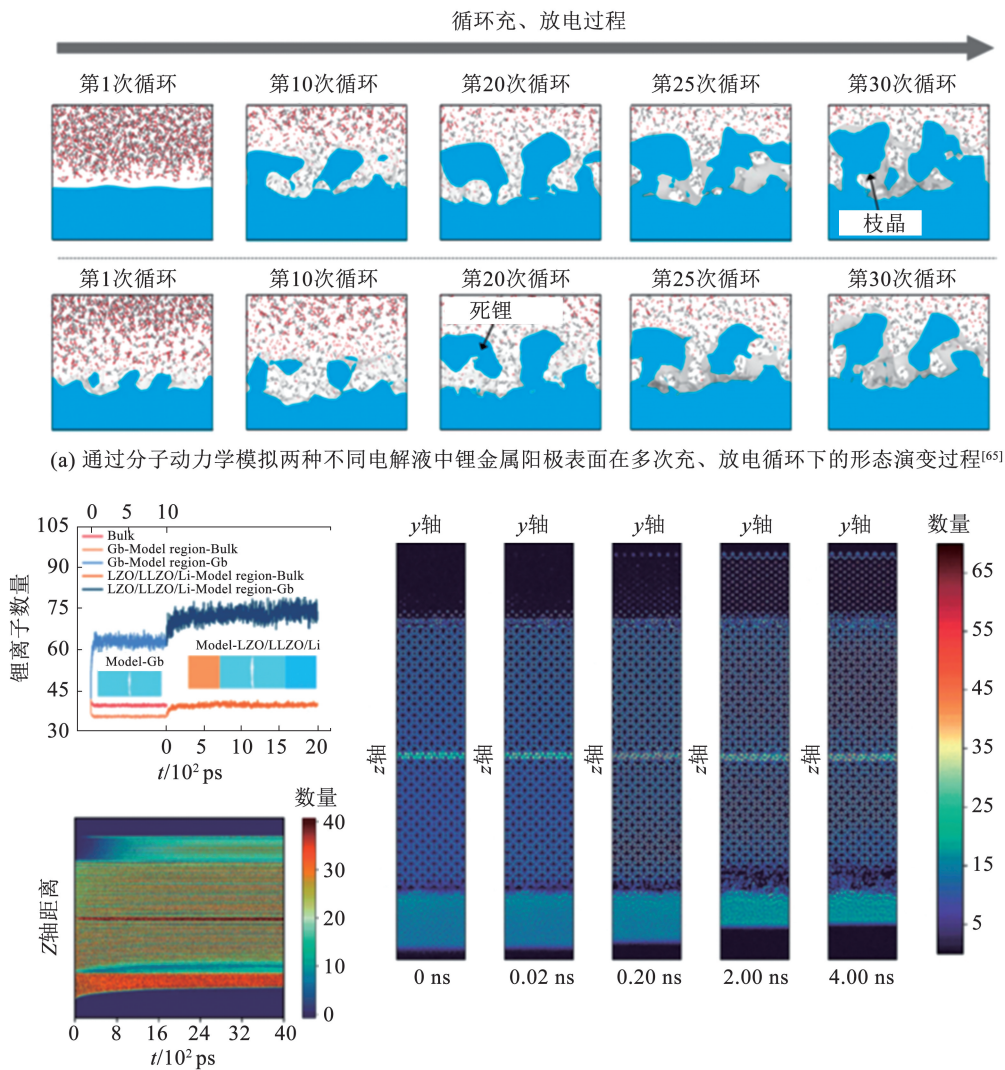
分子动力学(MD)是一种基于经典牛顿力学,通过追踪系统中每个原子的运动轨迹来模拟体系动态演化的计算方法^[51-55]。它将原子视为通过“力场”相互作用的粒子,不直接处理复杂的量子效应,从而填补了量子力学的电子级精度与介观模型的连续介质描述之间的尺度空白^[56-57],在锂离子电池研究中,MD 主要用于分析较大尺度体系的性质,如电解液离子溶剂化结构、配位数及离子扩散系数等。

分子动力学技术涵盖了一系列在精度与计算成本上有所不同的方法。从头算分子动力学直接基于量子力学原理计算原子间的作用力^[58-59],能以极高

准确性模拟化学反应,但巨大的计算量使其仅适用于小系统和短时间模拟^[60-61]。反应 MD 则采用如 ReaxFF 等专用反应力场,实现了在更大尺度上对化学键断裂与形成过程的模拟^[62-64]。而经典 MD 使用计算效率最高的非反应性力场,专注于研究大型体系中不涉及化学反应的结构演化和输运性质。这一系列方法的内在差异,使得研究人员可以针对具体问题,灵活选择最合适的工具,从而实现从量子层面的反应机理到界面宏观动力学等不同尺度的研究跨越。Lee 等^[65]通过结合反应性分子动力学模拟与电化学动力学方法,对锂金属负极在充、放电循环中的枝晶生长过程进行研究。如图 2(a)所示,该计算

方法成功模拟了纯碳酸亚乙酯电解液中“死锂”的形成与枝晶的演化过程。研究发现,当在电解液中加入氟化氢时,会形成一层富含 LiF 等无机物的稳定 SEI 保护膜,这层膜能有效抑制负极的剧烈体积变化和 unnecessary 的副反应,从而显著减缓了枝晶的生长。如图 2(b) 所示, You 等^[66]运用了分子动力学模拟并结合机器学习势函数,不仅再次确认了晶界是诱导锂偏析和枝晶生长的薄弱环节,还创新性地提出了晶界非晶化这一界面调控策略。他们通过计算模拟证明,将晶界区域选择性地变为非晶态,可以有效缓解局部的锂聚集,同时还能增强

材料的力学韧性,改善界面的电子分布均匀性。这相当于在原本脆弱的接缝处,用一种更柔和、更均匀的非晶材料进行了无痕修复,从而在多个尺度上提升了电解质的稳定性,为设计更安全、循环寿命更长的固态电池提供了新的思路。此外, MD 能够清晰地揭示锂离子在液体或聚合物电解质中的溶剂化结构,即锂离子与溶剂分子或聚合物链段的配位方式^[67]。这类微观结构直接决定了离子电导率、扩散系数等宏观输运性质,这些性质可从 MD 模拟轨迹中计算得出,并与实验数据对比验证^[68]。



(a) 通过分子动力学模拟两种不同电解液中锂金属阳极表面在多次充、放电循环下的形态演变过程^[65]

(b) 通过机器学习势和分子动力学模拟不同区域锂离子数量随时间的变化、锂离子在电池中的动态分布以及锂离子数量随时间和位置的演变^[66]

图 2 分子尺度模拟锂的形态演变与离子动态行为

Fig. 2 Morphological evolution and ionic dynamics of lithium based on Molecular-scale simulations

此外, MD 还能阐明不同的离子输运机制,例如,在离子液体中区分“载体机制”与“交换机制”^[69],或在固体聚合物电解质中解析链内跳跃、链间跳跃与聚合物链段运动的耦合作用^[67]。Jin 等^[70]通过 MD 模拟结合电化学阻抗谱,研究了锂电池的

低温界面动力学,发现不同溶剂形成的锂离子溶剂化结构存在显著差异,其中弱配位的离子簇结构具有更低的解溶剂化能垒,能够加速界面动力学过程,从而提升电池的低温性能。

MD 也是研究 SEI 膜形成与结构的有力工具。

AIMD 可模拟电解液初始分解的量子力学反应,而 Classical MD 则能模拟 SEI 层后续的生长与结构演化,再现其多层、无定形的结构特征^[60]。此外,MD 还可精确模拟锂离子在复杂 SEI 内部的输运过程,量化其扩散速率——该速率是电池性能的核心参数,但难以通过传统实验直接测定^[68]。Zhou 等^[71]结合原位液体二次离子质谱与 MD 模拟,完整揭示了 SEI 膜的形成过程:首次证实了化学反应前,电极界面会自发形成富含无机物的内层。该工作从分子层面呈现了“双电层形成→SEI 分层生长”的动态图像,为高性能界面设计提供了关键支撑。

2 介观尺度模拟

介观尺度(纳米-微米级)是连接原子行为与宏观器件性能的关键桥梁。在该尺度下,研究视角从单个原子或分子,扩展至由大量活性颗粒、导电添加剂、黏结剂及孔隙构成的电极微观结构整体,核心关注界面演化与颗粒的集体行为。相场法(PFM)与动力学蒙特卡洛(KMC)是此尺度的两类核心计算方法。

2.1 相场模拟法

相场法是一种基于连续介质力学的模拟方法,通过引入连续变化的相场变量(序参量, φ)来描述不同物相的分布,并通过最小化体系的总自由能泛函 F 来驱动系统的演化。该自由能泛函通常包括局域化学能 $f_{\text{bulk}}(\varphi)$ 和梯度能 $f_{\text{grad}}(\nabla\varphi)$,其表达式为

$$F = \int_V [f_{\text{bulk}}(\varphi) + f_{\text{grad}}(\nabla\varphi)] dV \quad (1)$$

式中 V 为系统体积。体系的演化遵循 Cahn-Hilliard 方程(守恒过程)或 Allen-Cahn 方程(非守恒过程)分别为:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta\varphi} \quad (2)$$

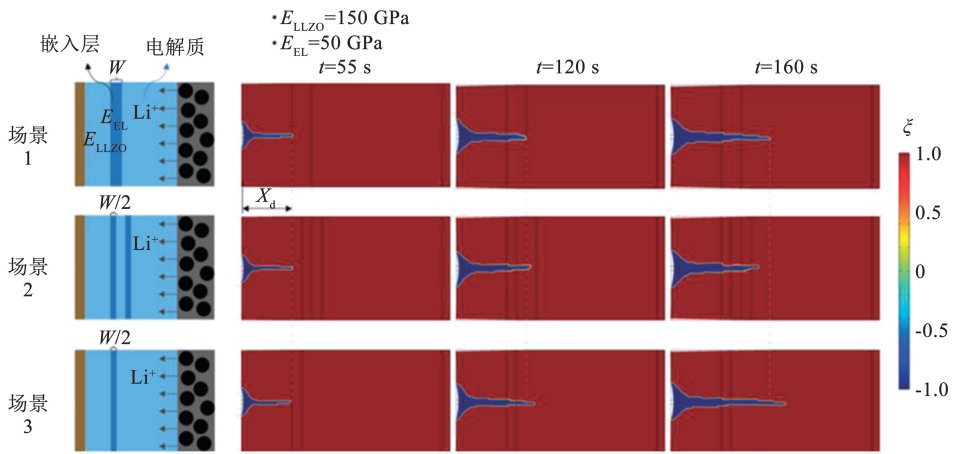
$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M \nabla \frac{\delta F}{\delta\varphi} \right) \quad (3)$$

式中 L, M 分别为动力学系数和迁移率。为有效模拟 SEI 膜生长或枝晶形核等复杂界面动力学,PFM 常通过耦合离子输运和电化学反应等过程构建多物理场模型,从而有效模拟 SEI 生长或枝晶形核等复杂界面动力学^[72-74]。例如,Arguello 等^[2]利用相场模型模拟了锂离子电池中锂枝晶的电沉积过程,不仅复现了实验观测到的“灌木状”、“尖刺状”等枝晶形貌,更揭示了二维模型无法体现的三维空间屏蔽效应——相邻枝晶对锂离子的竞争会抑制特定方向的侧向分支生长。另一典型应用是 Su 等^[75]对多孔材料力学性能的研究:结合高斯随机场与相场断裂

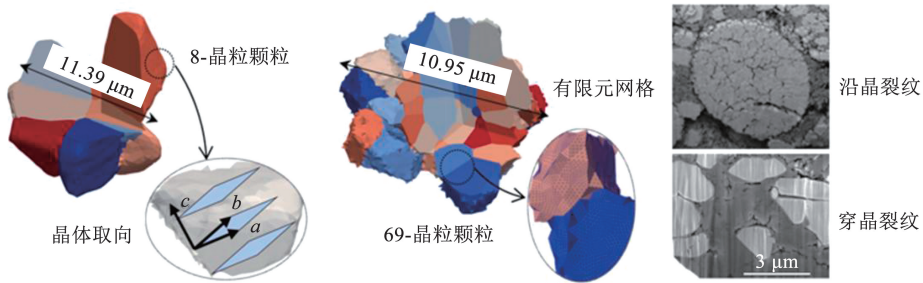
模型,研究了孔隙特征对材料力学性能的统计性影响,发现孔隙的平均形状(圆形度)是影响弹性模量、极限抗拉强度和断裂韧性的关键因素。Chen 等^[76]提出了一种新的内聚相场模型。该模型的核心在于,它通过引入一个指数形式的插值函数,并求解相场理论中的欧拉-拉格朗日方程,巧妙地确保了其计算结果与传统的内聚区模型在尖锐界面概念下保持一致。这种一致性是该模型的关键优势,它解决了相场模型中计算结果对用于裂纹面和界面正则化的长度尺度参数不敏感这一个普遍存在的难题。该模型可通过 Allen-Cahn 方程进行求解,使其在处理复杂界面拓扑结构时具备高度灵活性。研究人员进一步将此模型拓展为一个适用于锂离子电池材料的热力学一致的化学-力学耦合模型。如图 3(b)~(d)所示,通过相场模拟,该模型成功再现了材料内部断裂与界面断裂之间的关系,并再次验证了该模型对长度尺度的不敏感性。最终,该模型被成功应用于根据真实图像重构的多晶电极颗粒中,展示了其在多物理场环境下的计算优势。Yuan 等^[77]运用了基于相场的多物理场模型,不仅揭示了锂枝晶在固态电解质中的生长行为,还创新性地提出了一种受“砖-泥”结构启发的界面调控策略。如图 3(a)所示,他们通过计算模拟证明,在电解质中嵌入具有高断裂韧性的异质增强块,可以有效阻挡和偏转锂枝晶的生长路径,从而极大地延长了内部短路的发生时间甚至避免短路,为通过微观结构设计来抑制枝晶、提升固态电池安全性提供了新的力学设计思路。

2.2 动力学蒙特卡洛方法

动力学蒙特卡洛是一种基于概率的模拟方法,用于研究由一系列已知速率的随机事件(原子跳跃、化学反应)主导的系统的时间演化^[78-80]。KMC 方法的核心优势在于,它通过使用从更小尺度模型(如 DFT)计算得到的事件发生速率作为输入,能够跨越分子动力学或 AIMD 无法企及的时间尺度^[81-82],同时保留了关键的原子级细节^[11]。KMC 常被用于研究锂金属沉积和溶解过程中的表面形貌演化,揭示苔藓状或针状枝晶等不同形貌形成的关键影响因素^[83]。Treeratanaphitak 等^[84]利用 KMC 模型研究金属电沉积过程,揭示了原子交换等集体扩散机制对形成平滑沉积层具有决定性影响,其模拟结果与实验观察更为吻合。此外,Colclasure 等^[85]则利用 KMC 模型研究了石墨负极上 SEI 的生长,定量揭示了 SEI 的动态演化过程,发现 SEI 的生长并非均匀过程,而是形成了多孔、成分不均的复杂结构,其离子传输性能随膜的增厚与致密化而演变。

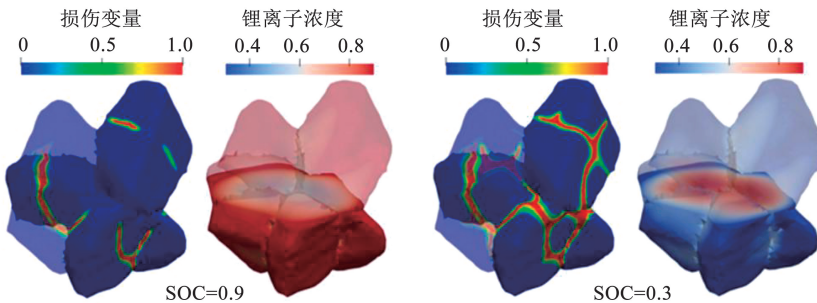


(a) 增强块枝晶生长过程云图^[77]



(b) 基于图像重建的3D NMC阴极颗粒的几何模型^[76]

(c) NMC颗粒断裂模式SEM 图像^[76]



(d) 对应图3(b)中模型的相场法模拟结果^[76]

图 3 枝晶生长模拟与 NMC 颗粒的实验与模拟结果

Fig. 3 Simulation of dendrite growth and the combined experimental-computational results for NMC particles

值得注意的是,电池的关键失效模式,并非材料的本征原子属性,而是介观尺度下大量粒子集体作用的结果。单个锂原子不会形成枝晶,枝晶的形成源于大电流情况下离子输运滞后于电化学反应,导致负极表面电场和离子的物质的量浓度分布不均,这种不均匀性会放大表面的微小突起,导致锂从SEI膜的薄弱点穿出,最终形成破坏性的枝晶结构。颗粒开裂也不是单个化学键的断裂,而是不均匀锂化导致的应力场在颗粒内部累积并超过材料断裂韧性的结果,因此介观模型对于理解此类失效模式的萌生与扩展机制至关重要。

3 宏观尺度模拟

在宏观尺度,研究视角从电极的微观结构与局

部现象,上升至电池单体乃至电池包的综合性能系统性评估。该尺度直接关联电池的最终应用表现,核心是理解并量化决定电池实际性能的4大维度——电化学性能、热管理、安全性与寿命,以及它们之间相互关联、相互制约的复杂关系。

具体而言,宏观尺度研究首先关注电池的电化学性能,包括电压曲线、总容量、能量/功率密度,以及能量效率等^[86-87]。其次是热管理,因为电池工作产热不可避免,电芯内部的温度分布不仅影响即时性能和老化速率,更与安全问题紧密相连^[88-89]。再次是安全性,旨在预防在滥用条件下(如短路)发生热失控等灾难性失效。最后,寿命是衡量电池长期经济性与可靠性的关键,它实质上是所有微观、介观尺度不可逆衰退过程(SEI膜增厚、活性材料损失、

颗粒破碎)在时间尺度上的长期累积效应^[87]。

宏观尺度模拟的目标,是通过建立多物理场耦合模型,系统分析四者间的协同与制约关系,最终构建可精准预测电池综合性能的“数字孪生体”,为电池管理系统优化、热管理方案设计,以及全生命周期性能评估与故障诊断提供工程指导。

为了实现这一目标,宏观尺度的电池模拟在建模方法上主要可以分为两种模型:1)基于物理的模型。其核心是尝试通过求解底层的物理化学控制方程来描述电池的内部状态;2)经验与数据驱动模型。它们更侧重于利用电路元件或数学函数来模拟电池的外部宏观性质。

3.1 基于物理的模型

3.1.1 多孔电极理论 (porous electrode theory, PET)

多孔电极理论为描述电池内部复杂的输运与反应过程提供了物理化学框架^[90]。其核心思想是采用“体积平均法”,将固相颗粒与液相电解质构成的复杂微观结构处理为两个重叠的均质化连续相^[91]。Newman 等^[92]于 20 世纪 90 年代提出的“伪二维模型 (pseudo-two-dimensional model, P2D)”是首个能完整模拟锂离子电池充、放电过程的物理模型。P2D 模型通过求解一维电极厚度方向与伪一维活性颗粒径向的耦合方程,可基于物理原理对电池的性能进行预测。P2D 模型还可进一步耦合热学和力学模型,以描述电芯温度分布与电极的力学特征^[93]。

3.1.2 单粒子模型 (single particle model, SPM)

单粒子模型 (SPM) 是由 P2D 模型简化而来的。它在保留颗粒内部固相扩散这一物理过程的同时引入电极厚度方向上电解液的物质的量浓度和电势是均匀的这一假设^[94-95],这样就可以将所有活性颗粒的行为等效为一个单粒子。虽然这种简化忽略了电极内部的局部不均匀性,但它极大地降低了计算复杂度,适用于电池管理系统 (battery management system, BMS) 等需要快速实时计算的场景^[96]。

3.2 经验与数据驱动模型

等效电路模型 (equivalent circuit models, ECM) 与基于物理的模型不同,ECM 是一种经验性方法,它不直接求解内部的物理化学偏微分方程,而是使用电阻、电容等电子元件的组合来模拟电池的宏观电化学反应(如电压、电流和温度特性)^[97-98]。ECM 计算成本低、易于参数化,因此在电池状态估计和系统级控制中具有广泛应用,然而,ECM 的预测能力严格依赖于拟合数据^[99],导致其在预测训练工况之外的情况时预测的准确性很差。更重要的是,它作为一个经验模型,无法揭示电池内部的物理化学状态。

3.3 数值求解工具

多孔电极理论提供了描述电池宏观电化学行为的控制方程组,但这些复杂的耦合偏微分方程通常难以获得解析解。有限元法 (finite element method, FEM) 是求解电池内部复杂多物理场耦合问题的强大数值工具。其核心思想是将连续的求解域离散为有限个相互连接的子域(单元),在每个单元内将复杂的偏微分方程组近似为代数方程组,最终通过求解全局方程组得到整个系统的近似解^[100-101]。

在锂电池模拟中,无论是描述离子物质的量浓度、电势分布的电化学方程,还是描述温度、应力场的传热与力学方程,最终均可转化为 FEM 能够高效求解的偏微分方程组^[101]。作为 COMSOL、ANSYS 等多物理场仿真软件的核心,FEM 将复杂的物理理论转化为工程预测工具,支持对真实三维结构电池的精确模拟。通过在同一有限元网格上同步求解电化学、热传导与力学方程,可构建“电化学-热学-力学”全耦合模型,精确预测电芯内部的热点位置、应力分布以及颗粒破碎、电极开裂等机械失效模式^[102-103],为热管理设计与安全分析提供关键支撑。

利用有限元法 (FEM) 这一强大的数值工具可以求解由多孔电极理论描述的多物理场耦合问题。例如,在同一有限元网格上同步求解电化学与热传导方程,便可构建“电化学-热学”耦合模型,精确预测电芯内部热点的位置与演化^[104],为热管理设计与热失控安全分析提供支撑;耦合“电化学-力学”模型可描述锂离子嵌入/脱出引发的电极体积膨胀与内部应力,可用来预测颗粒破碎、电极开裂等机械失效问题^[102-103];将 SEI 膜生长等副反应的衰退模型整合进 FEM 框架,还可解释容量衰减与老化过程。这种多物理场耦合模型,对复杂工况下电池综合性能、寿命与安全性的预测具有重要意义。Rawat 等^[105]结合了技术经济分析与数值模拟方法,研究了电动汽车中多种电池热管理系统的冷却技术。如图 4(a) 所示,研究人员应用有限元方法,深入分析了空气冷却、液体冷却、相变材料等不同方案的散热性能、成本效益与复杂性,从而为选择最优冷却方案以提升电池寿命、安全性和经济可行性提供了可信的理论依据。Kong 等^[106]设计并验证了一种结合相变材料和可控液体冷却的新型热管理系统。如图 4(b) 所示,研究人员通过 FEM 模拟详细分析了不同设计参数(如电芯间距、冷却管数量等)对系统热性能的影响,并最终优化出了一套能在不同工况下实现高效冷却与节能的智能控制策略。如图 4(c) 所示,Zhu 等^[107]结合了实验观测与有限元方法,通过 FEM 模拟了激光热点周围的温度场和锂离子电

流密度分布,从而从理论上证明了局部高温会显著加速锂金属生长,并揭示了热点诱发内部短路和热失控风险的机理。

宏观模型的核心价值在于揭示材料微观特性与电极整体结构如何共同决定电池的性能极限。例如,当 P2D 模拟显示电芯在高倍率下电压过早骤降时^[90],通过分析模型输出可定位瓶颈在于电解液离

子输运缓慢还是固相扩散受限,从而指导工程优化方向。同样,即便设计均匀的电芯,其内部电流、电势与温度的空间分布仍存在显著不均匀性,这是局部加速衰退与失效的根源。“电化学-热学”耦合模型能够精确预测热点位置(通常在电流密度高的极耳附近)^[108],阐明局部高温如何通过加速副反应形成正反馈循环,最终可能引发热失控。

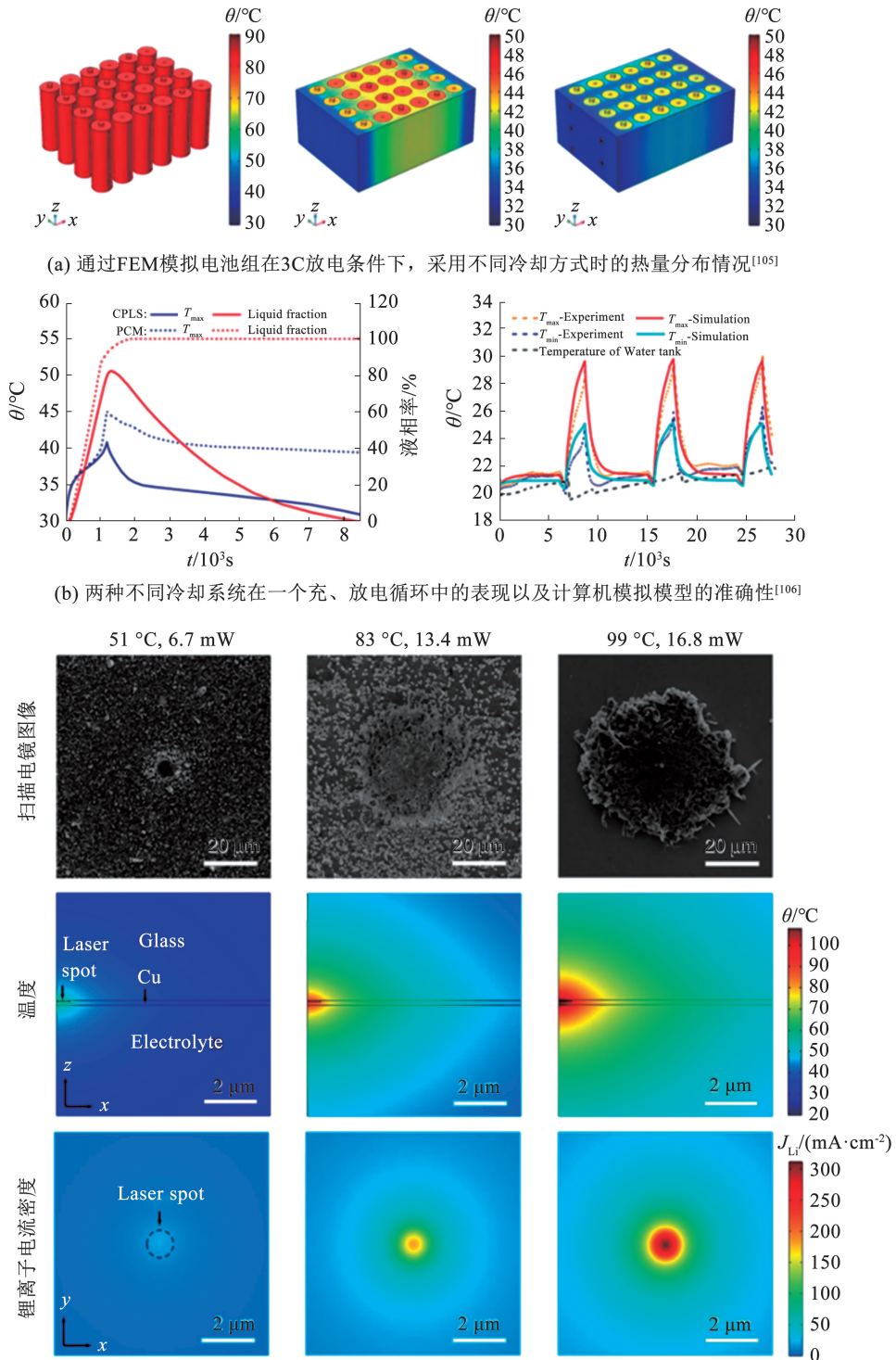


图 4 通过 FEM 模拟得到的锂电池宏观性能

Fig. 4 Macroscopic performance of lithium-ion batteries obtained through FEM simulation

4 多尺度研究的信息传递

构建锂电池多尺度模型体系的关键在于如何准确、高效地在不同尺度模型之间传递信息。各尺度模型的时空尺度差异巨大,因此在跨尺度建模中,实现信息流动的高效性与保真度是核心挑战。本文将重点介绍目前实现尺度链接的主流策略,以及新兴的基于机器学习的代理模型。

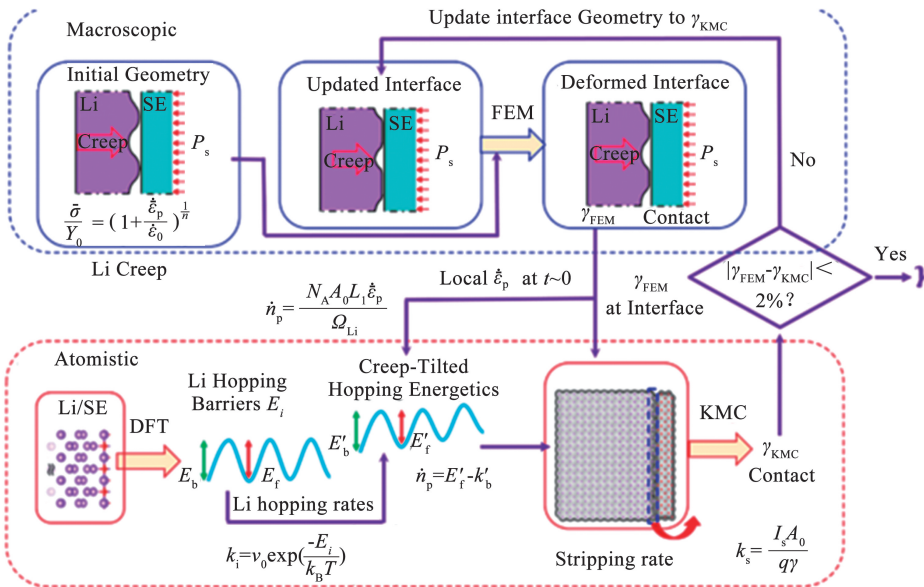
4.1 尺度链接策略

跨尺度建模的核心在于构建不同尺度模型间的尺度链接机制。由于尚无任何单一模拟方法能在所有相关时空尺度下兼顾效率与精度,必须将描述不同尺度物理现象的模型有效结合^[109]。尺度链接定义了信息在不同层级模型间的传递规则,确保微观的关键物理细节能准确反映至宏观尺度,同时宏观环境的约束也能正确地施加于微观模型。

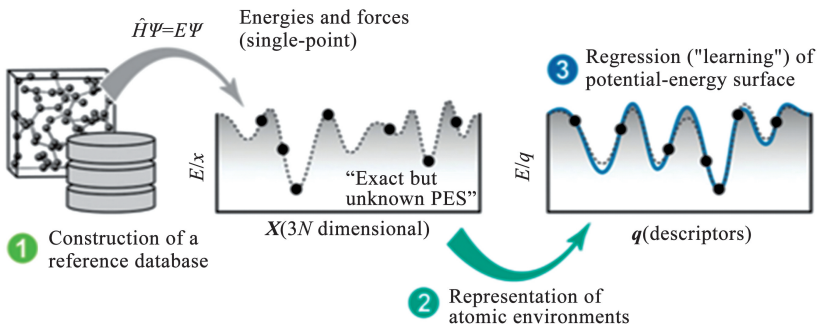
层级式建模是核心策略之一,信息主要从精细的小尺度模型单向流向粗糙的大尺度模型^[110]。典型应用是“参数化”过程:首先,通过 DFT、MD 等高

精度模拟,计算出材料弹性常数、反应速率、扩散系数等关键物理参数;随后,将这些参数作为本构关系输入到介观或宏观连续介质模型中^[111]。Van der Ven 等^[112]论述了如何结合 DFT 计算与统计力学方法,精确获得离子在电极材料晶格中依赖于物质的量浓度和温度的扩散系数。这些基于第一性原理计算得到的物理参数,可直接用作多孔电极理论 (PET) 模型的关键输入,从而更准确地模拟电极内部的固相传质过程。

并发式建模则指不同尺度的模型在模拟过程中同步运行、实时交换信息^[110-111],适用于小尺度事件直接且显著影响宏观行为的场景。在电池领域,Feng 等^[113]与研究人员开发的多尺度框架是典型案例(图 5(a)),他们通过迭代耦合机制,实现了宏观 FEM 模型(模拟电极蠕变)与介观 KMC 模型(模拟界面原子剥离)的实时双向信息传递,从而剖析了固态电池界面化学、力学接触与动态演化的复杂耦合规律。该方法保真度高,但模型耦合的复杂性与巨大的计算开销限制了其广泛应用^[113]。



(a) 耦合宏观有限元与动力学蒙特卡洛的多尺度模型^[113]



(b) 利用机器学习构建势函数以实现大规模分子模拟^[115]

图 5 电池多尺度模拟机制示例与机器势函数应用示例

Fig. 5 Examples of multi-scale simulation mechanisms for batteries and application examples of machine potential functions

4.2 机器学习

近年来,机器学习(machine learning, ML)为实现尺度链接提供了一种强大的新方法^[114]。与直接耦合物理模型不同,ML方法旨在创建计算成本极低的代理模型。如图5(b)^[115]所示,其工作流程为:首先,利用高精度的低尺度模型(原子或量子尺度模拟)生成一个大规模数据集;然后,利用该数据集训练一个ML模型(如神经网络),使其学习输入与输出之间复杂的非线性关系^[116]。训练完成的ML模型可嵌入到高尺度模拟(介观或宏观连续介质模型)中,当需要来自更精细尺度的信息时,更大尺度的模型只需查询该代理模型即可,从而以极低的计算成本获得接近高精度模型预测的结果^[116]。ML还能够从海量实验数据或高精度仿真中学习、总结和提取隐藏的物理规律,用于构建新的本构关系^[117],这为获取宏观连续介质模型中缺失或难以通过实验标定的经验参数提供了新途径^[118]。

机器学习势函数是该领域的代表性应用。通过在大型DFT数据库上训练,机器学习势函数能够构建出兼具DFT精度与经典力场计算速度的神经网络模型^[119]。这使得MD模拟在保持量子力学精度的同时,突破了传统AIMD在体系尺寸和时间尺度上的限制,从而能够更精确、高效地研究电解液分解、SEI膜形成等复杂的动态化学过程^[119]。ML代理模型的高效性与高精度,使其成为构建电池“数字孪生”的核心技术。数字孪生是物理电池的虚拟副本,它与实体电池同步运行,并利用实时采集的工况数据更新自身状态^[120]。传统物理模型因计算成本过高,难以满足实时预测的需求^[114]。通过用ML代理模型替换其中计算量最大的模块,可显著提升整体计算速度,使改进后的模型从离线设计工具转变为在线预测性管理工具,有望彻底革新电池组的优化与管理方式。

5 结论

5.1 现状回顾

跨尺度计算建模框架为理解和预测锂离子电池的复杂行为提供了有力支持,能够揭示实验难以观测的内在机理,并做出精确预测^[4]。然而,将这一方法从理论研究转化为指导工程实践的实用工具仍面临着若干关键挑战,主要体现在计算效率、模型保真度与真实微观结构的复杂性3大方面。

1)高昂的计算成本严重制约了跨尺度计算建模的广泛应用,特别是高精度的低尺度模拟(如AIMD)以及需要各尺度模型进行实时信息交换的并发模拟,由于计算效率低下,它们在处理大系统和长

过程时的应用受到了限制^[114]。

2)模型的准确性是制约多尺度模拟应用的问题之一。多尺度模型依赖于一系列近似假设,如何验证模型在各个尺度上的准确性并有效控制误差在不同尺度间的传递是确保预测结果可靠性的关键。缺乏可靠的实验数据也给模型中某些参数或中间过程的验证带来了困难^[109]。

3)真实电极高度复杂的微观结构也是多尺度模拟面临的一大挑战,真实的电池电极在微观上具有高度不均匀的结构,例如活性颗粒的尺寸/形状分布、导电剂/黏结剂的分布、孔隙结构以及SEI膜的不均匀性等。如何精确地表征并在模型中准确地再现这种复杂的结构,以及模拟其对电池局部性能差异、整体衰退路径和最终失效模式的影响,仍然是一个亟待解决的难题^[4]。

5.2 未来展望

针对上述挑战,并以进一步提升锂电池能量密度、功率性能、循环寿命和安全性为目标,未来的发展应重点关注以下方向:

1)物理信息机器学习与模型的深度融合以应对计算效率和精度挑战。通过机器学习(ML)构建高效的代理模型,是突破计算效率瓶颈的关键策略。未来不仅要利用ML构建高效的代理模型,更要发展能够从实验数据中自主“发现”新物理规律或本构关系的方法。通过数据驱动规律与传统物理模型的结合,建立精度更高且符合物理原理的新一代预测模型。

2)构建迈向高保真实时电池数字孪生以实现电池的精准监控与管理。结合高效的跨尺度模型为运行中的电池包构建虚拟副本,是克服模型验证困难并实现精准寿命预测与安全管理的重要途径。数字孪生通过实时数据持续校准,能反映微观异质性导致的电池个体差异和内部状态演变,进而快速预测其健康状态、剩余寿命与潜在风险。数字孪生的建立既有助于模型准确性的验证,又提升了模型的实时预测能力,为实现预测性维护与主动安全管理提供有力支持,有助于延长电池使用寿命并提升其安全性^[121]。

3)计算模拟与先进表征的融合以提升模型保真度。将计算模拟与冷冻电镜、原位X射线衍射等先进表征技术紧密结合,利用模拟进行预测,并通过实验结果来验证和修正模型。高分辨率的实验数据是模型构建与验证的基础,而模型也能指导实验更有针对性地开展。两者相辅相成,更准确地揭示电池内部的复杂机制。

综上所述,在多物理场、多学科交叉的推动下,

锂离子电池的跨尺度计算正朝着更具预测性和指导性的方向发展。这种转变有望缩短研发周期、降低实验成本,从而加速下一代更安全、更长寿、更高能量密度电池技术的创新发展与应用。

参考文献

- [1] ALI M A, DA SILVA C M, AMON C H. Multiscale modelling methodologies of lithium-ion battery aging: a review of most recent developments[J]. *Batteries*, 2023, 9(9): 434. DOI: 10.3390/batteries9090434
- [2] ARGUELLO M E, LABANDA N A, CALO V M, et al. Dendrite formation in rechargeable lithium-metal batteries: phase-field modeling using open-source finite element library[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 53: 104892. DOI: 10.1016/j.est.2022.104892
- [3] GRAZIOLI D, MAGRI M, SALVADORI A. Computational modeling of Li-ion batteries[J]. *Computational Mechanics*, 2016, 58(6): 889. DOI: 10.1007/s00466-016-1325-8
- [4] FRANCO A A, RUCCI A, BRANDELL D, et al. Boosting rechargeable batteries R&D by multiscale modeling: myth or reality? [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(7): 4569. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00239
- [5] ZAN Guibin, ZHANG Jin, MONACO F, et al. Understanding multi-scale battery degradation with a macro-to-nano zoom through its hierarchy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(35): 19886. DOI: 10.1039/D1TA02262H
- [6] CHENG Xinbing, ZHANG Rui, ZHAO Chenzi, et al. A review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(3): 1500213. DOI: 10.1002/advs.201500213
- [7] WANG Aiping, KADAM S, LI Hong, et al. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries [J]. *NPJ Computational Materials*, 2018, 4: 15. DOI: 10.1038/s41524-018-0064-0
- [8] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. Commentary: the Materials Project; a materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. *APL Materials*, 2013, 1: 011002. DOI: 10.1063/1.4812323
- [9] YAO Nan, CHEN Xiang, FU Zhongheng, et al. Applying classical, ab initio, and machine-learning molecular dynamics simulations to the liquid electrolyte for rechargeable batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(12): 10970. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00904
- [10] VATAMANU J, BORODIN O, SMITH G D. Molecular simulations of the electric double layer structure, differential capacitance, and charging kinetics for N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl) imide at graphite electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(12): 3073. DOI: 10.1021/jp2001207
- [11] ONG S P, ANDREUSSI O, WU Yabi, et al. Electrochemical windows of room-temperature ionic liquids from molecular dynamics and density functional theory calculations [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(11): 2979. DOI: 10.1021/cm200679y
- [12] SAREM M, DERESSE N E, VERSTRYNCE E, et al. Micromechanics-based variational phase-field modeling of fatigue fracture[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2025, 194: 105932. DOI: 10.1016/j.jmps.2024.105932
- [13] CHEN Longqing. Phase-field models for microstructure evolution [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2002, 32: 113. DOI: 10.1146/annurev.matsci.32.112001.132041
- [14] RÖDER F, BRAATZ R D, KREWER U. Multi-scale modeling of solid electrolyte interface formation in lithium-ion batteries[C]// 26th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2016: 157. DOI: 10.1016/b978-0-444-63428-3.50031-x
- [15] WEDDLE P J, SPOTTE-SMITH E W C, VERMA A, et al. Continuum-level modeling of Li-ion battery SEI by upscaling atomistically informed reaction mechanisms [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 468: 143121. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.143121
- [16] ORIKASA Y, YAMAMOTO K, SHIMIZU T, et al. Multiscale and hierarchical reaction mechanism in a lithium-ion battery [J]. *Chemical Physics Reviews*, 2022, 3: 011305. DOI: 10.1063/5.0062329
- [17] MORGAN L M, MERCER M P, BHANDARI A, et al. Pushing the boundaries of lithium battery research with atomistic modelling on different scales[J]. *Progress in Energy*, 2022, 4(1): 012002. DOI: 10.1088/2516-1083/ac3894
- [18] LATZ A, ZAUSCH J. Multiscale modeling of lithium ion batteries: thermal aspects[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, 6: 987. DOI: 10.3762/bjnano.6.102
- [19] XU Jun, LIU Binghe, WANG Xinyi, et al. Computational model of 18650 lithium-ion battery with coupled strain rate and SOC dependencies[J]. *Applied Energy*, 2016, 172: 180. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.03.108
- [20] LI Weifeng, YANG Yanmei, ZHANG Gang, et al. Ultrafast and directional diffusion of lithium in phosphorene for high-performance lithium-ion battery[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(3): 1691. DOI: 10.1021/nl504336h
- [21] LI M, LU Jun, CHEN Zhongwei, et al. 30 Years of lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1800561. DOI: 10.1002/adma.201800561
- [22] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587. DOI: 10.1021/cm901452z
- [23] WHITTINGHAM M S. Electrical energy storage and intercalation chemistry [J]. *Science*, 1976, 192(4244): 1126. DOI: 10.1126/science.192.4244.1126
- [24] CHAKRABORTY A, KUNNIKURUVAN S, KUMAR S, et al. Layered cathode materials for lithium-ion batteries: review of computational studies on $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(3): 915. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04066
- [25] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294. DOI: 10.1038/nature11475
- [26] PAN Hui, WANG Lei, SHI Yu, et al. A solid-state lithium-ion battery with micron-sized silicon anode operating free from external pressure[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 2263. DOI: 10.1038/S41467-024-46472-9
- [27] GUO Xiaotian, XU Hengyue, LI Wenting, et al. Embedding atomically dispersed iron sites in nitrogen-doped carbon frameworks-wrapped silicon suboxide for superior lithium storage[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(4): 2206084. DOI: 10.1002/advs.202206084
- [28] PELED E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems: the solid electrolyte interphase model [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, 126(12): 2047. DOI: 10.1149/1.2128859
- [29] YOSHIO M, BRODD R J, KOZAWA A. Lithium-ion batteries: science and technologies [M]. New York: Springer New York, 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-34445-4
- [30] EDGE J S, O'KANE S, PROSSER R, et al. Lithium ion battery degradation: what you need to know [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(14): 8200. DOI: 10.1039/

- D1CP00359C
- [31] AURBACH D, ZINIGRAD E, COHEN Y, et al. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3/4): 405. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00080-2
- [32] KUMAR R, TOKRANOV A, SHELDON B W, et al. In situ and operando investigations of failure mechanisms of the solid electrolyte interphase on silicon electrodes[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(4): 689. DOI: 10.1021/acsenerylett.6b00284
- [33] KANG Xu. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11503. DOI: 10.1021/cr500003w
- [34] LEE K K, PARK K, LEE H, et al. Ultrafast fluxional exchange dynamics in electrolyte solvation sheath of lithium ion battery[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14658. DOI: 10.1038/ncomms14658
- [35] FAN Zhenyu, ZHANG Jingwei, WU Lanqing, et al. Solvation structure dependent ion transport and desolvation mechanism for fast-charging Li-ion batteries[J]. *Chemical Science*, 2024, 15(41): 17161. DOI: 10.1039/D4SC05464D
- [36] WANG Chaoyang, LIU Teng, YANG Xiaoguang, et al. Fast charging of energy-dense lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2022, 611(7936): 485. DOI: 10.1038/s41586-022-05281-0
- [37] TAN Sha, SHADIKE Z, CAI Xinyin, et al. Review on low-temperature electrolytes for lithium-ion and lithium metal batteries [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2023, 6(1): 35. DOI: 10.1007/s41918-023-00199-1
- [38] YUN Shuhong, LIANG Xinghua, XI Junjie, et al. Electrolytes for high-safety lithium-ion batteries at low temperature; a review[J]. *Polymers*, 2024, 16(18): 2661. DOI: 10.3390/polym16182661
- [39] ALJABER G, ALSHAMMARI B, ALOTAIBI B. From theory to experiment: reviewing the role of graphene in Li-ion batteries through density functional theory[J]. *Nanomaterials*, 2025, 15(13): 992. DOI:10.3390/nano15130992
- [40] KOHN W. Nobel Lecture: electronic structure of matter; wave functions and density functionals[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1999, 71(5): 1253. DOI: 10.1103/revmodphys.71.1253
- [41] JONES R O. Density functional theory: its origins, rise to prominence, and future[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87(3): 897. DOI: 10.1103/revmodphys.87.897
- [42] KOCH W, HOLTHAUSEN M C. Molecular structures and vibrational frequencies [M]//*A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001: 119. DOI: 10.1002/3527600043.CH8
- [43] KOCH W, HOLTHAUSEN M C. Relative energies and thermochemistry [M]//*A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001: 137. DOI:10.1002/3527600043.CH9
- [44] KOCH W, HOLTHAUSEN M C. The kohn-sham approach [M]//*A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001: 41. DOI:10.1002/3527600043.CH5
- [45] WANG Yuqiu, YU Binkai, XIAO Jin, et al. Application of first principles computations based on density functional theory (DFT) in cathode materials of sodium-ion batteries[J]. *Batteries*, 2023, 9(2): 86. DOI: 10.3390/batteries9020086
- [46] CHAKRABORTY A, DIXIT M, AURBACH D, et al. Predicting accurate cathode properties of layered oxide materials using the SCAN meta-GGA density functional [J]. *NPJ Computational Materials*, 2018, 4: 60. DOI: 10.1038/s41524-018-0117-4
- [47] WANG Shuo, FU Jiamin, LIU Yunsheng, et al. Design principles for sodium superionic conductors [J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 7615. DOI: 10.1038/s41467-023-43436-3
- [48] BHATTACHARYA J, WOLVERTON C. Relative stability of normal vs. inverse spinel for 3d transition metal oxides as lithium intercalation cathodes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(17): 6486. DOI: 10.1039/C3CP50910A
- [49] MORGAN D, VAN DER VEN A, CEDER G. Li conductivity in Li_xMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) olivine materials [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(2): A30. DOI: 10.1149/1.1633511
- [50] DAS GOSWAMI B R, JABBARI V, SHAHBAZIAN-YASSAR R, et al. Unraveling ion diffusion pathways and energetics in polycrystalline SEI of lithium-based batteries: combined cryo-HRTEM and DFT study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(45): 21971. DOI:10.1021/acs.jpcc.3c05395
- [51] FRENKEL D, SMIT B. Chapter 5 - Monte Carlo simulations in various ensembles [M]//*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002: 111. DOI: 10.1016/B978-012267351-1/50007-9
- [52] FRENKEL D, SMIT B. Chapter 4 - molecular dynamics simulations [M]//*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002: 63. DOI: 10.1016/B978-012267351-1/50006-7
- [53] FRENKEL D, SMIT B. Chapter 1 - introduction [M]//*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002: 1. DOI: 10.1016/B978-012267351-1/50003-1
- [54] FRENKEL D, SMIT B. Chapter 3 - Monte Carlo simulations [M]//*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002: 23. DOI: 10.1016/B978-012267351-1/50005-5
- [55] FRENKEL D, SMIT B. Chapter 2 - Statistical Mechanics [M]//*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002: 9. DOI: 10.1016/B978-012267351-1/50004-3
- [56] LEACH A R. 分子模拟的原理和应用[M]. 2版. 北京:世界图书出版公司, 2003
LEACH A R. *Molecular modelling: principles and applications* [M]. 2nd ed. Beijing: World Publishing Corporation, 2003
- [57] MONTICELLI L, TIELEMAN D P. Force fields for classical molecular dynamics [M]//*Biomolecular simulations*. Totowa: Humana Press, 2012: 197. DOI: 10.1007/978-1-62703-017-5_8
- [58] CAR R, PARRINELLO M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory [J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55(22): 2471. DOI:10.1103/physrevlett.55.2471
- [59] TRUHLAR D G. Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods[J]. *Physics Today*, 2010, 63(3): 54. DOI: 10.1063/1.3366243
- [60] SUN Yawen, YANG Tingzhou, JI Haoqing, et al. Boosting the optimization of lithium metal batteries by molecular dynamics simulations; a perspective[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(41): 2002373. DOI: 10.1002/aenm.202002373
- [61] TUCKERMAN M E, MARX D, PARRINELLO M. The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution [J]. *ChemInform*, 2002, 33(40): 1. DOI: 10.1002/chin.200240001
- [62] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396. DOI: 10.1021/jp004368u
- [63] SENFTLE T P, HONG S, ISLAM M M, et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions [J]. *NPJ Computational Materials*, 2016, 2: 15011. DOI: 10.1038/npjcompumats.2015.11

- [64] SHIN Y K, KWAK H, VASENKOV A V, et al. Development of a ReaxFF reactive force field for Fe/Cr/O/S and application to oxidation of butane over a pyrite-covered Cr_2O_3 catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(12): 7226. DOI: 10.1021/acscatal.5b01766
- [65] LEE H G, KIM S Y, LEE J S. Dynamic observation of dendrite growth on lithium metal anode during battery charging/discharging cycles[J]. *NPJ Computational Materials*, 2022, 8: 103. DOI: 10.1038/s41524-022-00788-6
- [66] YOU Yiwei, ZHANG Dexin, WU Zhifeng, et al. Grain boundary amorphization as a strategy to mitigate lithium dendrite growth in solid-state batteries[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 4630. DOI: 10.1038/s41467-025-59895-9
- [67] MABUCHI T, NAKAJIMA K, TOKUMASU T. Molecular dynamics study of ion transport in polymer electrolytes of all-solid-state Li-ion batteries[J]. *Micromachines*, 2021, 12(9): 1012. DOI: 10.3390/mi12091012
- [68] MURALIDHARAN A, CHAUDHARI M I, PRATT L R, et al. Molecular dynamics of lithium ion transport in a model solid electrolyte interphase[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 10736. DOI: 10.1038/s41598-018-28869-x
- [69] SALVADOR M A, MAJI R, ROSSELLA F, et al. Structural and dynamic characterization of Li-ionic liquid electrolyte solutions for application in Li-ion batteries: a molecular dynamics approach[J]. *Batteries*, 2023, 9(4): 234. DOI: 10.3390/batteries9040234
- [70] JIN Chengbin, YAO Nan, XIAO Ye, et al. Taming solvent-solute interaction accelerates interfacial kinetics in low-temperature lithium-metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(3): 2208340. DOI: 10.1002/adma.202208340
- [71] ZHOU Yufan, SU Mao, YU Xiaofei, et al. Real-time mass spectrometric characterization of the solid-electrolyte interphase of a lithium-ion battery[J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(3): 224. DOI: 10.1038/s41565-019-0618-4
- [72] JANA A, ELY D R, GARCÍA R E. Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 912. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.056
- [73] CAHN J W, HILLIARD J E. Free energy of a nonuniform system. I. interfacial free energy[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1958, 28(2): 258. DOI: 10.1063/1.1744102
- [74] ALLEN S M, CAHN J W. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening[J]. *Acta Metallurgica*, 1979, 27(6): 1085. DOI: 10.1016/0001-6160(79)90196-2
- [75] SU Yutai, ZHU Jiaqi, LONG Xu, et al. Statistical effects of pore features on mechanical properties and fracture behaviors of heterogeneous random porous materials by phase-field modeling[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2023, 264: 112098. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2022.112098
- [76] CHEN Wanxin, PENG Xianglong, WU Jianying, et al. A length-scale insensitive cohesive phase-field interface model: application to concurrent bulk and interface fracture simulation in Lithium-ion battery materials[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2025, 196: 106013. DOI: 10.1016/j.jmps.2024.106013
- [77] YUAN Chunhao, SHELDON B W, XU Jun. Heterogeneous reinforcements to mitigate Li penetration through solid electrolytes in all-solid-state batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(39): 2201804. DOI: 10.1002/aenm.202201804
- [78] GAVILÁN-ARRIAZU E M, MERCER M P, BARRACO D E, et al. Kinetic Monte Carlo simulations applied to Li-ion and post Li-ion batteries: a key link in the multi-scale chain[J]. *Progress in Energy*, 2021, 3(4): 042001. DOI: 10.1088/2516-1083/ac1a65
- [79] BORTZ A B, KALOS M H, LEBOWITZ J L. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems[J]. *Journal of Computational Physics*, 1975, 17(1): 10. DOI: 10.1016/0021-9991(75)90060-1
- [80] VOTER A F. Introduction to the kinetic Monte Carlo method[M]//Radiation effects in solids. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007: 1. DOI:10.1007/978-1-4020-5295-8_1
- [81] REUTER K, SCHEFFLER M. First-principles kinetic Monte Carlo simulations for heterogeneous catalysis: application to the CO oxidation at $\text{RuO}_2(110)$ [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(4): 045433. DOI: 10.1103/physrevb.73.045433
- [82] VAN DER VEN A, BHATTACHARYA J, BELAK AA. Understanding Li diffusion in Li-intercalation compounds[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5): 1216. DOI: 10.1021/ar200329r
- [83] HAGOPIAN A, KOPAČD, FILHOL J S, et al. Morphology evolution and dendrite growth in Li-and Mg-metal batteries: a potential dependent thermodynamic and kinetic multiscale ab initio study[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 353: 136493. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136493
- [84] TREERATANAPHITAK T, PRITZKER M D, ABUKHDEIR N M. Kinetic Monte Carlo simulation of electrodeposition using the embedded-atom method[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 121: 407. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.166
- [85] COLCLASURE A M, SMITH K A, KEE R J. Modeling detailed chemistry and transport for solid-electrolyte-interface (SEI) films in Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 58: 33. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.08.067
- [86] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652. DOI: 10.1038/451652a
- [87] VETTER J, NOVÁK P, WAGNER M R, et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 147(1/2): 269. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006
- [88] LIU Huaqiang, WEI Zhongbao, HE Weidong, et al. Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems: a review[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 150: 304. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.08.016
- [89] FENG Xuning, OUYANG Minggao, LIU Xiang, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 246. DOI: 10.1016/j.ensm.2017.05.013
- [90] FERGUSON T R, BAZANT M Z. Nonequilibrium thermodynamics of porous electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(12): A1967. DOI: 10.1149/2.048212jes
- [91] LAI Wei, CIUCCI F. Mathematical modeling of porous battery electrodes: revisit of Newman's model[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(11): 4369. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.01.012
- [92] NEWMAN, ITHOMAS K E, HAFEZI H, et al. Modeling of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/120/121: 838. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00282-9
- [93] AI Weilong, KRAFT L, STURM J, et al. Electrochemical thermal-mechanical modelling of stress inhomogeneity in lithium-ion pouch cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(1): 013512. DOI:10.1149/2.0122001jes
- [94] 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. DOI: 10.1149/1.2221597
- [95] MARQUIS S G, SULZER V, TIMMS R, et al. An asymptotic derivation of a single particle model with electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(15): A3693. DOI: 10.

- 1149/2.0341915jes
- [96] PRADA E, DI DOMENICO D, CREFF Y, et al. Simplified electrochemical and thermal model of LiFePO_4 -graphite Li-ion batteries for fast charge applications [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(9): A1508. DOI: 10.1149/2.064209jes
- [97] HU Xiaosong, LI Shengbo, PENG Hui. A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 198: 359. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.013
- [98] HE Hongwen, XIONG Rui, FAN Jinxin. Evaluation of lithium-ion battery equivalent circuit models for state of charge estimation by an experimental approach[J]. *Energies*, 2011, 4(4): 582. DOI: 10.3390/en4040582
- [99] WAAG W, FLEISCHER C, SAUER D U. Critical review of the methods for monitoring of lithium-ion batteries in electric and hybrid vehicles[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258: 321. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.064
- [100] CSOMÓS B, KOCSIS SZÜRKE S, FODOR D. Comparison of coupled electrochemical and thermal modelling strategies of 18650 Li-Ion batteries in finite element analysis; a review[J]. *Materials*, 2023, 16(24): 7613. DOI: 10.3390/ma16247613
- [101] MA Yue, TENG Ho, THELLIEZ M. Electro-thermal modeling of a lithium-ion battery system [J]. *SAE International Journal of Engines*, 2010, 3(2): 306. DOI: 10.4271/2010-01-2204
- [102] SCALZO S, CLERICI D, PISTORIO F, et al. Improved electrochemical-mechanical parameter estimation technique for lithium-ion battery models [J]. *Applied Sciences*, 2025, 15(13): 7217. DOI: 10.3390/app15137217
- [103] BOYCE A M, MARTÍNEZ-PAÑEDA E, WADE A, et al. Cracking predictions of lithium-ion battery electrodes by X-ray computed tomography and modelling [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 526: 231119. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231119
- [104] LIN Chengtao, CUI Can, XU Xiaotian. Lithium-ion battery electro-thermal model and its application in the numerical simulation of short circuit experiment [C]//2013 World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27). Barcelona: IEEE, 2014: 1. DOI: 10.1109/EVS.2013.6914959
- [105] RAWAT S S, KUMAR R. Techno-economic analysis of cooling technologies used in electric vehicle battery thermal management; a review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 103: 114135. DOI: 10.1016/j.est.2024.114135
- [106] KONG Depeng, PENG Rongqi, PING Ping, et al. A novel battery thermal management system coupling with PCM and optimized controllable liquid cooling for different ambient temperatures[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 204: 112280. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.112280
- [107] ZHU Yangying, XIE Jin, PEI A, et al. Fast lithium growth and short circuit induced by localized-temperature hotspots in lithium batteries[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 2067. DOI: 10.1038/s41467-019-09924-1
- [108] MADANI S S, ZIEBERT C, MARZBAND M. Thermal behavior modeling of lithium-ion batteries: a comprehensive review [J]. *Symmetry*, 2023, 15(8): 1597. DOI: 10.3390/sym15081597
- [109] PANNALA S, TURNER J A, ALLU S, et al. Multiscale modeling and characterization for performance and safety of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(7): 072017. DOI: 10.1063/1.4927817
- [110] GOONEIE A, SCHUSCHNIGG S, HOLZER C. A review of multiscale computational methods in polymeric materials [J]. *Polymers*, 2017, 9(1): 16. DOI: 10.3390/polym9010016
- [111] GEERS M G D, KOUZNETSOVA V G, BREKELMANS W A M. Multi-scale computational homogenization; trends and challenges [J]. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2010, 234(7): 2175. DOI: 10.1016/j.cam.2009.08.077
- [112] VAN DER VEN A, DENG Zhi, BANERJEE S, et al. Rechargeable alkali-ion battery materials: theory and computation [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6977. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00601
- [113] FENG Min, LIU Xing, HARRIS S J, et al. A multiscale model to understand the interface chemistry, contacts, and dynamics during lithium stripping [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2024, 193: 105878. DOI: 10.1016/j.jmps.2024.105878
- [114] BISHARA D, XIE Yuxi, LIU W K, et al. A state-of-the-art review on machine learning-based multiscale modeling, simulation, homogenization and design of materials[J]. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 2023, 30(1): 191. DOI: 10.1007/s11831-022-09795-8
- [115] DERINGER V L, CARO M A, CSÁNYI G. Machine learning interatomic potentials as emerging tools for materials science[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(46): 1902765. DOI: 10.1002/adma.201902765
- [116] LUBBERS N, AGARWAL A, CHEN Yu, et al. Modeling and scale-bridging using machine learning; nanoconfinement effects in porous media[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 13312. DOI: 10.1038/s41598-020-69661-0
- [117] BRUNTON S L, PROCTOR J L, KUTZ J N. Discovering governing equations from data by sparse identification of nonlinear dynamical systems [J]. *PNAS*, 2016, 113(15): 3932. DOI: 10.1073/pnas.1517384113
- [118] RAISSI M, PERDIKARIS P, KARNIADAKIS G E. Physics-informed neural networks: a deep learning framework for solving forward and inverse problems involving nonlinear partial differential equations [J]. *Journal of Computational Physics*, 2019, 378: 686. DOI: 10.1016/j.jcp.2018.10.045
- [119] MISHIN Y. Machine-learning interatomic potentials for materials science [J]. *Acta Materialia*, 2021, 214: 116980. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116980
- [120] LI Wenqing, WU Gang, ARCE-RAMOS J M, et al. Enabling accurate modelling of materials for a solid electrolyte interphase in lithium-ion batteries using effective machine learning interatomic potentials [J]. *Materials Horizons*, 2025. DOI: 10.1039/D5MH01343G
- [121] DA SILVA C M, AKULA R, AMON C H. Challenges and opportunities in hierarchical multi-length-scale thermal modeling of electric vehicle battery systems [J]. *ASME Journal of Heat and Mass Transfer*, 2025, 147(12): 124701. DOI: 10.1115/1.4069271

(编辑 张 红)