

# LiCoO<sub>2</sub> 电池正极微结构模拟退火 重构及传输物性预测\*

吴伟<sup>1)2)</sup> 蒋方明<sup>1)†</sup> 曾建邦<sup>1)</sup>

1) (中国科学院广州能源研究所, 先进能源系统实验室, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2013年9月5日收到; 2013年11月15日收到修改稿)

采用实验或数值方法对多孔复合电极微结构进行重构和特征化不仅是锂离子电池介观尺度数值模型的重要组成部分, 也是通过数值技术由底向上进行电极微结构虚拟设计与优化的基础. 本文以某商用 LiCoO<sub>2</sub> 电池正极的孔隙率、电极组成材料的组分体积分数、活性材料颗粒粒径分布、相关函数等重要结构与统计信息作为输入参数, 采用模拟退火法对其微结构进行了数值重建, 得到了明确区分活性材料、固体添加物以及孔相(电解液)的微结构, 其重要特性参数与实际电极一致. 对重构电极的特征化分析, 得到了电极内部各组分的连通性、孔径分布等特征信息. 同时, 采用 D3Q15 格子 Boltzmann 模型计算了重构电极的有效热导率以及电解液(或固相)的有效传输系数. 与随机行走模拟或 Bruggemann 等经验公式相比, 基于实际电极微结构细节信息的介观数值方法对多孔电极有效传输系数的预测更为准确可靠.

**关键词:** 有效物性参数, 锂离子电池介观模型, 模拟退火法, 格子 Boltzmann 方法

**PACS:** 82.47.Aa, 82.20.Wt, 47.56.+r, 02.50.-r

**DOI:** 10.7498/aps.63.048202

## 1 引言

锂离子电池在电动汽车、通信基站、航空航天等领域以及光伏、风力等储能电站中应用潜力巨大, 极有可能发展成为 21 世纪的主导绿色储/供电源<sup>[1,2]</sup>. 但是, 目前的现状是: 锂离子电池, 尤其是大容量动力和储能电池的整体性能均满足不了规模应用的要求, 其原因不能仅仅归结于电池材料本身. 事实上, 有报道表明, 在某些方面(如能量密度), 现有的先进电池材料的性能理论上已经能够满足动力或储能电池的应用要求<sup>[3-5]</sup>. 电池性能不佳极有可能是由于不合理的电极微结构造成的. 锂离子电池介观尺度模型着眼于材料介观微结构形态对电化学反应和多物理传输过程的影响, 探究电池性能与材料介观微结构的关系, 并据此进行电极微结构设计, 是锂离子电池数值模型的重要

发展方向<sup>[6-8]</sup>. 对多孔复合电极微孔结构采用实验方法或数值方法进行重构不仅是锂离子电池孔尺度数值模型的基础和前提, 也是对电极微结构设计优化的先决条件.

文献<sup>[9-15]</sup>的实验方法能很好地还原多孔介质孔相、固相的微结构形貌, 但成本高、周期长、操作复杂, 同时重构微结构的几何尺寸受到仪器分辨率的限制. 数值重建利用实验分析获得的孔隙率、组分体积分数、相关函数、粒径分布等统计信息, 基于适当的数值方法重建微结构, 具有速度快、成本低等特点. 另外, 在计算能力有保证的情况下, 数值重建能重构任意尺寸和分辨率的微结构, 从而为更大尺寸的电极设计优化提供了可能. 数值重建方法主要有高斯随机场法<sup>[16]</sup>、模拟退火法<sup>[17-20]</sup>、过程法<sup>[21]</sup>、蒙特卡罗法<sup>[22,23]</sup>等. 其中, 模拟退火法由于可以考虑更多的微结构统计信息, 因而重建结构更

\* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 51206171)和中国科学院百人计划(批准号: FJ)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: fm\_jiang2000@yahoo.com

能够反映真实孔隙空间<sup>[24]</sup>. Yeong 和 Torquato<sup>[17]</sup>提出了基于体素 (voxel) 的模拟退火法, 算法执行的基本单元是重构区域内被离散的体素; Kim 和 Pitsch<sup>[18]</sup>在此基础上提出了基于均匀球形颗粒的模拟退火法, 并以经验函数给定的相关函数作为参照重建了质子交换膜燃料电池的催化剂层, 算法执行的基本单元是包含多个体素的球形颗粒, 该算法假定所有构成多孔电极的颗粒均为球形且颗粒大小均匀. 最近, 我们在均匀球形颗粒模拟退火法的基础上提出了颗粒粒径满足特定分布的模拟退火法<sup>[20]</sup>, 在重建过程中, 重建微结构的固体活性物颗粒粒径与实际电极(重构目标电极)的颗粒粒径分布相一致.

电极的连通性、比表面积、相关函数等特征参数与电极的微结构密切相关, 对电极性能有重要影响; 多孔电极的有效物性参数、扭曲率是电极重要特性参数, 是连接电极介观微结构与宏观过程的桥梁. 对重构微结构进行特征化分析, 获取这些重要的结构或特性参数对于由底向上进行电极微结构设计优化有重要作用. 电极有效物性参数主要包括有效热导率, 电解液或固相中锂的有效扩散系数等参数. 有效物性参数被广泛应用于锂离子电池电化学-热耦合模型中, 其数值大小既与电极材料本身的物性有关, 也与多孔电极内部骨架和孔隙的复杂空间拓扑结构密切相关. 对锂离子电池多孔电极有效物性参数的准确预测是宏观电化学-热耦合模型获取正确的数值模拟结果的前提. 对多孔复合介质有效物性参数的预测主要从理论分析<sup>[25,26]</sup>以及实验测定等方面进行, 在锂离子电池电化学-热耦合模型中, 基于有效介质理论 (effective medium theory, EMT) 的经验公式 Bruggeman 近似<sup>[27-33]</sup>被大多数学者用于计算电子以及锂离子的有效扩散/电传导率; 随着计算机性能以及数值计算技术的飞速发展, 一些数值方法被用于复杂多孔介质的有效物性参数计算<sup>[34-39]</sup>. 其中具有微观粒子背景的格子 Boltzmann 方法 (LBM) 由于其能方便处理复杂结构边界以及易于并行等优点得以广泛地应用于模拟多孔介质内孔隙尺度能量和质量传递过程. Wang 等<sup>[37]</sup>采用 D2Q9 格子 Boltzmann 模型预测了采用四参数随机生长法构造的二维多孔介质微结构有效导热系数. Xuan 等<sup>[38]</sup>采用 D2Q5 及 D3Q7 格子 Boltzmann 模型对由四参数随机生长法构造的二维及三维多孔介质内孔隙尺度质量扩散过程进行了研究. Joshi 等<sup>[39]</sup>针对随机填充球方

法构造的固体氧化物燃料电池阳极三维多孔微结构, 采用 D3Q19 格子 Boltzmann 模型对种类扩散问题进行了研究, 并计算了有效扩散率. 上述研究结果表明, LBM 对于揭示多孔介质内孔隙尺度下的热量及种类扩散机理非常有效, 数值结果也与实验结果非常接近. 然而, 无论是四参数随机生长法<sup>[37,38]</sup>, 还是随机填充球方法<sup>[39]</sup>, 由于在重构过程中只能使用孔隙率等少数低阶统计信息, 并不能真实准确地描述多孔介质微结构, 因而亟需开发能考虑更多实际多孔电极微结构形态的结构特性参数的微结构重建模型.

本文以某商用 LiCoO<sub>2</sub> 电池正极经由实验分析、图像处理获取的孔隙率、组分体积分数、相关函数、颗粒粒径分布等电极微结构特性参数作为重构输入参数, 采用颗粒粒径满足实际分布的模拟退火法对 LiCoO<sub>2</sub> 电池正极进行三维微结构重构和特征化分析, 并采用 D3Q15 格子 Boltzmann 模型对电极内负荷(电解液中锂离子、固相中电子)扩散, 以及热传导过程进行了模拟, 预测该重构电极的有效热导率、电解液(或固相)的有效传输系数以及电解液(或固相)的扭曲率, 并将 LBM 预测值与 Bruggemann 经验公式和随机行走模型预测值进行了对比分析.

## 2 LiCoO<sub>2</sub> 多孔电极的数值描述

LiCoO<sub>2</sub> 电池的正极由 LiCoO<sub>2</sub> 活性材料、电解液、用作粘接剂的聚偏二氟乙烯 (PVDF)、用作导电剂的炭黑等材料制备而成, 在重构过程中, 将其简化为充满电解质的孔相、LiCoO<sub>2</sub> 活性材料、固体添加剂 (PVDF+C) 三相复合物. 三维空间中, 任一包含  $n$  种组分的多孔介质均可以用相函数  $I_i(\mathbf{x})$  进行数值描述:

$$I_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & (\mathbf{x} \in i) \\ 0 & (\text{其他}) \end{cases}, \quad (1)$$

其中,  $\mathbf{x}$  为相空间(多孔介质区域)中任一矢量位置,  $i = 0, 1, 2, \dots, n$ , 表示多孔介质的组成成分相. 本文中  $i = 0$  表示孔相/电解液相,  $i = 1$  表示 LiCoO<sub>2</sub> 活性材料,  $i = 2$  表示固体添加剂相.

相应统计信息中, 孔隙率为  $\varepsilon = \langle I_0(\mathbf{x}) \rangle$ , 各组分体积分数  $\varepsilon_i = \langle I_i(\mathbf{x}) \rangle$ , 即为相应相函数在整个多孔电极区域内的统计平均. 另一个重要的统计特性两点相关函数表示为:  $f_{ij}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) =$

$\langle I_i(\mathbf{x}_1)I_j(\mathbf{x}_2) \rangle$ , 其物理意义是距离为  $\mathbf{u}$  的两位置点  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$  分别同时属于组分  $i$  相和  $j$  相的概率<sup>[40]</sup>, 其与多孔微结构孔隙空间形态关系密切. 若假定该多孔电极统计各向同性, 则两点相关函数简化为距离  $|\mathbf{u}|$  的函数, 此时有

$$f_{ij}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = f_{ij}(|\mathbf{u}_{ij}|) = f_{ji}(|\mathbf{u}_{ij}|), \quad (2)$$

其中  $|\mathbf{u}_{ij}| = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| = |\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i|$  为两位置点  $\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j$  之间向量的模.

本文以某普通商用 LiCoO<sub>2</sub> 电池作为研究对象, 对其正极切片的二维 FIB/SEM (聚焦离子/电子双束显微电镜, HELIOS NanoLab 600i, 美国 FEI 公司) 图像, 采用图像处理技术获得了重建过程中作为参考系的数字图像, 对图像各像素点的相关函数由 (2) 式进行统计平均, 得到了作为输入参数的两点相关函数; 通过对制造该电极的混合物粉末原材料进行实验分析, 得到了电极各组分的质量比, 进而结合试验电极的孔隙率以及相应组分的密度计算得到了各组分的体积分数; 对制造电极的 LiCoO<sub>2</sub> 粉末采用激光衍射颗粒粒径分析仪 (mastersizer laser diffraction particle size analyzer) 获取其颗粒粒径分布曲线. 然后, 采用以上获取的实际电极重要特性与统计参数作为输入条件, 用颗粒粒径满足实际分布的模拟退火法对 LiCoO<sub>2</sub> 电池正极进行三维微结构重构. 由于重构得到的微结构包含了以上诸多重要电极特性参数, 因而与真实多孔电极微结构近似等价.

### 3 模拟退火重建算法及实施

#### 3.1 算法基本原理

该重建方法的思想来源于随机寻优算法中的模拟退火算法, 其基本思想是在一系列具有局部极小值的系统状态中, 找到一个状态使得系统某个特定能量状态最小, 从而得到全局最优解<sup>[19]</sup>. 在具体的重建过程中, 由大量形状尺寸各异、不同成分颗粒组成的微粒系统在特定的限制条件下移动颗粒改变系统状态, 缓慢地由初始状态趋近于最优状态. 在该最优化状态下, 重构系统的一些指定统计信息如组分体积分数、自相关函数等将与实际参考系统的相应属性相等或非常接近, 从而获得了非常接近真实电极的重构微结构的重要统计信息. 在重建过程中用于标识系统的能量目标函数  $E$  定义为

$$E = \sum_{i=1}^n \sum_{u=0}^{U_i} (f_i(\mathbf{u}) - f_i^0(\mathbf{u}))^2, \quad (3)$$

其中  $f_i(\mathbf{u})$  和  $f_i^0(\mathbf{u})$  分别为重建三维结构和作为参考系的二维图像的特征函数, 特征函数有多种选择, 本文选择两点相关函数作为特征函数.

#### 3.2 重建过程及步骤

1) 实际电极特性参数提取: 对目标电极通过实验分析获取其孔隙率、电极密度等特性参数; 根据制备电极的原材料粉末中各电极组成相 (活性物、粘接剂、导电剂等) 的质量分数和密度, 结合电极的孔隙率、电极密度等参数计算得出电极中各组分的体积分数; 对 LiCoO<sub>2</sub> 活性材料原材料粉末利用粒径分析仪获取电极活性材料固体颗粒的实际粒径分布曲线.

2) 颗粒系统初始化: 将重构区域离散为  $N_x \times N_y \times N_z$  个体素, 通过特定随机数发生器随机产生直径满足由步骤 1) 获取的电极实际颗粒粒径分布曲线的球形颗粒, 将其布置在重构区域, 其球心坐标随机选择, 同时计算其与周围已经存在颗粒的重叠体积, 由重叠体积计算接受概率  $p(v)$ ,

$$p(v) = \exp\left(-\frac{v}{\varepsilon_v}\right), \quad (4)$$

其中  $v$  为重叠体积与该颗粒总体积之比,  $\varepsilon_v$  为一常数, 以此接受概率判断是否接受该次初始化, 不断重复此过程直到其组分体积分数满足实际电极中相应组分体积分数时, 初始化完成.

3) 随机选择一个颗粒, 并将颗粒随机移动  $d\mathbf{r}(dx, dy, dz)$ ,  $x$  方向的移动距离  $dx$  满足指数分布

$$p(dx) = \begin{cases} \frac{1}{a_{dx}\varepsilon_{dx}} \exp\left(-\frac{dx}{\varepsilon_{dx}}\right) & (dx \leq L_x) \\ 0 & (dx \geq L_x) \end{cases}, \quad (5)$$

其中  $a_{dx} = 1 - \exp(-L_x/\varepsilon_{dx})$ ,  $\varepsilon_{dx}$  是一个控制移动距离的常数,  $L_x$  为重构区域在  $x$  方向的长度.

4) 移动完成后计算新系统的各两点相关函数, 同时计算由于颗粒移动, 导致系统总能量的变化量  $\Delta E = E(\text{new}) - E(\text{old})$ , 并据此计算接受概率:

$$P(\Delta E) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) & (\Delta E \geq 0) \\ 1 & (\Delta E \leq 0) \end{cases}, \quad (6)$$

根据接受概率来决定是否接受此次移动.

5) 不断重复 2), 3), 4) 步骤, 该过程中系统“温度”  $T$  由冷却率  $\lambda$  控制, 从  $T_0$  逐渐降低到  $T_{\text{end}}$ , 当

满足收敛条件或循环终止条件时, 循环终止, 退出重建过程.

本研究中, 涉及到三相复合物, 重建过程中将分别对 LiCoO<sub>2</sub> 活性材料和固体添加物执行上述模拟退火过程.

## 4 多孔复合电极有效物性计算模型及特征化分析

### 4.1 格子 Boltzmann 算法

鉴于多孔复合电极的有效传输系数只与电极微结构构型及相关材料属性有关, 而与电极内是否发生电化学反应无关, 本文不考虑重构电极内的电化学反应. 在没有源项的情况下, 锂离子电池多孔电极内由扩散过程决定的输运现象可用如下一般性方程描述:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla(D_0 \nabla \varphi), \quad (7)$$

其中,  $\varphi$  可代表温度(热传导)、浓度(质量扩散)或者电势(电荷传输),  $D_0$  为材料本身的扩散率. 需要注意的是, 计算电解液中锂离子的有效传输系数时, 假定电解液中的锂离子只在充满电解液的空间内扩散, 而不能扩散到固相中去, 即多孔电极固相和孔相之间的界面对电解液中锂离子的扩散具有阻隔作用; 计算固相中电子的有效传输系数时, 假定固相中的电子不能在电解液中传输; 在计算有效热导率时, 由于电极的三种组成成分(固体活性物、固体添加物、电解液)均能传导热量, 在不同相界面上必须满足温度和热流的连续<sup>[37]</sup>:

$$\begin{aligned} T_{f,\text{interface}} &= T_{s,\text{interface}}, \\ k_f \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{f,\text{interface}} &= k_s \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{s,\text{interface}}, \end{aligned} \quad (8)$$

其中  $f, s$  分别表示与界面 interface 相邻的属于不同组分相 ( $f, s$ ) 的计算单元,  $k_f, k_s$  分别表示组分相  $f, s$  的热导率, 其与相应相的热扩散率  $D_{0,f}, D_{0,s}$  的关系为  $D_0 = k/\rho c_p$ .

本文采用 D3Q15 格子 Boltzmann 模型分别对上述传输方程进行求解, 其介观演化方程为

$$\begin{aligned} f_\alpha(r + \mathbf{e}_\alpha \delta_t, t + \delta_t) - f_\alpha(r, t) \\ = -\frac{1}{\tau_R} [f_\alpha(r, t) - f_\alpha^{\text{eq}}(r, t)], \end{aligned} \quad (9)$$

式中  $\tau_R$  为各组分的无量纲松弛时间,  $f_\alpha$  为分布函数,  $f_\alpha^{\text{eq}}$  为平衡态分布函数,  $\mathbf{e}_\alpha$  为离散速度矢

量,  $\alpha$  为离散速度方向,  $f_\alpha^{\text{eq}}, \mathbf{e}_\alpha$  的定义及取值见文献<sup>[23, 37]</sup>.

计算中无量纲松弛时间与材料扩散率  $D_0$  及时间步长  $\delta_t$  的关系为

$$\tau_R = \frac{9}{5} \frac{D_0}{c^2 \delta_t} + 0.5, \quad (10)$$

式中  $c$  为伪声速, 在保证无量纲松弛时间  $\tau_R$  处于 (0.5, 2.0) 区间的前提下,  $c$  可以取任意正值, 并且  $c$  的取值越大则边界上相应场量计算越精确, 但需要耗费更多的计算时间<sup>[37,38]</sup>. 相应宏观量  $\varphi$  (温度, 浓度或者电势), 以及扩散通量  $q$  可计算为

$$\begin{aligned} \varphi &= \sum_\alpha f_\alpha, \\ q &= \left( \sum_\alpha \mathbf{e}_\alpha f_\alpha \right) \left( 1 - \frac{1}{2\tau_R} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

宏观量求解出来后, 相应有效物性参数  $D_{\text{eff}}$  可由下式计算得到<sup>[23,37-39]</sup>:

$$D_{\text{eff}} = \frac{L_x \int q dA}{\Delta \varphi A}, \quad (12)$$

式中  $L_x$  为电极厚度,  $A$  为垂直电极厚度方向的截面积.

### 4.2 边界条件

在计算过程中, 沿电极厚度方向的两边界 ( $x = 0$  与  $x = L_x$  平面) 分别给定恒定参数值(定温度/浓度/电势), 采用 Zou-He 的非平衡态反弹边界条件<sup>[37,41]</sup>:

$$f_i(x_B) - f_i^{\text{eq}}(x_B) = -(f_{\bar{i}}(x_B) - f_{\bar{i}}^{\text{eq}}(x_B)), \quad (13)$$

$\bar{i}$  表示  $i$  的相反方向,  $x_B$  为边界节点; 另外四个面 ( $y = 0, y = L_y$  与  $z = 0, z = L_z$  平面) 均采用 Newman 边界条件<sup>[42]</sup> 以保证壁面法向的宏观量梯度为 0.

不同相界面边界条件: 在计算有效热导率时, 为了方便处理相界面处温度和热流连续(方程(8))条件, 假定各组分的热容相等<sup>[37]</sup>:  $\rho c_p = w_i(\rho c_p)_i$ , 即热容取各组分的加权热容, 由于所有相都能导热且热流连续, 故相界面不需要特别处理; 计算电解液(或固相)的有效传输系数时, 由于固相(或液相)不参与传输, 即固/液界面对锂离子的传输具有阻隔作用, 因而固/液界面间采用半步长反弹边界条件<sup>[37,39,43]</sup>.

### 4.3 多孔微结构特征化分析

微结构特征化分析包括连通性分析和比表面积、两点相关函数、微孔尺寸分布、扭曲率等参数的计算. 多孔介质中会出现一些不连通相(死孔或孤岛), 由于其不能传导物质, 因而其对电化学反应以及传输过程均没有贡献. 本文采用 Hoshen-Kopelman 聚类分析算法<sup>[44]</sup>对重构微结构进行连通性分析、辨别不连通相. 比表面积是一个重要的微结构特征参数, 其与电池性能关系密切, 重构微结构比表面积定义为固相与孔相之间界面面积与总体积的比值. 多孔电极中微孔的尺寸分布对于电极的电性能(电极容量等)以及机械性能(电极压力)有重要影响<sup>[45]</sup>.

扭曲率  $\tau$  与多孔电极微结构形态密切相关, 其描述了在孔隙网络内输运路径的扭曲程度<sup>[46]</sup>. 为了研究多孔电极受限空间内的输运过程, 宏观均质模型引入了与扭曲率密切相关的有效物性参数. 因而, 对锂离子电池多孔电极有效物性参数的准确预测是宏观电化学-热耦合模型获取正确模拟结果的基础和前提. 扭曲率与相应有效扩散率、传导率等输运物性的关系可用下式表示:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \frac{\varepsilon}{\tau} = D_0 \varepsilon^\alpha. \quad (14)$$

在宏观均质模型中, 一般采用 Bruggeman 经验公式<sup>[25,26]</sup>, 取系数  $\alpha = 1.5$  来估计多孔电极的有效物性:

$$D_{\text{eff}} = \varepsilon^\alpha D_0 = \varepsilon^{1.5} D_0, \quad (15)$$

相应的扭曲率为

$$\tau = \varepsilon^{1-\alpha} = \varepsilon^{-0.5}, \quad (16)$$

该关系式被广泛使用. 但近年诸多研究<sup>[29-33]</sup>表明该指数(1.5)并不适用所有多孔电极, 而只是对具有特定结构参数的电极有效.

采用上一节介绍的 LBM 求解输运方程并根据方程(12)推导得到有效传输系数后, 根据方程(14)推算扭曲率.

另一种计算扭曲率的方法是采用随机行走模型<sup>[47]</sup>. 该模型定义扭曲率为大量随机行走粒子在无阻碍自由空间(相应相体积分数为 100% 时)的随机行走自扩散系数( $D_{\text{free, self}}$ )与多孔介质错综复杂的弯曲通道内的随机行走自扩散系数( $D_{\infty, \text{self}}$ )之比, 而随机行走自扩散系数可由对  $n$  个随机行走粒子的均方位移来对随机行走步(时间)的极限斜

率进行计算.

$$D_{\text{self}} = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\langle r^2(t) \rangle}{dt}, \quad (17)$$

其中均方位移为

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(x_i(t) - x_i(0))^2 + (y_i(t) - y_i(0))^2 + (z_i(t) - z_i(0))^2]. \quad (18)$$

由于自由空间中随机行走的均方位移对时间的极限斜率为 1.0, 故自由空间中随机行走自扩散系数  $D_{\text{free, self}}$  为 1/6. 因而扭曲率可由下式计算得到:

$$\tau = \left[ \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\langle r^2(t) \rangle}{dt} \right]^{-1}, \quad (19)$$

相应地, 其随机行走各方向扭曲率为

$$\tau_{D\alpha} = \left[ 3 \left\{ \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\langle x_\alpha^2(t) \rangle}{dt} \right\} \right]^{-1}. \quad (20)$$

## 5 结果与讨论

### 5.1 微结构重构及特征化分析结果

实验电极某普通商用 LiCoO<sub>2</sub> 锂离子电池正极, 由 ATL 公司 (Amperex Technology Limited) 制造, 电池比容量为 142—166 mAh/g, 循环寿命大于 800 次. 电池正极由作为活性材料的 LiCoO<sub>2</sub> 颗粒、作为粘接剂的 PVDF、作为导电剂的炭黑、以及工作时充满电解液的孔相组成.

制备电极的原材料粉末由占总质量大约 97.3% 的 LiCoO<sub>2</sub> 活性材料、质量分数约为 1% 用于增加导电性的炭黑以及大约 1.7% 的 PVDF 通过一系列工艺制备而成, 实验测定其电极孔隙率约为 26.13%, 制备电极用的 LiCoO<sub>2</sub> 活性材料的密度约为 5.2 g/cm<sup>3</sup>, PVDF 密度约为 1.78 g/cm<sup>3</sup>, 炭黑密度为 2.26 g/cm<sup>3</sup>, 据此计算得出 LiCoO<sub>2</sub> 活性材料的体积分率约为 68.97%, 固体添加剂 ((PVDF+C) 体积分率约为 4.9%. 对该实验电极采用 FIB/SEM 成像得到的二维高分辨率切片图如图 1(a), 进一步图像处理得到的数字化图像如图 1(b) 所示, 对数字化图像统计平均得到图 2 所示的两点相关函数. 对制备电极用的 LiCoO<sub>2</sub> 粉末采用激光粒径分析仪分析得到图 3 所示的颗粒粒径分布曲线. 可以发现, 构成 LiCoO<sub>2</sub> 活性材料的颗粒粒径分布范围约为 1—55  $\mu\text{m}$ , 其中大尺寸颗粒占据的体积分数大, 而小尺寸颗粒出现频率高.

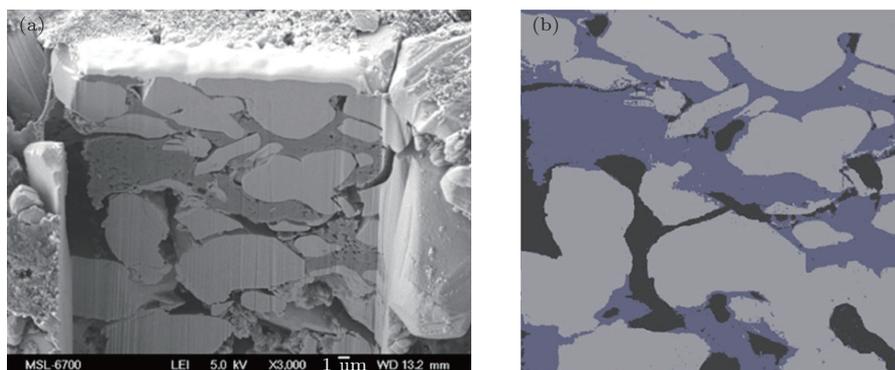


图1 某LiCoO<sub>2</sub>正极FIB/SEM图片 (a) FIB抛光的LiCoO<sub>2</sub>正极切片SEM图; (b) 经图像处理后的数字化图像, 黑色为孔/电解液, 浅色为LiCoO<sub>2</sub>, 深色为添加物

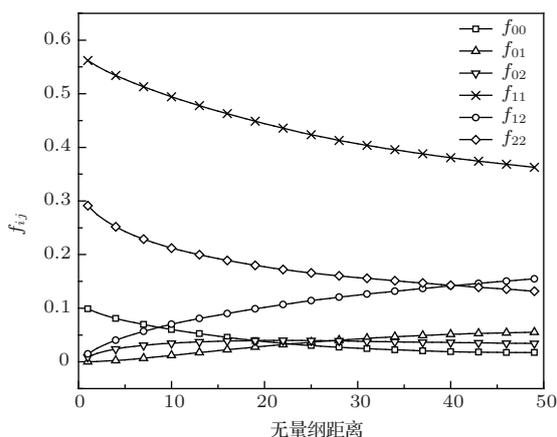


图2 参考系各相两点相关函数

重构电极物理尺寸为  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ , 且假定该多孔微结构各项同性. 图3所示活性材料粉末颗粒粒径分布曲线中, 活性物颗粒粒径分布范围为  $1\text{--}55\ \mu\text{m}$ , 故选取重构特征尺寸为  $200\ \text{nm}$  (每个空间离散单元尺寸为  $200\ \text{nm} \times 200\ \text{nm} \times 200\ \text{nm}$ ), 即重构区域离散为  $200 \times 200 \times 200 = 8000000$  个单元. 重构中采用图1所示的FIB/SEM图像提取的两点相关函数(图2)作为系统能量函数定义中的参照系特征函数. 在各向同性假设下, 特征函数只与矢量  $\mathbf{u}$  的模有关,  $\mathbf{u}$  因此退化为一个代表相应点之间的距离  $u$ . 并且由于  $f_{ij}(u)$  满足(2)式, 因此由(3)式定义的该模拟退火重建算法中的系统能量函数简化为

$$E = \sum_u [(f_{00}(u) - f_{00}^0(u))^2 + (f_{11}(u) - f_{11}^0(u))^2 + (f_{22}(u) - f_{22}^0(u))^2 + 2(f_{12}(u) - f_{12}^0(u))^2 + 2(f_{01}(u) - f_{01}^0(u))^2 + 2(f_{02}(u) - f_{02}^0(u))^2], \quad (21)$$

其中  $f_{ij}(u)$  是目标重构系统的特征函数, 即重建微

结构的相应两点相关函数,  $f_{ij}^0(u)$  是参考系的相应两点相关函数, 亦即图1提取的两点相关函数(图2). 结合前文通过对电极及相应材料实验分析获得的统计信息采用第3节介绍的模拟退火方法进行三维微结构重构, 得到了明确区分活性材料、固体添加物以及孔相且各组分相体积分、两点相关函数、孔隙率、固体活性物颗粒粒径分布等重要统计信息与真实电极微结构相一致的三维多孔电极.

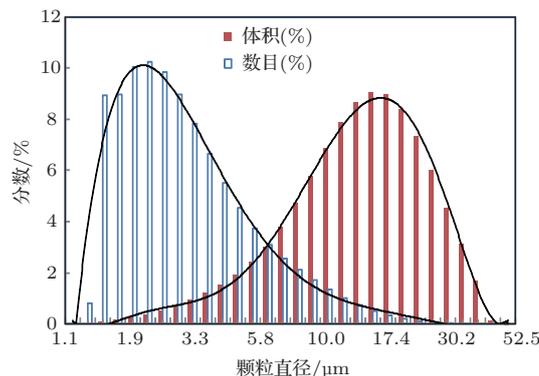


图3 原材料粉末中LiCoO<sub>2</sub>颗粒粒径分布曲线

图4所示为采用上述模拟退火法对该LiCoO<sub>2</sub>电极数值重构的三维微结构图像. 可以发现重构微结构中孔隙(电解液)、LiCoO<sub>2</sub>活性物颗粒、固体添加物(粘接剂, 导电碳等)区分明显, 固体添加物主要分布在固体活性材料与孔隙界面间. 在重构过程中由于允许颗粒间的重叠, 可以发现重构电极微结构中固体活性物颗粒形状各异, 而不只是球形. 由于重构节点尺寸足够小( $200\ \text{nm}$ ), 因而重建微结构可以解析出实际电极中存在的大量亚微米尺寸级孔隙, 在实验方法重构中, 这部分孔隙尺寸非常微小, 受限于实验仪器分辨率很难被捕捉到. 由于重构过程中采用了实际电极制备粉末中活性物实验获取的颗粒粒径分布曲线作为限制条件, 可以看出

重构微结构中活性物颗粒大小并非目前大多文献中的均匀分布, 而呈现出典型的非均匀分布, 大小不一, 这与实际情况更为接近. 对重构微结构的连通性分析结果表明, 连通的孔相和固相分别占各自总量的95.47%和97.64%, 可见该方法重构微结构的连通性非常好.

图5所示为重构微结构中孔径尺寸分布情况. 重构电极的孔隙尺寸分布在200 nm (最小重构单元的尺寸) 到7  $\mu\text{m}$  区间, 其中大多数孔隙直径集中在600 nm—5  $\mu\text{m}$  之间. 对重构微结构孔相和固相的比表面积进行计算得到孔相和固相(活性物+固体添加物)的比表面积为728834.5  $\text{m}^{-1}$ .

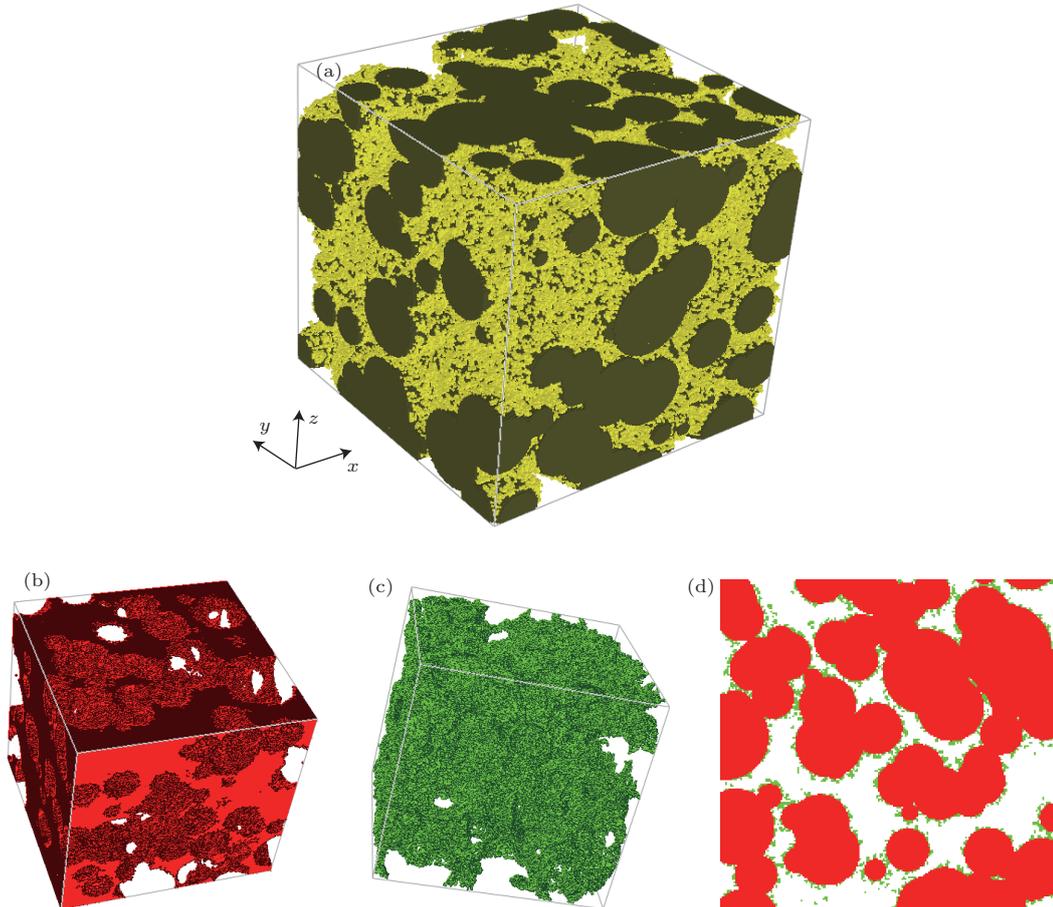


图4 (网刊彩色) 模拟退火法重构的  $200 \times 200 \times 200$  ( $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ ) 多孔电极三维微结构图像 (a) 三维图像, 深色区域为  $\text{LiCoO}_2$  活性材料, 浅色为固体添加物, 透明部分为孔隙(电解液相); (b) 孔隙形貌; (c) 固体添加物空间分布; (d) 二维切片上组分相空间分布及形态

## 5.2 重构微结构内扩散过程LBM模拟及有效物性计算结果

对图4所示由模拟退火法重建的  $\text{LiCoO}_2$  电池正极三维微结构采用第4节介绍的LBM分别对多相复合非均相热扩散过程、锂离子在电解液(孔相)中的扩散过程以及电子在固相内的扩散过程进行了模拟, 并分别对有效热导率, 电解液和固相的有效传输系数进行了计算.

计算采用一台 Dell Precision T7500 图形工作站(双CPU, 12核心24线程), 并采用 OpenMP 进行并行编程. 计算时:  $x = 0$  平面上,  $\varphi = 1$  (无量纲),  $x = 200$  平面上,  $\varphi = 0$ ; 电解液为

$\text{LiPF}_6$ , 其热导率为  $0.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 锂离子扩散率为  $D_{0,\text{Li}} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $\text{LiCoO}_2$  活性材料热导率为  $1.58 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ; 固体添加物热导率取为  $0.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  (PVDF:  $0.22 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 导电碳为  $1.04 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ). 固相((PVDF+C)取电子电导率为  $\sigma_{0,e} = 20 \text{ S}/\text{m}$ .

图6所示为达到稳态后复合电极内温度场分布, 可以发现电极温度沿  $x$  方向非均匀降低, 低热导率的电解液区域温度降低幅度明显高于活性材料区域及固体添加物区域. 在获取重构微结构区域内各点温度分布并已知各点物性的情况下, 其有效热导率由(12)式计算, 结果为  $1.212 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . 图7为达到稳态后电解液中锂离子浓度分布,

图8所示为达到稳态后复合电极固相中电子电势分布. 电解液有效传输系数  $D_{\text{eff,Li}} = 0.075D_{0,\text{Li}} = \varepsilon_0^{\alpha_1} D_{0,\text{Li}} = 0.2613^{1.93} D_{0,\text{Li}} = 0.75 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ , 固相有效传输系数  $\sigma_{\text{eff}} = 0.470\sigma_{0,\text{e}} = \varepsilon_i^{\alpha_1} \sigma_{0,\text{e}} = 0.7387^{2.493} \sigma_{0,\text{e}} = 9.40 \text{ S/m}$ . 其计算达到稳态时, 垂直于扩散方向横截面 ( $yz$  平面) 上电解液中锂离子平均浓度 (或固相中电子电势) 与横截面距  $x = 0$  截面的距离的相互关系见图9. 图9中对截面平均浓度的定义有以下两种方式: ① 截面平均浓度/电势只计及电解液相 (或固相对于电子势计算); ② 截面平均浓度/电势考虑该截面上所有节点 (包含了传导相和非传导相). 由图9可见, ① 定义的截面平均浓度为一直光滑曲线, 而②的定义则能包含更多相应截面上不同相的分布情况. 如图7—9所示, 与温度分布类似, 稳态时, 电解液内锂离子浓度、固相内电子电势沿着  $x$  方向非均匀降低且不同区域分布极不均匀, 说明电极微结构形态对其内部负荷 (电解液内锂离子以及固相内电子) 的输运行为具有重要影响.

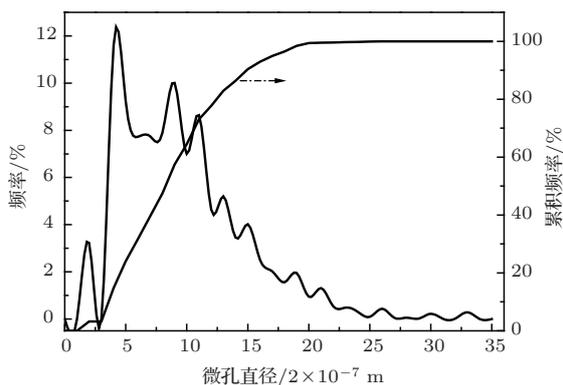


图5 亚微米孔尺寸分布

基于LBM计算得到固相电子电势场和电解液中锂离子浓度场推算得出固相和电解液相的有效传输系数后, 根据方程(14)表示的有效传输系数与相应相体积分数及扭曲率的关系, 计算得到固相扭曲率为1.57, Bruggeman指数为2.493; 孔相 (电解液) 的扭曲率为3.484, 相应Bruggeman指数为1.93. 虽然, 上述电解液相 (孔相) 和固体相的扭曲率分别经由锂离子扩散和电子负荷传输过程的格子 Boltzmann 模型导出, 其同样适用其他类型的传输过程, 例如, 电解液相 (孔相) 的扭曲率可用于计算电解液相锂离子负荷传输的有效电导率, 固相扭曲率可用于计算固相中锂的有效扩散系数.

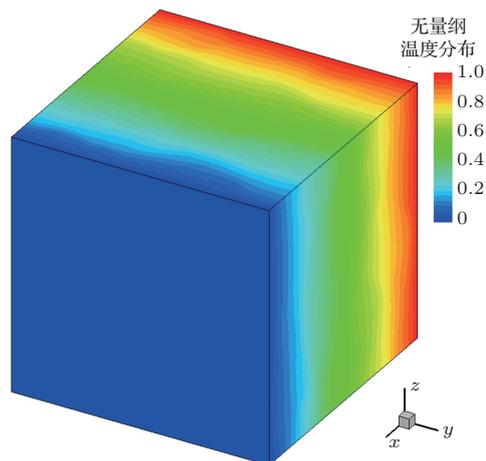


图6 (网刊彩色) 稳态时复合电极内温度场 (无量纲) 分布

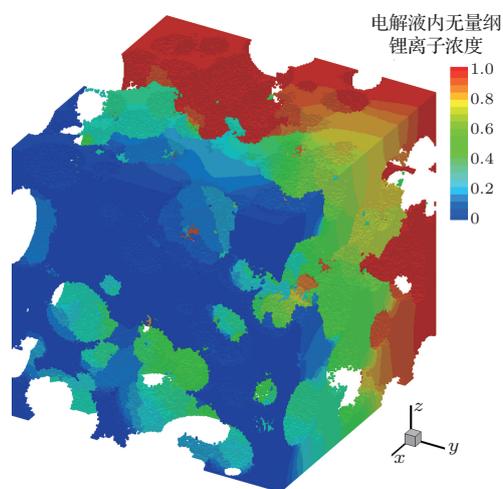


图7 (网刊彩色) 稳态时电解液内锂离子浓度 (无量纲) 分布

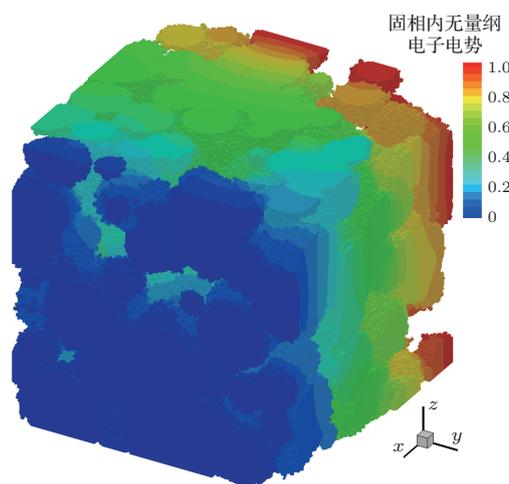


图8 (网刊彩色) 稳态时电极内固相电子电势 (无量纲) 分布

### 5.3 与经验公式及随机行走模型计算的有效物性参数的对比

为验证计算结果, 将由LBM预测的电极有效热导率与EMT模型计算结果进行了对比; 将由

LBM 预测的孔相(或固相)的有效传输系数、扭曲率分别与采用 Bruggeman 经验公式和随机行走模拟计算的相应结果进行了对比.

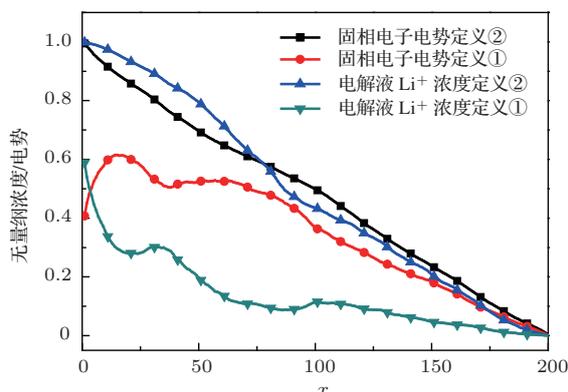


图9 稳态时  $x$  方向截面平均锂离子浓度/电子电势随  $x = 0$  平面距离的变化

对于由三种不同组分相构成的非均相多孔介质, 本文采用 Jiang 等<sup>[34]</sup> 提出的三组元 EMT 经验公式对重建电极有效热导率进行估算. Jiang 等<sup>[34]</sup> 发现, 当弹性调节系数取  $f = 4.5$  时, EMT 预测结果比较准确. 本文取  $f = 4.5$ ,  $\epsilon_i$  和  $k_i$  均取  $\text{LiCoO}_2$  正极各组分相应参数, 采用 EMT 模型预测的有效热导率为  $1.230 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , 与格子 Boltzmann 模型预测结果相差 1.46%. 当弹性调节系数  $f$  固定不变时, 该经验公式预测结果只与多孔电极各组成成分的体积分数有关, 由此也说明多孔复合电极的有效热导率与电极各组分体积分数关系密切, 亦即电极有效热导率主要由电极各组分体积分数及组分的热导率决定.

图 10 所示为选取 1000 个随机行走粒子在孔相中随机行走 3000000 个无量纲时间步后的均方位移相对无量纲时间的变化曲线, 当行走时间趋于无穷大时 ( $t \rightarrow 3000000$  无量纲时间步), 在孔相中行走的众多随机行走粒子的均方位移相对时间的极限斜率约为 0.2614, 由 (19) 式计算得到相应扭曲率为 3.826. 由于重构多孔电极为各向同性, 故  $x, y, z$  方向均方位移相对时间的斜率非常接近, 亦即  $x, y, z$  方向的扭曲率相等, 在孔相中行走时, 由各方向均方位移相对时间的变化曲线可得其极限斜率为 0.0871, 根据 (20) 式各方向的扭曲率也等于 3.826. 相应地, 由随机行走计算得到的固相扭曲率及方向扭曲率为 1.85.

表 1 为 LBM、随机行走以及 Bruggemann 经验公式预测的孔相(电解液相)和固相的扭曲率. 对于体积分数较大的固相(活性材料+固体添加物

$=73.87\%$ ), LBM 与随机行走方法的预测值 (1.57, 1.85) 的相对偏差约为 15%, 而采用 Bruggemann 经验公式预测的数值为 1.163, 与 LBM 的相对偏差为 26%, 与随机行走方法的偏差约为 37%; 而对于体积分较小的孔相 (0.2613), LBM 与随机行走方法的预测值之间的相对偏差为 9% (3.484, 3.826), 而采用 Bruggemann 经验公式预测的数值为 1.96, 约为 LBM 预测值的 56.3%, 随机行走方法预测值的 51.2%, 由后两种方法预测的扭曲率数值约为由 Bruggemann 经验公式预测值的两倍左右, 且相应 Bruggemann 系数明显偏离经验指数 ( $\alpha = 1.5$ ), 这与文献<sup>[26—29,43]</sup> 得到的结论相一致. 这是因为 Bruggemann 经验指数 ( $\alpha_1 = 1.5$ ) 是在假定多孔电极由一系列连续的传导相(电解液)与大小均匀且整齐排列的球形颗粒构成的前提下得到的, 该假设认为多孔电极有效传输系数只与相应相体积分有关, 而与具体的电极结构无关. 实际上, 有效传输系数及扭曲率并不仅仅是材料本身物性和孔隙率的函数, 其与多孔电极具体的微结构形貌密切相关, 这也说明只用孔隙率及组分体积分并不能真实准确地描述多孔电极的特征结构.

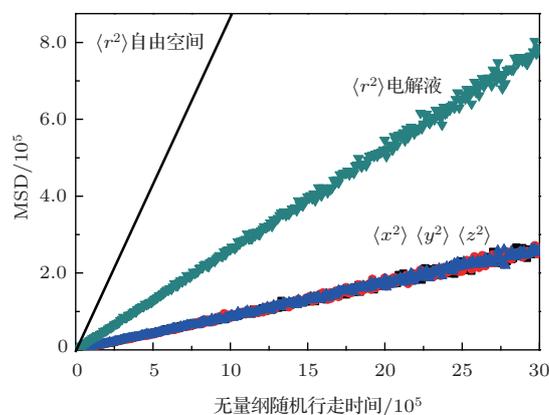


图 10 1000 随机行走粒子的均方位移随随机行走时间步的变化

表 1 三种方法计算的微结构扭曲率

	LBM	随机行走	Bruggemann 近似 ( $\alpha = 1.5$ )
$\tau_{\text{pore}}$	3.484	3.826	1.960
$\tau_{\text{solid}}$	1.570	1.850	1.163

因而, 无论是体积分较大的固相还是体积分较小的电解液相, Bruggemann 关系式均难以准确计算出多孔电极的扭曲率, 对于体积分较小的孔相, 偏差的幅度更大.

## 6 结 论

本文通过实验分析LiCoO<sub>2</sub> 电池正极微结构获取电极孔隙率, 并根据制备LiCoO<sub>2</sub> 电池正极的混合物粉末组分质量比以及组分的密度计算得到了各组分的体积分数, 对LiCoO<sub>2</sub> 活性材料的实验分析获得了LiCoO<sub>2</sub> 颗粒的粒径分布曲线, 结合LiCoO<sub>2</sub> 电池正极样本切片的二维FIB/SEM成像进行图像处理提取的相关函数, 采用基于特征尺度为纳米量级的模拟退火法对LiCoO<sub>2</sub> 电池正极的三维微结构数值重建, 得到了明确区分活性材料、固体添加物以及孔相(电解液)的微结构. 特征化分析得到了重构微结构的连通性、比表面积、两点相关函数、孔径分布等特征信息, 并且采用D3Q15 格子 Boltzmann 模型计算了该重构电极的有效热导率、电解液(或固相)的有效传输系数, 继而推导得到了多孔电极各组成相的扭曲率. 并将LBM预测的有效物性参数及扭曲率与采用随机行走模拟或EMT, Bruggemann 经验公式预测结果进行对比分析. 得到如下结论:

1) 多孔电极介观微结构形态对于电极内部输运过程具有重要影响, 基于实际电极微结构细节信息的介观LBM对多孔电极有效物性参数的预测更为准确可靠;

2) 多孔复合电极的有效热导率主要由电极各组分体积分数及组分的热导率决定, 若经验系数选取适当, EMT 经验公式能较准确地预测其数值;

3) 孔相(或固相)的有效传输系数及扭曲率并不只是材料本身物性和孔隙率的函数, 其与多孔电极微结构形貌密切相关, 这也说明只用孔隙率或组分体积分数并不能真实准确地描述多孔电极的特征结构, 因而, Bruggemann 经验公式难以准确地计算出多孔电极孔相(或固相)的扭曲率, 基于 Bruggemann 经验公式的宏观模型模拟结果可能会产生较大的误差.

## 参考文献

- [1] Xin X G, Shen J Q, Shi S Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 128202
- [2] Huang Z W, Hu S J, Hou X H, Zhao L Z, Ru Q, Li W S, Zhang Z W 2010 *Chin. Phys. B* **19** 117101
- [3] Chen X C, Song Q, Lü H 2011 *Marine Electr. Electron. Engineer.* **3** 1 (in Chinese)[陈新传, 宋强, 吕昊 2011 船电技术 **3** 1]
- [4] Lopez H [http://enviasystems.com/announcement/\(2012-02-27\)](http://enviasystems.com/announcement/(2012-02-27))
- [5] Chen Y C, Xie K, Pan Y, Zheng C M, Wang H L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 028201
- [6] Wang C W, Sastry A M 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** A1035
- [7] Du W B, Gupta A, Zhang X C, Sastry A M, Wei S Y 2010 *Int. J. Heat Mass Transfer* **53** 3552
- [8] Gupta A, Seo J H, Zhang X C, Du W B, Sastry A M, Wei S Y 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A487
- [9] Spanne P, Thovert J F, Jacquin C J 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2001
- [10] Yoshizawa N, Tanaike O, Hatori H 2006 *Carbon* **44** 2558
- [11] Groeber M A, Haley B K, Uchic M D 2006 *Mater. Charact.* **57** 259
- [12] Shearing P R, Golbert J, Chater R 2009 *J. Chem. Eng. Sci.* **64** 3928
- [13] Xu B, Wang S L, Li L Q, Li S J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 090201 (in Chinese)[徐波, 王树林, 李来强, 李生娟 2012 物理学报 **61** 090201]
- [14] Li J, Yang C Z, Zhang X G, Zhang J, Xia B J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6573 (in Chinese)[李佳, 杨传铮, 张熙贵, 张建, 夏保佳 2009 物理学报 **58** 6573]
- [15] Qin P, Lou Y W, Yang C Z, Xia B J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1325 (in Chinese)[钦佩, 娄豫皖, 杨传铮, 夏保佳 2006 物理学报 **55** 1325]
- [16] Quiblier J 1984 *J. Colloid Interface Sci.* **98** 84
- [17] Yeong C L Y, Torquato S 1998 *Phys. Rev. E* **57** 495
- [18] Kim S H, Pitsch H. 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** B673
- [19] Čapek P, Hejtmánek V, Brabec L, Zikánová A, Kočířík M 2008 *Transport in Porous Media* **76** 179
- [20] Wu W, Jiang F M 2013 *Mater. Charact.* **80** 62
- [21] Bakke S, Øren P E 1997 *J. SPE* **2** 136
- [22] Stephenson D E, Walker B C, Skelton C B, Gorzkowski E P, Rowenhorst D J, Wheeler D R 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A781
- [23] Wu W, Jiang F M, Chen Z, Wang Y, Zhao F G, Zeng Y Q 2013 *J. Inorg. Mater.* **28** 1243 (in Chinese)[吴伟, 蒋方明, 陈治, 汪颖, 赵丰刚, 曾毓群 2013 无机材料学报 **28** 1243]
- [24] Zhang T 2009 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [张挺 2009 博士学位论文(合肥: 中国科学技术大学)]
- [25] Carson J K S, Lovatt J, Tanner D J, Cleland A C 2006 *J. Food. Eng.* **75** 297
- [26] Wang J F, Carson J K, North M F, Cleland A C 2006 *Int. J. Heat Mass Transfer* **49** 3075
- [27] Doyle M, Newman J, Fuller T F 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 1526
- [28] Das P K, Li X G, Liu Z S 2010 *Appl. Energy* **87** 2785
- [29] Doyle M, Newman J, Gozdz A S, Schmutz C N, Tarascon J M 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 1890
- [30] Fuller T F, Doyle M, Newman J 1994 *J. Electrochem. Soc.* **4** 1
- [31] Fan D, White R E 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 17
- [32] Patel K K, Paulser K M, Desilvestro J 2003 *J. Power Sources* **122** 144

- [33] Thovert J F, Wary F, Adler P M 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 3872
- [34] Jiang F M, Sousa A C M 2006 *Heat Mass Transfer* **43** 479
- [35] Shoshany Y, Prialnik D, Podolak M 2002 *Icarus* **157** 219
- [36] Barta S, Dieska P 2002 *Kovove Mater.* **40** 99
- [37] Wang M, Wang K, Pan N, Chen S 2007 *Phys. Rev. E* **75** 036702
- [38] Xuan Y M, Zhao K, Li Q 2010 *Heat Mass Transfer* **46** 1039
- [39] Joshi A S, Grew K N, Izzo J R, Peracchio A A, Chiu S W K 2010 *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **7** 011006
- [40] Torquato S 2002 *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties* (New York: Springer) p23
- [41] Zou Q, He X 1997 *Phys. Fluids* **9** 1591
- [42] Wang J K, Wang M, Li Z X 2007 *Int. J. Thermal Sci.* **46** 228
- [43] Ziegler D 1993 *J. Stat. Phys.* **71** 1171
- [44] Hoshen J, Kopelman R 1976 *Phys. Rev. B* **14** 3438
- [45] Kiyohara K, Sugino T, Asaka K 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 144705
- [46] Thorat V, Stephenson D E, Zacharias N A, Zaghbi K, Harb J N, Wheeler D R 2009 *J. Power Sources* **188** 592
- [47] Promentilla M A B, Sugiyama T, Hitomi T, Takeda N 2009 *Cement Concrete Res.* **39** 548

# Simulated annealing reconstruction of LiCoO<sub>2</sub> cathode microstructure and prediction of its effective transport properties\*

Wu Wei<sup>1)2)</sup> Jiang Fang-Ming<sup>1)†</sup> Zeng Jian-Bang<sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory of Renewable Energy of Chinese Academy of Sciences, Laboratory of Advanced Energy Systems, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

( Received 5 September 2013; revised manuscript received 15 November 2013 )

## Abstract

Reconstruction and characterization of the porous composite electrode via experimental and numerical approaches is one of the most important ingredients of mesoscopic modeling. It is also the basis and prerequisite for bottom-to-up design and optimization of electrode microstructure. In the present work, a simulated annealing approach is employed to reconstruct the LiCoO<sub>2</sub> cathode of a commercial Li-ion battery. Important statistical characteristic parameters of the real LiCoO<sub>2</sub> cathode, such as porosity or component volume fraction, the real size distribution curve of LiCoO<sub>2</sub> particles, which are taken from experimental data or extracted from the source materials used to fabricate the cathode, are used to regulate the reconstruction process. The reconstructed electrode evidently distinguishes the three individual phases: LiCoO<sub>2</sub> as active material, pores or electrolyte, and additives. An extensive characterization is subsequently performed, which calculates some important structural and transport properties, including the geometrical connectivity of an individual phase, the specific surface area, etc. Particularly, a self-developed D3Q15 LB (lattice Boltzmann) model is utilized to calculate the effective thermal (or electric) conductivity and the effective species diffusivity in electrolyte (or solid) phase, and the tortuosity of an individual phase. The LB model predictions indicate that the effective transport coefficients are closely related to the micro-morphology in electrodes and the tortuosity values assessed by LBM are more reliable than those predicted by random walk simulation or the Bruggeman equation.

**Keywords:** effective physical parameters, mesoscopic modeling to lithium-ion battery, simulated annealing approach, lattice Boltzmann method

**PACS:** 82.47.Aa, 82.20.Wt, 47.56.+r, 02.50.-r

**DOI:** 10.7498/aps.63.048202

---

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51206171) and the “100 Talents” Plan of Chinese Academy of Sciences (Grant No. FJ).

† Corresponding author. E-mail: [fm\\_jiang2000@yahoo.com](mailto:fm_jiang2000@yahoo.com)