

这种材料加热反而缩小 可助力锂电池“返老还童”?

你是否好奇,铁轨为什么存在很多缝隙,而不是完整的一根?夏天走在沥青路上为什么会有软绵绵的感觉?压瘪的乒乓球为什么在热水中浸泡就可以恢复原样?其实,这些现象都与“热胀冷缩”原理有关,当温度升高时,分子的热运动加剧,分子间的平均距离增大,导致物体膨胀;反之,物体则收缩。

但是,生活中却存在一些“叛逆”的物质,它们在高温条件下体积会收缩,或者在低温条件下体积反而增大。然而,就是这种看似“叛逆”的特性,却可以使锂电池“返老还童”。

>>> 富锂锰基正极材料,容量高却不持久

传统锂离子电池的正极依靠过渡金属(镍、钴、锰等)的氧化还原反应储存电荷,例如磷酸铁锂电池的正极(磷酸铁锂)通过二价铁和三价铁的转化和锂离子的脱嵌和嵌入实现电能的储存和释放。而富锂锰基正极(LRM)尽管也是由锂、过渡金属、氧组成,但是原理却与磷酸铁锂正极不同。

富锂锰基正极的储能依靠过渡金属氧化还原和阴离子(氧)氧化还原双重贡献,因此具有比普通锂正极材料更高的容量。富锂锰基正极的容量可达300毫安时/克,大概是磷酸铁锂正极容量的1.7倍,是下一代高能量密度锂电正极的重要候选之一。

尽管富锂锰基材料通过阴

离子氧化还原突破了传统正极材料的容量极限,但其复杂的多相反应机制(阴/阳离子氧化还原、过渡金属迁移、表面重构等)也带来了对其寿命的挑战。在反复充放电过程中,富锂锰基材料的内部结构会从有序变为无序,导致储存的能量无法完全释放,缩短了使用寿命,放电电压也随之下降。

>>> 负热膨胀,使富锂锰基材料“性能依旧”

近日,中国科学家在研究过程中发现富锂锰基材料具有受热收缩的特性,并且有助于电池性能的恢复,相关成果发表在《自然》期刊。

研究人员对六种具有不同结构的正极材料进行了系统性的研究,发现所有的材料在电化学循环前,都表现出正热膨胀

(即随着温度的升高,晶格参数变大,晶格膨胀)。而对其进行电化学循环后,具有阳离子氧化还原中心的材料(磷酸铁锂等)在整个温度范围内仍然表现出正热膨胀,而具有阴离子氧化还原中心的材料(锂钨氧化物等)则在特定温度范围内表现出负热膨胀。

富锂锰基材料在电化学激活前后的晶格参数(晶体物质的基本结构参数)随温度变化。电化学激活前,材料的晶格参数随温度升高而变大,即材料发生正热膨胀;电化学激活后,材料的晶格参数随温度升高先变大后变小,即材料先发生正热膨胀,随后发生负热膨胀。

>>> 这种负热膨胀是如何产生的呢?

在富锂材料正极的充电过程中,一部分能量通过可逆的氧化还原反应储存,而另一部分能量则导致材料结构的无序化,这部分能量是不可逆的,造成电极材料的电压和能量效率的下降。

对于阴离子氧化活性中心的富锂电极材料,温度达到一定范围时,材料内部结构在热能的影响下,发生高能态的无序结构向低能态的有序结构转化,并且伴随着晶格的收缩,表现出受热负膨胀的特性。

那么,实现材料无序结构转变为有序结构,是不是就可以解决富锂锰基材料中结构变化导致的电压降和能量效率下降的问题呢?

答案是肯定的。研究者通过调控富锂材料在反应中的脱

锂量(控制氧-氧化还原活性),实现了其从正热膨胀到零热膨胀再到负热膨胀的连续调控,并且制备出热膨胀系数接近于零的新型材料,为耐热应力器件的设计提供了新思路。

另一方面,研究者提出了利用电化学驱动力,实现亚稳态材料的动态调控。为了验证电池的电压恢复过程,研究人员将富锂锰基正极材料组成的电池在2伏至4.6伏电压范围内进行四个周期的循环,电压衰减约38.7毫伏。而将该电池的截止电压降低至4伏时,放电电压提升约38.1毫伏,具有接近100%的电压恢复能力。该电化学修复富锂锰基正极的过程与热力学中加热使材料结构变化的过程类似,均实现了材料结构的恢复。

>>> 生活中的一些“反膨胀”材料

基于以上对“热胀冷缩”原理的认识,你是否又会产生新的疑惑,冬天的水管为什么容易冻裂?

按常理推论的话,水应该是遇冷体积收缩才对。其实,水是一种比较特殊的物质,液态水在4℃以上时,遵循“热胀冷缩”的规律。但是当温度在0℃至4℃,会出现反常,温度降低时体积反而会膨胀,这是因为冰的晶体结构比液态水疏松,水变成冰时,体积会膨胀,这一特性也解释了为什么自然界中冰常常浮于水面之上。

热缩管是我们日常生活中进行电线修复或者机械部件防护的常用材料,也有类似于“反膨胀”的特性。热缩管在常温时具有较大的孔径,但是受热

的时候会紧紧地包裹在被保护物体的表面。热缩管受热收缩的现象与高分子材料的特性有关,热缩管材料的交联结构具有记忆效应,在制备过程中通过高温和外力作用使其临时扩张并快速冷却。当热缩管再次受热时(如用热风枪加热),材料从“临时扩张状态”恢复到原始尺寸,从而紧密包裹住被覆物体。

生活中总是会存在一些与我们认知相反的现象,殊不知有时候恰巧是这些“不合理”的现象,为我们开辟了新思路,从而打开了新领域的大门,不仅推动了科技的进步,也方便了我们的生活。我们期待更多“黑科技”材料问世,让科技更好地服务于人类。

出品:科普中国 作者:一言科普团队 监制:中国科普博览

遗失声明:吴俊莹于2025年6月13日不慎遗失身份证件,证号:440823200708273***,现声明作废。

遗失声明:孔繁坚于2025年6月13日不慎遗失身份证件,证号:440602199310152412,现声明作废。

遗失声明:丘玉洁于2025年6月15日不慎遗失身份证件,证号:44022120000813****,现声明作废。

遗失声明:曾创涛于2025年6月14日不慎遗失身份证件,证号:44058219991116****,现声明作废。

遗失声明:祝昌华于2025年6月14日不慎遗失身份证,证号:362532197206180734,现声明作废。

遗失声明:黄凯文于2025年6月14日不慎遗失身份证件,证号:441625200411105018,现声明作废。

遗失声明:刘柳倩于2025年6月14日不慎遗失身份证件,证号:360424199807214065,现声明作废。

遗失声明:朱益宗于2025年5月1日不慎遗失身份证,证号:362526200112121714,现声明作废。

遗失声明:王涵于2025年6月16日不慎遗失身份证件,证号:360322200010254518,现声明作废。

遗失声明:曾泽龙于2025年1月1日不慎遗失身份证件,证号:360123200002120937,现声明作废。

遗失声明:王高玉于2025年6月17日不慎遗失身份证件,证号:422823198909123665,现声明作废。

遗失声明:李绍祥于2025年6月17日不慎遗失身份证件,证号:422825196211121450,现声明作废。

遗失声明:吴秋萍于2025年6月7日不慎遗失身份证,证号:44522420000125****,现声明作废。

遗失声明:肖祥涛于2025年6月8日不慎遗失身份证件,证号:430581199510307296,现声明作废。

黎家杰于2025年6月13日不慎遗失身份证,证号:441322200610245552,本人已申领新证,原证已失效,特此声明。

张永洪于2025年6月16日不慎遗失身份证,证号:440921199707095714,本人已申领新证,原证已失效,特此声明。

陈淑婷于2025年6月遗失身份证,证号:44058220000*****,自见报之日起不承担被人冒用而引发的一切法律责任,特此声明。

陈梓标遗失身份证,证号:445281200605091219,声明作废。

陈梓渝身份证遗失,证号:440306200110262320,自见报之日起不承担被人冒用而引发的一切法律责任,特此声明。

范云华身份证遗失,证号:43090319811203071X,自见报之日起不承担被人冒用而引发的一切法律责任,特此声明。

陈超身份证遗失,证号:362301199510295011,自见报之日起不承担被人冒用而引发的一切法律责任,特此声明。

梁嘉甄身份证遗失,证号:440681198710291025,自见报之日起不承担被人冒用而引发的一切法律责任,特此声明。

叶媛媛身份证遗失,证号:440801199606232328,自见报之日起不承担被人冒用而引发的一切法律责任,特此声明。

广东潇潇网络科技有限公司遗失营业执照副本,统一社会信用代码:91440101MA59A662XJ,编号:440101000376344,声明作废。

英属维京群岛杉纳贸易有限公司广州代表处一般代表DEVANI MANOJ LEELARAM代表证丢失,特此声明。

卢金凤不慎将广州怡信物业管理有限公司开具的东濠新村F5-405房收费收据丢失,收据号:DDYJ20221700001,金额2000元(装修押

金),开票日期:2022年5月17日,特此声明。

卫晨琛不慎遗失医师资格证书原件一本,编码:201544141342529199109162013,声明作废。

珠海市夏湾晓红老头小吃店遗失个体工商户营业执照正本,注册号:440405600183303,声明作废。

广东无忧律师事务所的卢昌伟律师遗失律师执业证,执业证号:14401202310590754,执业证书流水号:12199074,现声明作废。

广东中熙(大鹏)律师事务所的张彩媚律师遗失律师执业证,执业证号:14403201611351175,执业证书流水号:11478550,现声明作废。

广州市华博市政工程设计有限公司遗失中国建设银行股份有限公司广州从化支行基本户开户许可证1份,核准号J5810187902901,声明作废。

阮玉珊不慎遗失医师资格证原件一本,编码:201044142440229198406220022,发证日期为2010年12月15日,声明作废。

顾瑞民,李宝玲不慎将广州怡信物业管理有限公司开具的东濠新村三期F5-2907房收费收据丢失,收据号:DDYJ2023100008,金额2000元(装修押金),开票日期:2024年8月31日,特此声明。

顾瑞民,李宝玲不慎将广州怡信物业管理有限公司开具的东濠新村三期F5-2901房收费收据丢失,收据号:DDYJ2023100007,金额2000元(装修押金),开票日期:2024年8月31日,特此声明。

深圳雅量天星科技有限公司(统一社会信用代码:91440300MADG5T490X)遗失公章一枚,现声明作废。

麦伟红遗失海南省农业农村厅2024年11月26日核发的远洋渔业职务证书助理船副,编号:4408231976050996X9,现声明作废。

白俄罗斯祖母奶罐股份公司广州代表处一般代表证丢失,特此声明。

库迪咖啡(深圳)有限公司佛山第一分公司(统一社会信用代码91440604MAC43NLN37)遗失公章一枚,声明作废。

珠海市博益贸易有限公司(统一社会信用代码91440400MA4UJ6QU26)遗失公章一枚,声明作废。

陆云聪遗失普通高等学校(广东行政职业学院)毕业证书,电子注册号:13542317004,特此声明。

肇庆市澳海文化传媒有限公司遗失公章(编号:4412025104295)一枚,现声明作废。

注销公告:广东颐和假期国际旅行社有限公司越秀东兴南路营业部,统一社会信用代码91440106MABNCCCR678,该门店已向总部申请注销手续,在此经营期间,门店所产生的所有债权债务,以及第三方民事纠纷等,均由门店本人承担。特此公告。

注销公告:广东颐和假期国际旅行社有限公司珠海香洲营业部,统一社会信用代码:91440402MA550L1A6J,该门店已向总部申请注销手续,在此经营期间,门店所产生的所有债权债务,以及第三方民事纠纷等,均由门店本人承担。特此公告。

项目章公告:我司2023—2025年广州市天河区市政消火栓补建工程施工项目,本工程项目经理为伍伟熙。现因工作需要启用“广州市第一市政工程有限公司2023—2025年广州市天河区市政消火栓补建工程施工项目部”印章,此印章已在广州市广州公证处公证,为我司本项目的唯一有效印章。此印章仅用于本项目工程竣工资料,与建设、监理、设计等单位之间往来的技术性文件和工程业务函件,以及内部管理文件。不得对外签订工程、承包、借款、贷款、材设购买及租赁等一切合同和办理工程收款、结算等经济性行为。特此公告。广州市第一市政工程有限公司,2025年4月8日。

债权转让通知书:吴文劲、伍素球:关于(2015)佛南法沥民一初字第602号案【执行案号:(2016)粤0605执3986号】以及依据(2016)粤0605执异339号执行裁定书,黄金英是上述案件

的债权人和申请执行人,吴文劲、伍素球是被申请执行人,现黄金英将上述案件的所有债权及相关利息全部转让给潘卫国(身份证号码:440421196610025911),以上上述案件的一切相关手续由潘卫国向法院申请办理,案件所有款项全部由潘卫国收取。特此通知。通知人:黄金英、潘卫国,2025年6月20日。

注销公告:韶关市野狐棋院,统一社会信用代码:52440200MJL105256K,于2025年6月19日经理事会决定终止营业并注销,清算组由谷晓峰、陆萍组成,请有关债权债务人员自见本公告45天内到我公司办理相关手续。电话:13823059798。联系人:谷晓峰,地址:韶关市浈江区和平路88—132号粤海广场商场四楼406号铺。

遗失声明:阳江市家家要家政服务有限公司遗失营业执照副本,统一社会信用代码91441700MA57UF5Y72,声明作废。

注销公告:阳江市家家要家政服务有限公司,统一社会信用代码:91441700MA57UF5Y72,于2025年6月19日经股东大会决定终止营业并注销,请有关债权债务人员自见本公告45天内到我公司办理相关手续。电话:13719864992。联系人:李彩练,地址:江阳市阳东区大沟镇卫生院。

跑政通:



全国登报、公证认证、公众号迁移、AAA信用认证、企业信用修复、律师函代发、翻译、正规备案刻章,一键式线上办理,咨询热线:4001081766、17364579989