文章编号：1004-0609(2015)-05-1227-09

Li-Si-Zr 三元相图的实验研究与热力学优化

龙朝辉[1, 2, 3]，梁思远[1, 3]，尹付成[1, 2, 3]，赵满秀[1, 3]，李 智[1, 3]，刘永雄[1, 3]

(1. 湘潭大学 材料设计及制备技术湖南省重点实验室，湘潭 411105；
2. 湘潭大学 装备用关键薄膜材料及应用湖南省国防科技重点实验室，湘潭 411105；
3. 湘潭大学 材料科学与工程学院，湘潭 411105)

摘 要：采用平衡合金法，利用扫描电镜和 X 射线衍射等方法对 Li-Si-Zr 三元系的 470K 等温截面的相关系进行了实验测量。结果表明：该等温截面中存在(Si)+$ZrSi_2$+ZrLiSi 三相区；采用 CALPHAD 方法对 Li-Si-Zr 三元系进行了热力学优化。首先优化计算了 Li-Zr 二元系，其中熔体相(Liquid、BCC、FCC 和 HCP)采用替换溶液模型，过剩自由能用 Redlich-Kister 多项式展开；然后，结合文献中已有的 Li-Si 和 Si-Zr 体系的热力学参数，对 Li-Si-Zr 三元系进行了热力学优化。计算结果与实验数据符合得较好，获得了一套较为合理的热力学参数。

关键词：Li-Si-Zr 三元系；相平衡；平衡合金法；热力学优化
中图分类号：TG113.14 **文献标志码**：A

Experimental study and thermodynamic assessment of Li-Si-Zr ternary system

LONG Zhao-hui[1, 2, 3], LIANG Si-yuan[1, 3], YIN Fu-cheng[1, 2, 3], ZHAO Man-xiu[1, 3], LI Zhi[1, 3], LIU Yong-xiong[1, 3]

(1. Key Laboratory of Materials Design and Preparation Technology of Hunan Province, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;
2. Hunan Provincial National Defense Key Laboratory of Key Film Materials and Application for Equipment, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The isothermal section of the Li-Si-Zr ternary system at 470 K was studied through equilibrated alloy method by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry. The results show that there is (Si)+$ZrSi_2$+ZrLiSi three-phase equilibrium at this isothermal section. Based on the measured data obtained in this work and some information on experimental phase diagram in literature, the thermodynamic assessment of the Li-Si-Zr ternary system was performed with the CALPHAD method. Firstly, the Li-Zr binary system was thermodynamically assessed. The solution phases including liquid, BCC, FCC and HCP were described with a substitutional model, of which the excess Gibbs energies were formulated with the Redlich-Kister polynomial. Then, combined with the thermodynamic parameters of the Li-Si and Si-Zr binary systems cited from literatures, the Li-Si-Zr ternary system was thermodynamically assessed. The calculated results agree well with the experimental data. A set of rational thermodynamic parameters for the ternary system are obtained.

Key words: Li-Si-Zr ternary system; phase equilibrium; equilibrated alloy method; thermodynamic assessment

硅作为锂离子电池负极，其理论容量高达 4200 mA·h/g，是已知材料中理论容量最高的元素[1]。但在锂离子嵌入硅负极的过程中，硅的体积会产生较大膨胀，导致内应力过大，容易引起负极结构坍塌，

基金项目：教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20124301120010)；国家自然科学基金资助项目(51201146)
收稿日期：2014-05-25；**修订日期**：2015-02-10
通信作者：龙朝辉，副教授，博士；电话: 0731-58292209；传真：0731-58292209；E-mail: zhaohuilong2004@126.com

从而使负极循环性能急剧下降，电池使用寿命变短[2−3]。将某些非嵌锂金属(如 Ag、Zr)与 Si 结合，制备成复合材料能有效抑制嵌锂过程中的体积变化[4]。据报道，Si-Zr 合金作为锂离子电池负极材料具有优异的循环充放电性能[5]。

为了研究 Si-Zr 合金负极材料在嵌锂过程中可能形成的化合物，以便确定 Si-Zr 合金负极的理论容量，有必要对 Li-Si-Zr 三元体系的平衡相图进行研究。ZATORSKA 等[6]测量了 Li-Si-Zr 三元系的 470 K 等温截面，发现该体系存在 4 个三元化合物：$ZrLi_2Si$、ZrLiSi、$Zr_4Li_{1.38}Si_4$ 和 $Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$(x=0.17, y=0.12)。然而，ZATORSKA 等[6]没有提供实验样品的微观组织照片或者 XRD 谱。如以 ZATORSKA 等[6]的实验结果为基础，采用 CALPHAD 方法对 Li-Si-Zr 三元系进行热力学优化，难以获得能重现主要相关系的热力学参数。因此，本文作者对 Li-Si-Zr 三元系在 470 K 等温截面进行了补充实验以确定其主要相关系，并以实验获得的相图数据为基础，采用 CALPHAD 方法对该体系进行热力学优化计算。

Li-Si-Zr 三元系中的二元及三元化合物晶体结构数据如表 1 所列。

1 实验

采用纯度为 99.99%的锂块、纯度为 99.99%的锆柱、纯度为 99.99%的硅粒配制样品，称量好的材料置于真空电弧熔炼炉内，在 1.01×10^5 Pa 氩气氛围下进行 3 次反复熔炼。熔炼完毕后将样品放入事先准备的一端封闭的钽管内，并将装有样品的钽管放入真空电弧熔炼炉中，然后抽取真空，在 1.01×10^5 Pa 氩气氛围下通过电弧焊合对钽管进行密封。将放入样品的密封钽管放入石英管中抽真空并在 1×10^{-3} Pa 真空氛围下密封石英管，将密封好的石英管放入 470 K 退火炉内退火 720 h。退火完毕后，将石英管取出进行水淬，然后取出试样进行平面线切割、镶样，采用 SEM(仪器型号：OXFORD-INCA)与 XRD(仪器型号：Dmax 2500VB)方法分析样品。其中，试样的 XRD 分析采用铜靶及 K_α 射线进行测定，扫描速度为 8 (°)/min。

表 1 Li-Si-Zr 三元系中化合物晶体结构数据

Table 1 Crystallographic parameters of compounds in Li-Si-Zr ternary system

Compound	Space group	a/nm	b/nm	c/nm	Reference
$Li_{22}Si_5$	$F23$	1.8751			[7]
$Li_{12}Si_7$	$Pnma$	0.8610	1.9738	1.4341	[8]
$Li_{13}Si_4$	$Pbam$	0.7990	1.521	0.443	[9]
Li_7Si_3	$R\bar{3}m$	0.4435		1.8134	[10]
	$C2/m$	0.770	0.441 β=113.4°	0.656	[11]
$ZrSi_2$	$Cmcm$	0.3721	1.4680	0.3683	[12]
ZrSi	$Pnma$	0.6995	0.3786	0.5296	[13]
	$Cmcm$	0.3757	0.9915	0.374	
Zr_5Si_4	$P4_12_12$	0.7123		1.3002	[14]
Zr_5Si_3	$P6_3/mcm$	0.7886		0.5558	[12]
Zr_3Si_2	$P4/mbm$	0.7082		0.3714	[15]
Zr_2Si	$I4/mcm$	0.6609		0.5294	[16]
Zr_3Si	$P4_2/n$	1.101		0.545	[12]
$ZrLi_2Si$	$P\bar{3}m1$	0.4340		1.7448	[6]
ZrLiSi	$P\bar{3}m1$	0.3239		0.5163	[6]
$Zr_4Li_{1.38}Si_4$	$Cmcm$	0.3769	0.9898	0.3757	[6]
$Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$ (x=0.17, y=0.12)	$P2_1/m$	0.3701	0.3669 β=103.7°	0.7581	[6]

2　结果与分析

合金试样成分设计如表 2 所列。

由于部分含锂合金试样具有脆性大、易氧化、遇水反应剧烈等特性，不利于进行打磨抛光，很难制备成金相样品，因而难以获取这些合金试样的扫描电镜图像，本实验中对此类合金试样采用 XRD 衍射分析方法检测其相组成。而对于硬度较大、性质相对稳定的合金试样，本研究中结合 SEM 和 XRD 方法对实验样品进行检测分析。

表 2　实验试样成分及其 XRD 分析结果

Table 2　Compositions and phases identified by XRD of alloys

Alloy No.	Nominal composition, x/%			Phase identified by XRD
	Li	Si	Zr	
A1	8	45	47	Zr_5Si_4+ZrSi+$Zr_4Li_{1.38}Si_4$
A2	8	50	42	$ZrSi_2$+ZrSi+$Zr_4Li_{1.38}Si_4$
A3	11	71	18	(Si)+$ZrSi_2$+ZrLiSi

图 1(a)和(b)所示分别为试样 A1 和 A2 在 470 K 温度下退火 720 h 后的 XRD 谱。由图 1 可知，Al 试样含有 Zr_5Si_4、ZrSi 和 $Zr_4Li_{1.38}Si_4$ 3 个相，A2 试样含有 $ZrSi_2$、ZrSi 和 $Zr_4Li_{1.38}Si_4$ 3 个相。其中三元化合物 $Zr_4Li_{1.38}Si_4$ 的 XRD 谱未收录于最新的 PDF 卡片中，根据表 1 中化合物的晶体结构信息及 ZATORSKA 等[6]报道的原子参数，采用 Jade6.5 软件计算得到 $Zr_4Li_{1.38}Si_4$ 的衍射峰，如图 2(a)所示。

图 3(a)和(b)所示分别为试样 A3 在 470 K 温度下退火 720 h 后的 XRD 谱和扫描电镜背散射电子像。在图 3(a)中标出了该试样所检测出的物相(其中，三元化合物 ZrLiSi 的衍射峰是根据表一中的晶体结构信息与

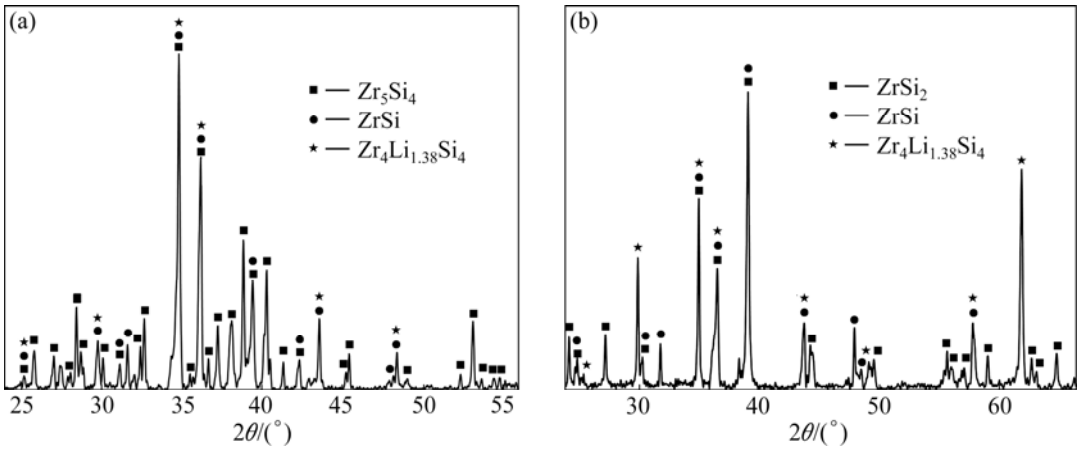

图 1　Li-Si-Zr 合金 A1 和 A2 在 470 K 退火 720 h 后的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of Li-Si-Zr alloys A1 and A2 annealed at 470 K for 720 h: (a) Alloy A1; (b) Alloy A2

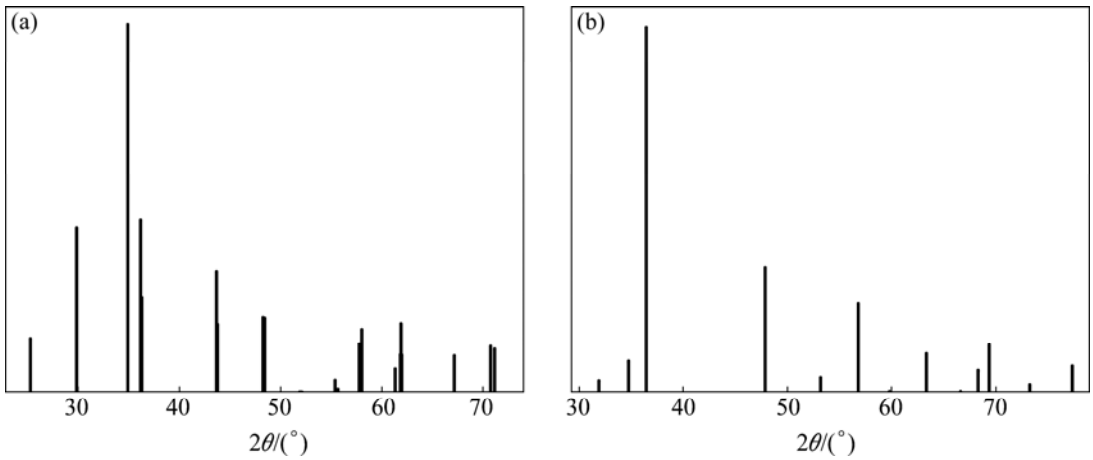

图 2　本计算的 $Zr_4Li_{1.38}Si_4$ 和 ZrLiSi 的 XRD 谱

Fig. 2　Calculated XRD patterns of $Zr_4Li_{1.38}Si_4$ and ZrLiSi in this study: (a) $Zr_4Li_{1.38}Si_4$; (b) ZrLiSi

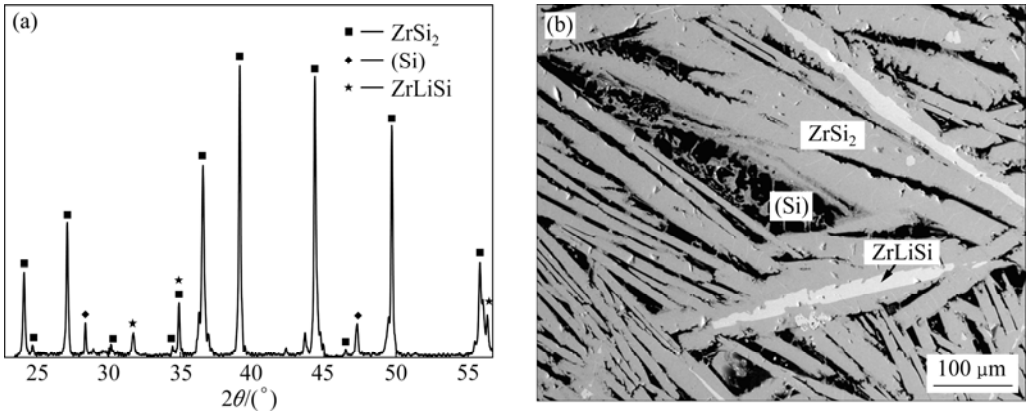

图 3 Li-Si-Zr 合金 A3 在 470 K 退火 720 h 后的 XRD 谱及背散射电子图像

Fig. 3 XRD pattern (a) and back scattered electrons micrograph (b) of Li-Si-Zr alloy A3 annealed at 470 K for 720 h

ZATORSKA 等[6]报道的原子参数采用 Jade6.5 软件计算得到，如图 2(b)所示)，由图 3(a)可知，该试样含有单质硅(Si)、$ZrSi_2$ 和 ZrLiSi 3 个相。图 3(b)所示为试样 A3 的扫描电镜背散射电子图像，其中，黑色相为(Si)、灰色相为 $ZrSi_2$、白色相为 ZrLiSi，说明该试样处于(Si)、$ZrSi_2$ 和 ZrLiSi 三相平衡。

根据以上检测结果分析可知，Li-Si-Zr 三元系的 470 K 等温截面中存在以下 3 个三相区：Zr_5Si_4+ZrSi+$Zr_4Li_{1.38}Si_4$、$ZrSi_2$+ZrSi+$Zr_4Li_{1.38}Si_4$ 和(Si)+$ZrSi_2$+ ZrLiSi。本实验中通过 XRD 和 SEM 检测发现该三元系中存在(Si)+$ZrSi_2$+ZrLiSi 三相平衡，这与 ZATORSKA 等[6](见图 4(a))所报道的结果不一致。修正后的 Li-Si-Zr 三元系 470 K 实验等温截面如图 4(b)所示。

3 热力学计算

为了获得 Li-Si-Zr 三元系更全面的相图与热力学数据，采用 CALPHAD 方法[17]对该三元系进行了热力学优化。近来，WANG 等[18]对 Li-Si 二元系进行了热力学优化，其计算相图如图 5(a)所示；CHEN 等[19]对 Si-Zr 二元系的热力学优化，如图 5(b)所示。他们的计算结果很好地吻合了相应的实验数据，本实验中直接采用他们报道的热力学参数。BALE[20]报道了 Li-Zr 二元系的实验相图，而该体系的热力学描述未见报道。本文作者首先以 Li-Zr 二元实验相图[20]为基础，对该二元系进行了热力学优化；然后结合文献报道的 Li-Si[18]和 Si-Zr[19]二元体系的热力学参数，以修正后的 Li-Si-Zr 三元系 470 K 实验等温截面(见图 4(b))为基础，对该三元系进行热力学优化，以期得到该三元系合理的热力学数据库。

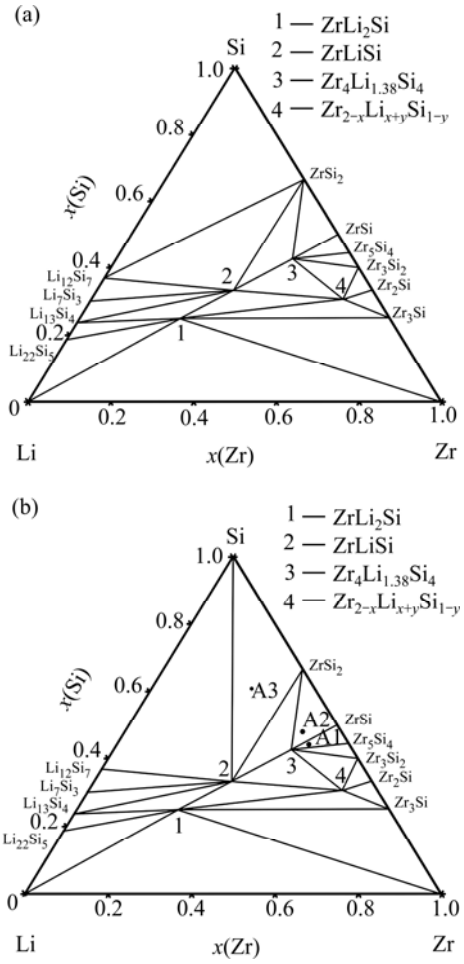

图 4 实验测定的 Li-Si-Zr 三元系 470 K 等温截面

Fig. 4 Isothermal section at 470 K of Li-Si-Zr ternary system: (a) In reference[6]; (b) In this work

3.1 热力学模型

在优化 Li-Si-Zr 三元系时，Li-Zr 二元系中的液相、BCC、HCP 和 FCC 相采用亚正规溶体模型来描述；Li-Si-Zr 三元系中的三元化合物 ZrLiSi、$Zr_4Li_{1.38}Si_4$ 采

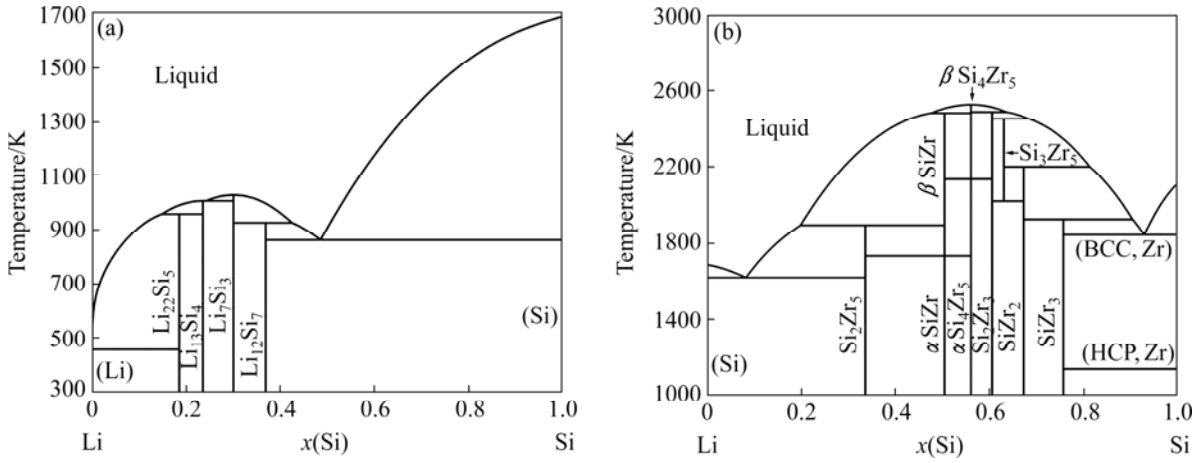

图 5　Li-Si-Zr 三元系中的边际二元相图[18−19]

Fig. 5　Calculated binary phase diagrams in Li-Si-Zr ternary system[18−19]: (a) Li-Si system in Ref. [18]; (b) Si-Zr system in Ref. [19]

用化学计量比化合物模型来描述；Li-Si- Zr 三元系中的三元化合物 $ZrLi_2Si$、$Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$ (x= 0.17, y=0.12) 则采用非化学计量比化合物模型来描述。

3.1.1　亚正规溶体模型

Li-Zr 二元系中固溶体 Φ(Φ 分别为液相、BCC-A2、HCP-A3 或 FCC-A1)的吉布斯自由能表达式为

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{f}} = x_{\mathrm{Li}}{}^{0}G_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{f}} + x_{\mathrm{Zr}}{}^{0}G_{\mathrm{Zr}}^{\mathrm{f}} + RT(x_{\mathrm{Li}}\ln x_{\mathrm{Li}} + x_{\mathrm{Zr}}\ln x_{\mathrm{Zr}}) + {}^{E}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{f}} \quad (1)$$

式中：${}^{0}G_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{f}}$ 和 ${}^{0}G_{\mathrm{Zr}}^{\mathrm{f}}$ 分别表示 Li 和 Zr 的标准吉布斯自由能，各纯组元的标准吉布斯自由能采用 Dinsdale 报道的数据[21]。x_{Li} 及 x_{Zr} 分别表示 Li 和 Zr 在固溶相 Φ 中的摩尔百分比；R 为理摩尔气体常数，(1)式中右边第三项表示理想混合熵对吉布斯自由能的贡献。${}^{E}G_{\mathrm{m}}^{\phi}$ 表示超额吉布斯自由能，用 Redlich–Kister 多项式展开为

$${}^{E}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{f}} = x_{\mathrm{Li}}x_{\mathrm{Zr}}\sum_{i}{}^{i}L_{\mathrm{Li,Zr}}^{\mathrm{f}}(x_{\mathrm{Li}}-x_{\mathrm{Zr}})^{i} \quad (2)$$

式中：$L_{\mathrm{Li,Zr}}^{\phi}$ 表示二元相互作用参数。

$${}^{i}L_{\mathrm{Li,Zr}}^{\phi} = {}^{i}a + {}^{i}bT \quad (3)$$

式中：${}^{i}a$ 和 ${}^{i}b$ 为计算优化所得的模型参数，上标 i(i=0, 1 或 2)表示该参数的级数。

3.1.2　化学计量比化合物模型

Li-Si-Zr 三元系中的三元化合物 ZrLiSi、$Zr_4Li_{1.38}Si_4$ 采用化学计量比化合物模型来描述，其吉布斯自由能表达式如下所示

$$G_{\mathrm{Zr_xLi_ySi_Z}} = x^{0}G_{\mathrm{Zr}} + y^{0}G_{\mathrm{Li}} + z^{0}G_{\mathrm{Si}} + a + bT \quad (4)$$

式中：${}^{0}G_{\mathrm{Zr}}$、${}^{0}G_{\mathrm{Si}}$ 和 ${}^{0}G_{\mathrm{Li}}$ 分别为 Zr、Li、Si 的纯组元的吉布斯自由能；x、y、z 表示化合物中各组元比率；a 和 b 为本工作计算优化所得热力学参数。

3.1.3　非化学计量比化合物模型

Li-Si-Zr 三元系中的三元化合物 $ZrLi_2Si$、$Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$ 均采用非化学计量比化合物模型来描述，用亚点阵模型表示为$(Zr)_x$:$(Li,Zr)_y$:Si_z，其吉布斯自由能表达式如下：

$$\begin{aligned} G^{\Phi} = {} & \sum_i\sum_j\sum_k y_i^{\mathrm{I}}y_j^{\mathrm{II}}y_k^{\mathrm{III}}{}^{0}G_{i:j:k} + xRT\sum_i y_i^{\mathrm{I}}\ln y_i^{\mathrm{I}} + \\ & yRT\sum_j y_j^{\mathrm{II}}\ln y_j^{\mathrm{II}} + zRT\sum_k y_k^{\mathrm{III}}\ln y_k^{\mathrm{III}} + \\ & \sum_{i_1,i_2}\sum_j\sum_k[y_{i_1}^{\mathrm{I}}y_{i_2}^{\mathrm{I}}y_j^{\mathrm{II}}y_k^{\mathrm{III}}\sum_n^k{}^{n}L_{i_1,i_2:j:k}(y_{i_1}^{\mathrm{I}}-y_{i_2}^{\mathrm{I}})^n] + \\ & \sum_i\sum_{j_1,j_2}\sum_k[y_i^{\mathrm{I}}y_{j_1}^{\mathrm{II}}y_{j_2}^{\mathrm{II}}y_k^{\mathrm{III}}\sum_n^k{}^{n}L_{i:j_1,j_2:k}(y_{j_1}^{\mathrm{II}}-y_{j_2}^{\mathrm{II}})^n] \\ & \sum_i\sum_j\sum_{k_1,k_2}[y_i^{\mathrm{I}}y_j^{\mathrm{II}}y_{k_1}^{\mathrm{III}}y_{k_2}^{\mathrm{III}}\sum_n^k{}^{n}L_{i:j:k_1,k_2}(y_{k_1}^{\mathrm{III}}-y_{k_2}^{\mathrm{III}})^n] \end{aligned} \quad (5)$$

式中：${}^{0}G_{i:j:k}$ (i、j、k=Zr，Li 或 Si)为 Φ 相的吉布斯自由能；Φ 在这里为 $ZrLi_2Si$ 或 $Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$；${}^{n}L_{i_1,i_2:j:k}$ 表示第二亚点阵为 j、k 时 i_1 与 i_2(i_1，i_2 表示 Zr，Li 或 Si，但是 $i_1\neq i_2$)的相互作用参数；${}^{n}L_{i:j_1,j_2:k}$，${}^{n}L_{i:j:k_1,k_2}$ 以此类推。y_i 表示元素 i 在亚点阵中占位数的分数，上标中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、分别表示第一、第二、第三亚点阵。

3.2　计算结果及讨论

采用 Thermo-Calc 软件[22]，对 Li-Zr 二元系及 Li-Si-Zr 三元系进行了热力学优化。得到的热力学参数分别见表 3 和 4，表中热力学参数单位默认为 J/mol。

表 3 Li-Si-Zr 体系中熔体相及 Li-Si 化合物的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters solution phases and Li-Si compounds in Li-Si-Zr ternary system

Phase	Thermodynamic parameter/(J·mol^{-1})	Reference
Liquid	${}^0L^{\mathrm{Liq}}_{\mathrm{Li,Si}}=-96229.2+7.7643T$	[18]
	${}^1L^{\mathrm{Liq}}_{\mathrm{Li,Si}}=-36662.8+21.9999T$	[18]
	${}^2L^{\mathrm{Liq}}_{\mathrm{Li,Si}}=14202.8$	[18]
	${}^0L^{\mathrm{Liq}}_{\mathrm{Si,Zr}}=-200000+15.2454163T$	[19]
	${}^1L^{\mathrm{Liq}}_{\mathrm{Si,Zr}}=10.001T$	[19]
	${}^0L^{\mathrm{Liq}}_{\mathrm{Li,Zr}}=80922.4+10.0357T$	This work
	${}^1L^{\mathrm{Liq}}_{\mathrm{Li,Zr}}=300.8$	This work
BCC	${}^0L^{\mathrm{BCC}}_{\mathrm{Li,Zr:Va}}=85000$	This work
FCC	${}^0L^{\mathrm{FCC}}_{\mathrm{Li,Zr:Va}}=9000$	This work
HCP	${}^0L^{\mathrm{HCP}}_{\mathrm{Li,Zr:Va}}=85000$	This work
$Li_{22}Si_5$	${}^0G^{\mathrm{Li_{22}Si_5}}_{\mathrm{Li,Si}}=-730215+1403.2413T-220.0727664T\ln T-1.113647454T^2+6.21622\times10^{-4}T^3+956935.674T^{-1}+956935.674T^{-1}-2.15241\times10^{-7}T^4$ (298 K<T<900 K)=−1086346.111+7022.06951857358T −1084.125187Tln$T$ (900 K<T<1800 K)	[18]
$Li_{13}Si_4$	${}^0G^{\mathrm{Li_{13}Si_4}}_{\mathrm{Li,Si}}=-530510.5+1182.9824T-195.203826T\ln T-0.444458634T^2+0.000176596T^3+245969.2345T^{-1}-4.79768\times10^{-8}T^4$ (298 K<T<1000 K)=−699391.7323+ 3830.9397T−599.7736Tln$T$(1000 K<T<1800 K)	[18]
Li_7Si_3	${}^0G^{\mathrm{Li_7Si_3}}_{\mathrm{Li,Si}}=-290956+178.172T-25.499093T\ln T-0.485357655T^2+2.23419\times10^{-4}T^3-421905.535T^{-1}-5.64805\times10^{-8}T^4$(223 K<$T$<1100 K)=−434530.7235+2410.6881T −374.0714Tln$T$(1100 K<T<1800 K)	[18]
$Li_{12}Si_7$	${}^0G^{\mathrm{Li_{12}Si_7}}_{\mathrm{Li,Si}}=-551495.9+1352.8608T-229.555359T\ln T-0.433418633T^2+0.000121119T^3+325569.446T^{-1}-2.38286\times10^{-8}T^4$(298 K<$T$<1100 K)=−743901.2423+4347.2881T −683.8089Tln$T$ (1100 K<T<1800 K)	[18]

图 6 所示为计算得到的 Li-Zr 二元相图，计算结果与实验相图[20]符合得较好。

图 7(a)所示为 Li-Si-Zr 三元系 470K 等温截面的计算结果。由于实验相图中忽略了 $ZrLi_2Si$ 和 $Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$ 的固溶度，而进行相图优化计算时考虑了二者的溶解度，因此，计算相图中 $ZrLi_2Si$+ZrLiSi 以及 $ZrLi_2Si$+Li(liq)两个两相区范围较实验相图有所增大(图中用灰色阴影线标示)，$ZrLi_2Si$+Zr_3Si 两相区范围有所缩小，相应的包含 $ZrLi_2Si$ 化合物的所有三相区成分有所变化。同理，与 $Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$ 相关的两相区及三相区成分范围也有相应的变化。但通过计算相图与实验相图的比较可发现，两者同样具有的 19 个三相区，且组成各三相区的相平衡关系一致，考虑到实验误差，本实验中优化结果可以接受。为理解 Li-Si-Zr 三元系从高温到低温的平衡反应过程，本实验中计算了 Li-Si-Zr 三元系液相投影面(见图 7(b))，表 5 中列出了该投影面中的 8 个四相平衡反应。

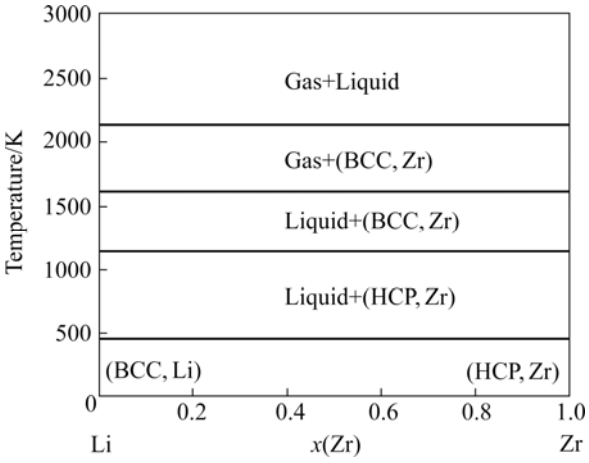

图 6 计算的 Li-Zr 二元相图

Fig. 6 Calculated Li-Zr binary phase diagram in this work

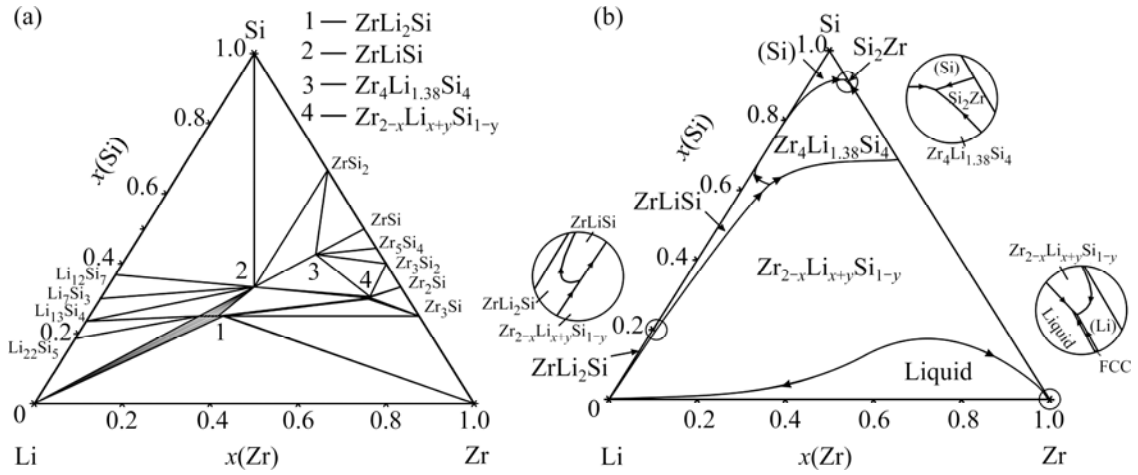

图 7　计算的 Li-Si-Zr 三元系 470K 等温截面以及液相面投影图

Fig. 7　Calculated phase diagram and liquidus projection of Li-Si-Zr ternary system in this work: (a) 470 K isothermal section; (b) Liquidus projection

表 4　Li-Si-Zr 体系中 Si-Zr 二元化合物及 Li-Si-Zr 三元化合物的热力学参数

Table 4　Thermodynamic parameters of Si-Zr binary compounds and Li-Si-Zr ternary compounds in Li-Si-Zr system

Phase	Thermodynamic parameter/(J·mol^{-1})	Reference
Si_2Zr	${}^0G_{Si,Zr}^{Si_2Zr}=-222061.041+368.126626T-63.16867T\ln T-7.67745\times10^{-3}T^2-1.972048\times10^{-11}T^3+139751.1T^{-1}$	[19]
$\alpha SiZr$	${}^0G_{Si,Zr}^{\alpha SiZr}=-194314.133+262.834906T-45.18631T\ln T-4.393865\times10^{-3}T^2+5.49699\times10^{-11}T^3+148517.5T^{-1}$	[19]
$\beta SiZr$	${}^0G_{Si,Zr}^{\beta SiZr}=-181206.562+255.269353T-45.18631T\ln T-4.393865\times10^{-3}T^2+5.49699\times10^{-11}T^3+148517.5T^{-1}$	[19]
αSi_4Zr_5	${}^0G_{Si,Zr}^{\alpha Si_4Zr_5}=-916070.026+1437.79115T-240.256T\ln T-0.0109481T^2+6.591183\times10^{-7}T^3+2006425T^{-1}$	[19]
βSi_4Zr_5	${}^0G_{Si,Zr}^{\beta Si_4Zr_5}=-900000+1430.25526T-240.256T\ln T-0.0109481T^2+6.591183\times10^{-7}T^3+2006425T^{-1}$	[19]
Si_2Zr_3	${}^0G_{Si,Zr}^{Si_2Zr_3}=-510000+845.501159T-140.103T\ln T-0.003701T^2+1.028333\times10^{-7}T^3+1167755T^{-1}$	[19]
Si_3Zr_5	${}^0G_{Si,Zr}^{Si_3Zr_5}=-722777.555+1052.01447T-87T\ln T-0.0161754T^2+5.22283\times10^{-8}T^3+381210T^{-1}$	[19]
$SiZr_2$	${}^0G_{Si,Zr}^{SiZr_2}=-286874.745+422.938902T-72.43244T\ln T-5.46177\times10^{-3}T^2-4.0442633\times10^{-9}T^3+306730.45T^{-1}$	[19]
$SiZr_3$	${}^0G_{Si,Zr}^{SiZr_3}=-319952.243+478.254739T-82.328T\ln T-0.0263963T^2+1.54326\times10^{-6}T^3-34700T^{-1}$	[19]
$ZrLi_2Si$	${}^0G_{Zr:Li:Si}^{ZrLi_2Si}=-272000+{}^0G_{Zr}^{HCP}+2\,{}^0G_{Li}^{BCC}+{}^0G_{Si}^{Diamond}$	This work
	${}^0L_{Zr:Li,Zr:Si}^{ZrLi_2Si}=-345000+3\,{}^0G_{Zr}^{HCP}+{}^0G_{Si}^{Diamond}$	This work
ZrLiSi	${}^0G_{Zr:Li:Si}^{ZrLiSi}=-253000+{}^0G_{Zr}^{HCP}+{}^0G_{Li}^{BCC}+{}^0G_{Si}^{Diamond}$	This work
$Zr_4Li_{1.38}Si_4$	${}^0G_{Zr:Li:Si}^{Zr_4Li_{1.38}Si_4}=-840000+4\,{}^0G_{Zr}^{HCP}+1.38\,{}^0G_{Li}^{BCC}+4\,{}^0G_{Si}^{Diamond}$	This work
$Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$ (x=0.17, y=0.12)	${}^0G_{Zr:Li:Si}^{Zr_{1.83}Li_{0.29}Zr_{0.88}}=-238000+1.83\,{}^0G_{Zr}^{HCP}+0.29\,{}^0G_{Li}^{BCC}+0.88\,{}^0G_{Si}^{Diamond}$	This work
	${}^0L_{Zr:Li,Zr:Si}^{Zr_{1.83}Li_{0.29}Si_{0.88}}=-326000+3\,{}^0G_{Zr}^{HCP}+2\,{}^0G_{Si}^{Diamond}$	This work

表 5 本实验中计算的液相参与的四相平衡反应及其反应温度与成分

Table 5 Calculated temperatures and compositions of invariant equilibria with liquid phase

Invariant equilibria	Type	Temperature/℃	x/%	
			Si	Zr
$L + Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y} + ZrLiSi = ZrLi_2Si$	P1	3177	19.55	0.75
$L + Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y} = Zr_4Li_{1.38}Si_4 + ZrLiSi$	U1	2878	61.64	5.59
$\beta Si_4Zr_5 + L = \beta SiZr + Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$	U3	2207	52.79	47.21
$\beta SiZr + Zr_4Li_{1.38}Si_4 = L + Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$	U5	1975	69.17	30.83
$(Zr) + Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y} = FCC_A1 + L$	U7	1844	0.65	99.03
$\beta SiZr + L = Si_2Zr + Zr_4Li_{1.38}Si_4$	U9	1620	80.33	19.65
$(Si) + Si_2Zr + Zr_4Li_{1.38}Si_4 = L$	P2	1342	91.55	7.61
$(Si) + ZrLiSi = L + Zr_4Li_{1.38}Si_4$	U10	1117	70.56	0.004

4 结论

1) 采用合金法利用 SEM、XRD 等检测手段对 Li-Si-Zr 三元系的 470 K 等温截面进行了补充实验研究，检测到 3 个三相平衡区：Zr_5Si_4+ZrSi+$Zr_4Li_{1.38}Si_4$、$ZrSi_2$+ZrSi+$Zr_4Li_{1.38}Si_4$ 和(Si)+$ZrSi_2$+ZrLiSi，修正了文献中报道的实验相关系。

2) 采用 CALPHAD 方法，应用 Thermo_Calc 软件，以实验相图数据为基础，采用合理的热力学模型对 Li-Si-Zr 三元系进行了热力学优化计算，计算结果与实验数据符合得较好，获得一套较合理的热力学参数。

REFERENCES

[1] HUGGINS R A. Lithium alloy negative electrodes formed from convertible oxides[J]. Solid State Ionics, 1998, 113: 57−67.

[2] PARK S E, KIM B E, LEE S W, LEE J K. Employment of encapsulated Si with mesoporous TiO_2 layer as anode material for lithium secondary batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(4): 1023−1026.

[3] 苏明如，王志兴，郭华军，李新海，黄思林，甘 雷. 粘结剂对锂离子电池 Si/C 复合材料性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1059−1064.
SU Ming-ru, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, LI Xin-hai, HUANG Si-lin, GAN Lei. Effect of binders on performances of Si/C composites for Li-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1059−1064.

[4] 杨绍斌, 刘远鹏. 锂离子电池硅基负极材料研究进展 [J]. 材料导报, 2011, 25(9): 140−143.
YANG Shao-bin, LIU Yuan-peng. Research Progress of Silicon Based Anode Materials for Lithium-ion Batteries[J]. Materials Review, 2011, 25(9):140−143.

[5] LEE S J, LEE H Y, BAIK H K, LEE S M. Si-Zr alloy thin-film anodes for microbatteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/121: 113−116.

[6] ZATORSKA G M, DMYTRIV G S, PAVLYUK V V, DAVYDOV V M, BARTOSZAK-ADAMSK E, JASKOLSKI M. Crystallographic investigation of the ternary compounds in the Zr-Li-Si system[J]. Journal of Light Metals, 2002, 2(2): 77−80.

[7] FRANK U, MULLER W, SCHOOFER H. On the knowledge of the $Li_{22}Si_5$ phase[J]. Z Naturforsch B, 1975, 30(1): 10−13.

[8] SCHAFER H, AXEL H, WEISS A. New phases in the Li-Si system[J]. Z Naturforsch B, 1965, 20(12): 1302.

[9] SCHAFER H, AXEL H, MENGES E. Crystal structure of the phase Li_7Si_2[J]. Z Naturforsch B, 1965, 20(10): 1010.

[10] SCHNERING N G, NESPER R, TEBBE K. Structure and properties of $Li_{14}Si_6(Li_{2.33}Si)$, the violet phase in the lithium-silicon system[J]. Germany Z Metallkd, 1980, 71(6): 357−363.

[11] AXEL H, SCHAFER H, WEISS A. The crystal structure of lithium silicide Li_2Si[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1965, 4(4): 358.

[12] VAUGHAN P A, BRACUTI A. The crystal structure of zirconium disilicide[C]// Abstract of Paper Presented at Meeting of the American Crystallographic Association. Pasadena: Program Summer, 1955(8/9): 8−9.

[13] KARPINSKII O G, EVSEEV B A. Crystal structure of the compound ZrSi[J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, 1965, 1(3): 337−339.

[14] KARPINSKII O G, EVSEEV B A. Crystal structure of the compound Zr_5Si_4[J]. Inorg Mater, 1968, 4(8): 1094−1099.

[15] SCHOB O, NOWOTNY H, BENESOVSKY F. Structure Determination of Some Phases in the Systems: Zr-Al-Si and Hf-Al-Si {$ZrAl_3$(Si); ZrSi(Al); Hf(Si,Al); Zr_3Si_2; Hf_3Si_2}[J]. Monatsh Chem, 1961, 92(6): 1218−1226.

[16] HAVINGA E E, DAMSMA H, HOKKELING P. Compounds and pseudo-binary alloys with the $CuAl_2$(C16)-type structure I. Preparation and X-ray results[J]. Journal of the Less Common Metals, 1972, 27(2): 169−186.

[17] KAUFMAN L, BERNSTEIN H. Computer calculation of phase diagrams with special reference to refractory metals[M]. New York: Academic Press, 1970.

[18] WANG Pei-sheng, KOZLOV A, THOMAS D, MERTENS F, RAINER S F. Thermodynamic analysis of the Li-Si phase equilibria from 0 K to liquidus temperatures[J]. Intermetallics, 2013, 42: 137−145.

[19] CHEN Hong-mei, ZHENG Feng, LIU Hua-han, LIU Li-bin, JIN Zhan-peng. Thermodynamic assessment of B-Zr and Si-Zr binary systems[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468(1): 209−216.

[20] BALE C W. The Li-Zr (lithium-zirconium) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1987, 8(1): 48−50.

[21] PINSDALE A T. SGTE data for pure elements[J]. CALPHAD, 1991, 15(4): 317−425.

[22] SUNDMAN B, JANSSON B, ANDERSSON J O. Calphad-computer coupling of phase diagrams and thermochemistry[J]. Calphad, 1985, 9: 153−190.

(编辑　龙怀中)