文章编号: 1004-0609(2010)10-1998-05

## Al<sub>70-x</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>x</sub>(x=0, 3, 7)过饱和固溶体的时效分解及 其对电化学性能的影响

李 倩<sup>1,2</sup>, 胡 青<sup>1,2</sup>, 孙占波<sup>1,2</sup>, 李雪鹏<sup>1,2</sup>

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室,西安 710049;2. 西安交通大学 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室,西安 710049)

摘 要:用熔体快淬法制备 Al<sub>70-x</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>x</sub>(x=0, 3, 7)合金,测定其差示扫描量热(DSC)曲线,将快淬带分别在 523、593、673 K 进行时效,分析时效对相组成以及与锂离子电池相关的电化学性能的影响。结果表明:熔体快淬 Al-Si-Mn 合金中形成过饱和固溶体。当时效温度为 523 K 以上时,从过饱和固溶体中析出 α-Si;当时效温度为 593 K 时,形成 Al/Si/Mn 三元化合物。Mn 明显提高过饱和固溶体的过饱和度,并使过饱和固溶体相对于 Al-Si 二元 系更稳定。样品经 673 K 时效 4 h 后,在充放锂过程中会发生明显粉化,电化学循环性能较过饱和态明显劣化。 关键词: Al-Si-Mn 合金;熔体快淬;时效;电化学性能 中图分类号: TM912.9 文献标志码: A

# Separation of $Al_{70-x}Si_{30}Mn_x$ (x=0, 3, 7) supersaturated solid solutions during annealing and its effect on electrochemical property

LI Qian<sup>1, 2</sup>, HU Qing<sup>1, 2</sup>, SUN Zhan-bo<sup>1, 2</sup>, LI Xue-peng<sup>1, 2</sup>

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Key Laboratory for Nonequilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter,

Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China)

**Abstract:**  $Al_{70-x}Si_{30}Mn_x(x=0, 3, 7, mole fraction, %) ribbons were prepared by melt spinning. The differential scanning calorimetry (DSC) curves of the ribbons were measured. The ribbons were annealed at 523, 593 and 673 K, respectively. The phase constitutions and the electrochemical performances responsible to Li-ion batteries properties were analyzed. The results show that$ *a*-Si will precipitate from the supersaturated solid solution when the temperature is 523 K, and the Al/Si/Mn ternary intermetallic compound forms after the melt-spun ribbons are heated to 593 K. The addition of Mn can increase the supersaturation degree of solid solution, and the supersaturated solid solution is more stable compared with the Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub> binary alloy. When the ribbons are annealed at 673 K for 4 h, a pulverization can clearly be observed during Li charging and discharging. As a result, the electrochemical cycling performance will fad much rapidly compared with as-quenched ribbons.

Key words: Al-Si-Mn alloys; melt spinning; ageing; electrochemical property

在商用锂离子电池中,石墨由于其具有优异的充 放电循环性能而被广泛使用,但由于其质量比容量很 低,限制了电池容量的提高<sup>[1]</sup>。研究表明,Si、Sn、 Sb 等金属或类金属可得到比石墨高得多的比容 量<sup>[2-5]</sup>。如果这些材料可代替石墨使用在锂离子电池 中,容量将期望得到一个飞跃,这些金属因此被定义 成对于锂的活性金属。但研究发现,这些材料在充锂 过程中会与 Li 形成金属间化合物,材料的原始结构被

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50871081)

收稿日期: 2009-10-28; 修订日期: 2010-06-05

通信作者: 孙占波, 教授, 博士; 电话: 029-82665995; E-mail: 280181655@qq.com

改变;放锂时化合物分解,材料的结构又一次改变。 但这些金属因不具备室温再结晶能力使其原始状态不 能回复,导致材料的非晶化和粉化,充放电循环寿命 远低于石墨的。因此,近20年关于锂离子电池负极材 料的研究大多集中在如何提高这些金属的循环寿命 上<sup>[5-8]</sup>。其中,在将纯金属制备成由活性金属和非活性 金属组成的金属间化合物,降低材料的容量和减小体 积膨胀方面进行了大量的研究<sup>[9-10]</sup>,使得合金的循环 性能有所改善,这些材料也因此定义成合金负极材料。

Al 可与 Li 形成 AlLi、Al<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>和 Al<sub>4</sub>Li<sub>9</sub> 化合物<sup>[11]</sup>。 SURESH 等<sup>[12]</sup>和卢普涛等<sup>[13]</sup>的研究显示, Li 可嵌入纯 Al,因此可视 Al 为锂离子电池负极材料。其中,Al 基合金薄膜负极材料表现出极高的质量比容量和优异 的循环特性<sup>[14]</sup>。但研究显示,纯 Al 充锂时也伴随有 含锂化合物的形成<sup>[12-14]</sup>,其晶体结构的演变依然是不 可避免的。

熔体快淬可有效提高合金的过饱和度、细化微观 组织<sup>[15]</sup>。最近,本文作者所在课题组采用熔体快淬法 制备含 30%和 40%Si、不同含 Mn 量的 Al-Si-Mn 合金。 结果表明,采用熔体快淬法制备的 Al-Si-Mn 合金,根 据成分的不同其组成物可以为 fcc-Al 与 *a*-Si、fcc-Al、 *a*-Si 和金属间化合物共存,并预测 fcc-Al 是 Si 和 Mn 在 Al 中的过饱和固溶体<sup>[16-17]</sup>。电化学测试结果显示, 熔体快淬 Al-Si 合金表现出比 Al 和 Si 更好的电化学循 环性能,而三元 Al-Si-Mn 则表现出比二元 Al-Si 优异 得多的循环性 能<sup>[16-17]</sup>。上述工作为采用快淬法制备 锂离子电池材料进一步提高熔体的性能打下了良好的 基础。

为了研究熔体快淬 Al-Si-Mn 合金的状态与电化 学性能间的关系,分析充放锂机理和为进一步提高合 金的电化学性能提供参考,本文作者首先对加热过程 中快淬样品的相变进行实验分析。并在此基础上,选 取 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub>和 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub>进行时效,分析合金状态 对其电化学性能的影响。

#### 1 实验

用纯度为 99.95%的铝、99.99%的硅和 99.95%的 锰配制 Al-Si-Mn 合金。按比例精确称量以上原料,放 入真空炉的坩埚中,抽真空至 3×10<sup>-3</sup> Pa,在 Ar 气气 氛下采用非消耗电极电弧熔炼法制备合金铸锭。将电 弧熔炼后的合金铸锭放入底部带有直径为1 mm 左右 的小孔的石英管内。当高频感应加热将铸锭熔化并过 热到要求的温度后,用 5 μPa 的 Ar 气将合金熔体从石 英管底部小孔吹至冷却辊上制成薄带,薄带的宽度约 为 3 mm,厚度为 30~50 μm。

采用NETZSCH STA449C综合热分析仪对样品进行示差扫描量热法(DSC)分析,加热速度为10 K/min, 氩气保护,利用曲线相减法确定相变过程中的热效应; 根据DSC分析结果确定时效温度,在真空热处理炉中 对样品进行时效;采用Bruker D8 Advance X 射线衍射 仪(XRD)进行相分析;采用Oxford INCA型能谱仪 (EDS)分析相的元素组成;将不同状态的样品装配成 模拟电池,采用Arbin BT2000电池测试仪对模拟电池 进行电化学性能测试,其组装和测试方法在文献 [16-17]中有详细描述。测试完成后,采用JEOL JSM-7000F型扫描电子显微镜(SEM)观察电极的形貌。

#### 2 结果与分析

图 1 所示为熔体快淬 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>、Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub>和 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub>合金的 DSC 曲线。由图 1 可看出,对于 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>合金,DSC 曲线上出现了 2 个放热峰,而对于 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub>和 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub>合金,则检测到 3 个放热峰, 各合金加热过程中总放热量见表 1。由表 1 可看出,



**图1** 快淬态 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>、Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub>和 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub> 合金的 DSC 曲线

**Fig.1** DSC curves of as-quenched  $Al_{70}Si_{30}$  (a),  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$  (b) and  $Al_{63}Si_{30}Mn_7$  (c) alloys

表1 熔体快淬 Al-Si-Mn 合金加热过程中的热效应

 Table 1
 Heat releases of melt-spun Al-Si-Mn alloys during heating

Composition	Heat release/ $(J \cdot g^{-1})$
Al <sub>70</sub> Si <sub>30</sub>	24.04
Al <sub>67</sub> Si <sub>30</sub> Mn <sub>3</sub>	38.30
$Al_{63}Si_{30}Mn_7$	71.54

2000

随着 Mn 含量的增加,总放热量增加。

为了判定上述放热过程所对应的相变以及相变过 程是否可逆,将样品首先加热到一定温度后自由冷却 至室温,再重新加热,为讨论方便问题,将首次加热 到的最高温度标识为  $T_F$ 。图 2 所示为不同  $T_F$ 的  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$ 合金二次升温过程中的 DSC 曲线。快淬态 的 DSC 曲线重新列于其中以便于比较。当  $T_F=523$  K 时,DSC 曲线上出现了 2 个放热峰(见图 2(b)),低于 500 K 时,放热峰消失;当  $T_F=593$  K 时,重新加热的 样品仅在 630~670 K 出现 1 个放热峰(见图 2(c)),而 当  $T_F=723$  K 的样品所有的放热峰均消失(见图 2(d))。

不同加热过程的样品 X 射线衍射分析结果如图 3 所示。对于 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub> 合金, 当 *T*<sub>F</sub> 分别为 523 K 和 673 K



图 2 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub>合金的 DSC 曲线

**Fig.2** DSC curves of  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$  alloy: (a) As-quenched; (b)  $T_F$ =523 K; (c)  $T_F$ =593 K; (d)  $T_F$ =723 K



**图 3** 不同状态的熔体快淬 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub> 和 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub> 合金的 XRD 谱

**Fig.3** XRD patterns of  $Al_{70}Si_{30}$  and  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$  alloys at different states: (a)  $Al_{70}Si_{30}$ ,  $T_F=523$  K; (b)  $Al_{70}Si_{30}$ ,  $T_F=673$  K; (c)  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$ ,  $T_F=523$  K; (d)  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$ ,  $T_F=573$  K; (e)  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$ ,  $T_F=673$  K; (f)  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$ , annealed at 673 K for 4 h

时,样品的衍射特征与快淬态相比仅 a-Si 的相对衍射 强度增大(见图 3(a)和(b)),表明 a-Si 在这一温度段内 析出。对于熔体快淬  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$  合金,当  $T_F$ =523 K 时,相变产物与  $Al_{70}Si_{30}$ 区别不大(见图 3(c)),表明低 温放热主要为 a-Si 的析出。当  $T_F$ =593 K 时,可清晰 地探测到图 3(d)中 Al/Si/Mn 复合物的衍射峰。当  $T_F$ =673 K 时,其衍射特征与  $T_F$ =593 K 的样品无明显 区别(见图 3(e))。根据文献[18]的结果,Al-Si-Mn 系可 形成多个金属间化合物,因此上述特征可以确认,温 度高于 523 K 的 2 个放热(见图 2)主要对应于金属间化 合物析出,且由于 2 个温度段的分解产物没有明显区 别,表明化合物的析出也可分为 2 个阶段。

上述结果充分证明文献[16-17]的预测,快淬态的 Al<sub>70-x</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>x</sub>(x=0, 3, 7)为过饱和固溶体,加热过程 中的相变对应于过饱和固溶体的分解。当 Si 含量为 30%时, Mn 含量越高,放热量越多,合金偏离平衡态 越远。

图 4 所示为不同状态的 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub> 合金的 XRD 谱。由图 4 可看出,除 α(Al)、α-Si 之外,快淬态的 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub> 合金中存在少量金属间化合物的衍射峰。 快淬态样品在 673 K 时效 4 h 后,金属间化合物的衍 射峰大幅度增强。结果还显示,熔体快淬 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub> 合金加热分解后,含 3%Mn 和 7%Mn 的 Al-Si-Mn 合 金在加热或时效过程中的相变类型和产物相近,只是 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub>中含有更多的金属间化合物。

根据 2008 年 ASTM 卡片,可以排除相变产物中 包含 Al-Mn 和 Si-Mn 二元化合物的可能性。根据文 献[18]报道的结果,550 ℃时,Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub> 和 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub> 平衡态下为  $\alpha$ (Al)、 $\alpha$ -Si 和( $\tau_9$ ) (化学式 Al<sub>14</sub>Mn<sub>4</sub>(Al,Si)<sub>5</sub>) 三相平衡,但 ASTM 中没有  $\tau_9$ 的标



图 4 不同状态的 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub> 的 XRD 谱

**Fig.4** XRD patterns of Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub> alloys at different states: (a) Annealed at 673 K for 4 h; (b) As-quenched<sup>[17]</sup>

第20卷第10期

准衍射谱。能谱分析显示,该化合物的成分为 67.29%Al、14.74%Si和17.97%Mn(摩尔分数)。大致 符合 τ<sub>9</sub>的成分范围。这个结果可以确定其为Al-Si-Mn 三元金属间化合物,但结构类型需要进一步分析。

图 5 所示为时效对熔体快淬 Al<sub>70-x</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>x</sub>(x=3, 7)合金电化学循环性能的影响。由图 5 可看出,熔体 快淬 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub> 合金经 673 K 时效 4 h 后再经过 10 次循环后,放电比容量衰减到 167 mA·h/g,但仍优于 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>的; Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub> 合金经 673 K 时效后再经过 2 次循环后,放电比容量即降为 124 mA·h/g。而 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub>和 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub>快淬态样品<sup>[17]</sup>循环性能远 优于时效样品的。经 673 K 时效的 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub> 样品经 历 15 次电化学循环和 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub>样品经历 5 次循环 后,在 SEM 下均可观察到粉化现象(见图 6)。而对于 快淬态 Al-Si-Mn 样品,经过多次循环也不会出现粉 化<sup>[16-17]</sup>。



**图 5** 不同状态的熔体快淬 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>、Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub>和 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub>合金的循环性能曲线

Fig.5 Cycle property curves of annealed and as-quenched<sup>[17]</sup>  $Al_{70}Si_{30}$ ,  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$  and  $Al_{67}Si_{30}Mn_7$  alloys

### 3 讨论

根据 Al-Si 二元相图<sup>[11]</sup>,在平衡态下,Si 在 fcc-Al 中的饱和溶解度不超过 2%。熔体快淬 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub> 合金在 加热过程中出现了 2 个放热峰,表明熔体快淬使 Si 在 Al 中的溶解度明显增加。对于 Al-Si-Mn 三元系, 823 K 时,fcc-Al 的饱和溶解度不大于 0.4%Si 和 0.07%Mn(摩尔分数)<sup>[18]</sup>。经过熔体快淬,合金加热过 程中系统的放热量较 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>二元合金明显增加(见图 1),表明 Si 和 Mn 的协同作用可大幅度提高各自在 Al 基过饱和固溶体中的过饱和度,使体系偏离平衡态更 远。这些结果符合合金组元相互作用以及熔体快淬制



图 6 经 673 K 时效 4 h 后 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub> 和 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub> 合金负极的 SEM 像

Fig.6 SEM images of  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$  and  $Al_{63}Si_{30}Mn_7$  alloy anodes annealed at 673 K for 4 h: (a)  $Al_{67}Si_{30}Mn_3$ , 15 cycles; (b)  $Al_{63}Si_{30}Mn_7$ , 5 cycles

备样品的一般规律。

图 1 所示的结果显示, 熔体快淬 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub> 和 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub>中α-Si 的析出开始温度基本相同,表明加 入 Mn 没有对α-Si 的起始析出温度产生明显影响。尽 管在低温时有一部分Si 原子从过饱和固溶体中析出, 但由于 Mn 的作用, 依然有大量的Si 原子固溶于Al 基过饱和固溶体, 使合金的高过饱和度可保持在更高 的温度,即Mn有效地稳定了Al-Si-Mn 过饱和固溶体。

实验结果显示,随着温度的升高,熔体快淬二元 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>合金中α-Si的析出分为2个阶段。对于熔体快 淬 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub>和 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub>合金,化合物的析出也分 为2个阶段。尽管其机制有待进一步分析,但根据上 述现象可以推测,当 Al-Si 二元系和 Al-Si-Mn 三元系 过饱和固溶体的过饱和度达到一定值时,过饱和固溶 体的分解对过饱和度有强烈的依赖关系,过饱和度下 降到一定值后,分解趋缓。只有当温度足够高时,热 激活促使其状态进一步快速向平衡态接近。

时效后,形成 a(Al)、a-Si 和 Al/Si/Mn 三元化合物,系统接近平衡态,此时,充放电循环过程中合金极片发生粉化(见图 6),合金放电比容量随循环次数的增加快速衰减(见图 5)。根据已有的研究结果<sup>[13-14]</sup>可推测,熔体快淬 Al<sub>67</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>3</sub>和 Al<sub>63</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>7</sub> 合金时效分解 产物中的一个相或几个相在充放锂过程中发生结构 演变。

上述分析表明, 熔体快淬 Al-Si-Mn 合金的电化学 性能强烈地依赖于合金的状态。当合金为热力学非平 衡态的过饱和固溶体时, 具有良好的充放电循环性能; 当合金时效后过饱和固溶体分解, 粉化现象发生, 电 化学性能严重劣化。

#### 4 结论

right representation in the second s

2) 将 Mn 加入熔体快淬 Al-Si 合金中,会大幅度 提高 Al 基固溶体的过饱和度,同时过饱和固溶体更稳 定。

3) 熔体快淬 Al-Si-Mn 合金的电化学性能强烈地 依赖于合金的状态,过饱和固溶体分解后,电池极片 在充放锂过程中会发生粉化,合金的电化学循环性能 下降。

#### REFERENCES

- MENACHEM C, PELED E, BURSTEIN L, ROSENBERG Y. Characterization of modified NG7 graphite as an improved anode for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 1997, 68: 277–282.
- [2] 赵吉诗,何向明,万春荣,姜长印. 锂离子电池硅基负极材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(8):1490-1494. ZHAO Ji-shi, HE Xiang-ming, WAN Chun-rong, JIANG Chang-yin. Research progress in silicon based anode materials for lithium-ion batteries[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(8): 1490-1494.
- [3] TAMURA N, OHSHITA R, FUJIMOTO M, FUJITANI S, KAMINO M, YONEZU I. Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes[J]. J Power Sources, 2002, 107: 48–55.
- [4] WANG Y, LEE J Y, DEIVARAI T. Tin nanoparticle loaded graphite anodes for Li-ion battery applications[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(11): A1804–A1809.
- [5] DONG H, AI X P, YANG H X. Carbon/Ba-Fe-Si alloy composite as high capacity anode materials for Li-ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2003, 5: 952–957.
- [6] 樊小勇, 庄全超, 江宏宏, 黃 令, 董全峰, 孙世刚. 锂离子 电池三维多孔 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 合金负极材料的制备及其性能[J]. 物理 化学学报, 2007, 23(7): 973-977.
  FAN Xiao-yong, ZHUANG Quan-chao, JIANG Hong-hong, HUANG Ling, DONG Quan-feng, SUN Shi-gang. Threedimensional porous Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2007, 23(7): 973-977.

- [7] 曹高劭,李 涛,朱铁军,吕春萍,赵新兵. Zn4Sb3 的电化学 吸放锂特性[J]. 有色金属, 1999, 51(4): 68-70.
  CAO Gao-shao, LI Tao, ZHU Tie-jun, LÜ Chun-ping, ZHAO Xin-bing. Electrochemical lithiuate/delithiuate properties of Zn4Sb3[J]. Nonferrous Metals, 1999, 51(4): 68-70.
- [8] 文钟晟,谢晓华,王 可,杨 军,解晶莹.锂离子电池中高 容量硅铝/碳复合负极材料的制备与性能研究[J]. 无机材料学 报,2005,20(1):139-143.
  WEN Zhong-sheng, XIE Xiao-hua, WANG Ke, YANG Jun, XIE Jing-ying. High capacity SiAl/C anode material for lithium-ion batteries[J]. J Inorganic Materials, 2005, 20(1): 139-143.
- KEPLER K D, VAUGHEY J T, THACKERAY M M. Li<sub>x</sub>Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (0<x<13): An intermetallic insertion electrode for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochem Solid-State Letter, 1999, 2: 307–309.
- [10] HATCHARD T D, OBROVAC M N, DAHN J R. Electrochemical reaction of the  $Si_{1-x}Zn_x$  binary system with Li[J]. J Electrochem Soc A, 2005, 152(12): 2335–2344.
- [11] OKAMOTO H. Phase diagrams for binary alloys[M]. Detroit: ASM International, 2000: 35.
- [12] SURESH P, SHUKLA A K, SHIVASHANKAR S A, MUNICHANHRAIAH N. Electrochemical behaviour of aluminium in non-aqueous electrolytes over a wide potential range[J]. J Power Sources, 2002, 110: 11–18.
- [13] 卢普涛,谢维,苏玉长. 金属 Al 作为锂离子二次电池负极 材料的制备和机理研究[J]. 矿业工程, 2005, 25(6): 90-92.
  LU Pu-tao, XIE Wei, SU Yu-chang. Mechanism and preparation of aluminum anode material for lithium ion secondary batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005, 25(6): 90-92.
- [14] HAMON Y, BROUSSE T, JOOUSSE F, TOPART P, BUVAT P, SCHLEICH D M. Aluminum negative electrode in lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 185–187.
- [15] 周 轩,孙占波,王宥宏,宋晓平,朱蕊花. 熔体快淬 Cu<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> 合金过饱和固溶体的时效分解及对电阻率的影响
  [J]. 中国有色金属学报,2005,15(6):935–939.
  ZHOU Xuan, SUN Zhan-bo, WANG You-hong, SONG Xiao-ping, ZHU Rui-hua. Separation of supersaturation solid solution and effects on resistivity in melt-spun Cu<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> ribbons[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(6): 935–939.
- [16] SUN Z B, WANG X D, LI X P, ZHAO M S, LI Y, ZHU Y M, SONG X P. Electrochemical properties of melt-spun Al-Si-Mn alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2008, 182: 353–358.
- [17] SUN Z B, LI X P. Melt-spun Al<sub>70-X</sub>Si<sub>30</sub>Mn<sub>X</sub>(X=0, 3, 5, 7, 10) anode in lithium ion batteries[J]. Science in China E, 2009, 52(8): 2288–2294.
- [18] DU Y, SCHUSTER J C, WEITZER F, KRENDELSBERGER N, HUANG B, JIN Z, GONG W, YUAN Z, XU H. A thermodynamic description of the Al-Mn-Si system over the entire composition and temperature ranges[J]. Metall Mater Trans A, 2004, 35: 1613–1628.

(编辑 李艳红)