

На правах рукописи

КЛЮЕВ Владимир Владимирович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОЙ  
ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФОСФАТНОГО СЛОЯ  
В АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕ ПРИ КАТОДНОМ ВНЕДРЕНИИ  
РЗЭ И ЛИТИЯ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Саратов – 2006

Диссертация выполнена в ГОУ ВПО "Саратовский государственный технический университет"

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Попова Светлана Степановна
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Гоффман Владимир Георгиевич доктор химических наук, профессор Остапенко Геннадий Иванович
Ведущая организация	ОАО «Литий-элемент» (г. Саратов)

Защита состоится 22 декабря 2006 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при ГОУ ВПО "Саратовский государственный технический университет" по адресу: 413100, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета, ауд. 237.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ ВПО "Саратовский государственный технический университет" по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77.

Автореферат разослан 12 ноября 2006 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



В. В. Ефанова

1007А  
216

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема литиевого аккумулятора (ЛА), сочетающего в себе высокую удельную энергоемкость (3828 мА·ч/г), мощность, длительный срок хранения и большой ресурс наработки в циклах, по-прежнему не решена и требует дальнейшего углубленного изучения. Из-за явлений инкапсуляции и дендритообразования, обусловленных высокой химической активностью лития, фактическая величина удельной емкости составляет всего 380 – 800 мА·ч/г, а сам литиевый электрод оказывается непригодным к многократному циклированию. Проблема низкой эффективности использования зарядной емкости частично решается за счет применения сплавов лития с алюминием. Механическая прочность последних, однако, не достаточна из-за значительного изменения удельного объема сплава, обусловленного фазовыми превращениями, сопровождающимися многократными обратимыми переходами электрода из заряженного в разряженное состояние в процессе циклирования.

Один из способов повышения морфологической стабильности литий-алюминиевых сплавов при циклировании лития связан с направленным изменением их состава и структуры, в частности, с получением сплавов, содержащих наряду с металлом-реагентом (Li) и инактивной матрицей (Al) упрочняющий компонент (Cd, Pb, Zn, Mg, PЗЭ). Другое направление повышения надежности и циклируемости ЛА основано на применении в качестве отрицательного электрода металлических матриц с нанесенными на них слоями оксидов, нитридов и др., обладающих высокой проводимостью по ионам лития, обусловленной особенностями строения их каркасной или слоистой структуры. Результаты ряда исследований, проведенных ранее в ЭТИ СГТУ, показали, что осаждение на поверхность алюминия микропористого слоя оксида путем электрохимической или термоэлектрохимической предобработки не только не препятствует электрохимической интеркаляции катионов лития из неводного электролита в этот слой, но и позволяет интенсифицировать данный процесс.

Известно, что сложные фосфаты одно- и трехвалентных металлов также обладают ионной проводимостью. Варьирование состава катионной и анионной составляющих сложных фосфатов позволяет изменять размерные характеристики каркасных структур и межслоевых пространств, влияя тем самым на ионную подвижность и ионообменные процессы в них. Электрохимическое формирование на поверхности Al электрода различных фосфатных структур и последующее легирование PЗЭ и литием до сих пор оставались практически неизученными. В то же время, получение подобных химических матриц позволяет предполагать улучшение морфологической стабильности и повышение эффективности циклирования по литию. Таким образом, разработка физико-химических принципов формирования на алюминиевой основе матричных структур путем

РОССИЙСКАЯ НАЦИОНАЛЬНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
С.-Петербург  
09 2007 г. стр 9

различных фосфатсодержащих растворах и последующего катодного внедрения редкоземельных металлов, а также изучение кинетики катодного внедрения – анодного растворения лития из сплава  $\beta$ -LiAl в структуре подобных матриц являются актуальными.

**Цель работы:** установление закономерностей влияния условий получения, состава и структуры ионопроводящих слоев фосфатов на кинетику и механизм катодного внедрения и анодного растворения лития на алюминиевых матричных электродах, модифицированных РЗЭ по методу катодного внедрения, а также на их циклические характеристики.

**Задачи исследования:**

- установление взаимосвязи между условиями фосфатной предобработки (ток, потенциал, время обработки, состав электролита) и составом формирующейся самосогласованной ионно-электронной структуры фосфатного слоя в алюминиевой матрице;
- изучение влияния фосфатного слоя на кинетику внедрения РЗЭ и лития, а также последующее анодное поведение  $Al_{\phi}$ -РЗЭ-Li электродов;
- исследование циклируемости  $Al_{\phi}$ -РЗЭ-Li электродов и ее зависимости от ионно-электронной структуры фосфатного слоя;
- обобщение установленных закономерностей и формулирование общих положений электрохимического модифицирования матричных структур на Al основе, позволяющих через соотношение “состав – структура – свойство” управлять свойствами отрицательных электродов ЛА;
- выработка технологических рекомендаций по изготовлению  $Al_{\phi}$ -РЗЭ-Li матричных электродов на алюминиевой основе.

**Научная новизна работы**

Впервые получены и систематизированы данные по влиянию условий нанесения фосфатного покрытия (ток, потенциал и длительность обработки, состав раствора фосфатирования) на кинетику диффузии внедрившихся атомов редкоземельных элементов и лития в глубь матричного электрода, а также на кинетику образования и роста зародышей ИМС РЗЭ-Al и  $\beta$ -LiAl. Впервые исследовано влияние замещений в поверхностной структуре фосфатированного алюминия, проводимое за счет варьирования состава фосфатирующего раствора и природы легирующего элемента, на зарядно-разрядные характеристики  $Al_{\phi}$ -РЗЭ-Li-электродов. Установлен эффект направленного модифицирования через изменение соотношения “состав – структура – свойство” химических матричных структур, формируемых на алюминиевой основе путем электрохимической или химической обработки в растворах фосфатов и последующего катодного внедрения металлов редкоземельного ряда (лантана, празеодима, самария, европия, гадолия, диспрозия и гольмия), на кинетику последующего катод-

ного внедрения – анодного растворения лития из сплава  $\beta$ -LiAl. Полученные данные, подтвержденные микроструктурными исследованиями и ВИМС, позволяют рассматривать обнаруженные закономерности как физико-химические основы модифицирования химических матричных структур на Al основе с целью повышения эффективности циклирования по литию.

#### **Практическая значимость результатов работы**

Полученные данные вносят определенный вклад в практическое приложение теории катодного внедрения и расширяют существующие представления о свойствах и поведении матричных электродов и закономерностях, лежащих в их основе. Результаты работы показывают перспективность использования, наряду с катодным внедрением, химических и электрохимических технологий, позволяющих формировать на электродах поверхностные слои с заданными структурой и свойствами, обеспечивающих достаточно высокую проводимость по катионам раствора, стабильность емкостных характеристик и повышение эффективности циклирования по литию. Кроме того, открывается возможность создания принципиально новой технологии изготовления электродов и аккумуляторов пленочной конструкции, работающих по принципу катодного внедрения – анодного растворения основного потенциалопределяющего компонента сплава.

#### **Апробация результатов работы**

Результаты работы докладывались на Международных, Всероссийских и региональных симпозиумах и конференциях: “Теория и практика электрохимических технологий. Современное состояние и перспективы развития” (Екатеринбург, 2003), “Приоритетные направления в развитии химических источников тока” (Ивацково – Плес, 2004), “Химия твердого тела и функциональные материалы” (Екатеринбург, 2004), а также представлялись на Всероссийском конкурсе среди учащейся молодежи высших учебных заведений Российской Федерации на лучшие научные работы по естественным наукам (2004, диплом II степени).

#### **Публикации**

По материалам диссертации опубликованы 2 статьи в центральных журналах и 6 статей в сборниках трудов и материалах Международных, Всероссийских и региональных симпозиумов и конференций.

#### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методического и экспериментальных разделов, общих выводов, списка использованной литературы, включающего 285 источников, и приложения. Изложена на 196 страницах, содержит 64 рисунка и 12 таблиц.

#### **На защиту выносятся:**

- результаты исследования влияния условий фосфатной преобработ-

ки на кинетику формирования самосогласованной ионно-электронной структуры фосфатного слоя в алюминиевой матрице;

- кинетические закономерности катодного внедрения РЗЭ и лития в алюминевый матричный электрод с интеркалированным фосфатным слоем;
- принципы направленного электрохимического модифицирования матричных структур на Al основе;
- технологические рекомендации по изготовлению циклируемых по литию Al<sub>0</sub>-РЗЭ-Li матричных электродов на Al основе.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

### ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литературный обзор состоит из двух частей. В первой части дан сравнительный анализ свойств основных анодных материалов литиевых аккумуляторов, а именно металлического лития, сплавов лития с алюминием и углеродных соединений. Сопоставление показало, что по значениям удельной энергии и емкости сплавы Al-Li практически не уступают чистому литию и превосходят углеродные материалы, однако при этом обладают таким недостатком, как неспособность к длительному циклированию большими плотностями тока, обусловленным фазовыми превращениями на электроде, происходящими в ходе зарядно-разрядного цикла. Во второй части обзора показано, что повышения эффективности циклирования LiAl электродов можно добиться за счет легирования третьим компонентом (Cd, Pb, Zn, Mg, РЗЭ) и нанесения непроводящих оксидных слоев. Сделан вывод о перспективности модифицирования свойств LiAl электрода через изменение состава и структуры. На основе литературных данных по ионной проводимости сложных фосфатных соединений, обусловленной особенностями их состава и структуры, высказывается предположение о том, что присутствие фосфатной пленки на алюминии не только не должно препятствовать обратимой интеркаляции / деинтеркаляции лития, но может также и способствовать повышению эффективности циклирования электрода. Сделан вывод о перспективности исследований влияния условий получения, состава и структуры непроводящих слоев фосфатов на кинетику и механизм катодного внедрения – анодного растворения лития и установления кинетических закономерностей формирования циклируемых по литию алюминевых матричных электродов, модифицированных РЗЭ и литием по методу катодного внедрения.

### ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве рабочих электродов использовались пластины с площадью рабочей поверхности 1 см<sup>2</sup> из алюминиевой фольги 99.99 % (А 99,

ГОСТ 11069-74) толщиной 100 мкм. Нерабочую поверхность алюминиевых электродов изолировали силиконовым герметиком. Перед каждым опытом поверхность электрода механически полировали влажным алюминиевым порошком и затем пастой ГОИ до получения ровной зеркальной поверхности, промывали бидистиллированной водой и сушили в вакуумном сушильном шкафу. Непосредственно перед экспериментом электрод ополаскивали в рабочем растворе. В качестве фосфатирующих использовали ряд растворов, содержащих (на 1 л воды): 1) 95 г  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  + 1.7 мл  $\text{HCl}$  (37.5%); 2) 95 г  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  + 32.5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) + 10 мл  $\text{HCl}$  (37.5%); 3) 44 г  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  + 6 г  $\text{KF}$  + 14.7 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) + 5 мл  $\text{HF}$  (40%) + 5 мл  $\text{HCl}$  (37.5%); 4) 8 г  $\text{CrO}_3$  + 25.9 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) + 5 мл  $\text{HF}$  (40%). В первом растворе формировали пленки в потенциостатическом режиме при потенциалах от  $-0.9$  В до  $+0.4$  В (шаг 100 мВ) в течение 10, 20, 40, 60 и 80 минут. Из второго и третьего растворов покрытия осаждали в гальваностатических условиях; плотность тока составляла 10, 20 и 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$  при длительности 5 – 20 минут. В четвертом случае покрытия наносили химически в течение 10 – 15 минут. Фосфатирование из фторидсодержащих растворов производилось в ячейке из органического стекла ввиду способности  $\text{HF}$  химически реагировать с обычным стеклом. Электродом сравнения при анодной обработке служил водный хлорсеребряный электрод (ХСЭ), вспомогательным – никелевая фольга.

На Al электродах, покрытых фосфатными пленками, формировали слой сплава системы  $\text{Al}_\text{Ф}$ -РЗЭ-Li путем последовательного катодного внедрения сначала РЗЭ из 1 М растворов хлорида лантана или соответственно салицилатов празеодима, самария, европия, гадолиния, диспрозия и гольмия в диметилформамиде (ДМФ), а затем лития из 0.6 М или 1 М раствора перхлората лития в смеси пропиленкарбоната (ПК) с диметоксиэтаном (ДМЭ), взятых в соотношении (1:1) по объему. Для удаления воды из ДМФ, ПК и ДМЭ использовали молекулярные сита типа NaX (синтетический цеолит), богатые порами правильной формы с размерами окон 0.3 – 0.5 нм. Свежепрокаленные молекулярные сита (50 – 100 г/л) засыпали в герметичный сосуд с растворителем и выдерживали в течение трех суток. Остаточная влажность составляла  $\approx 0.01\%$ . С целью более глубокой очистки растворители подвергали перегонке на ректификационной установке при пониженном давлении (2 – 5 мм. рт. ст.) и  $112^\circ\text{C}$ . Для работы отбирали среднюю фракцию. Содержание воды, контролируемое по методу Фишера, не превышало  $2 \cdot 10^{-3}\%$ . Контроль чистоты использованных растворителей осуществляли путем сравнительной оценки хроматограмм исходного и очищенного продуктов. Критерием чистоты служила воспроизводимость данных по измерению удельной электропроводности, вязкости и плотности. После осушки и очистки растворители хранили в герметичных сосудах в боксе. Используемые соли марки "ХЧ" предварительно дважды

перекристаллизовывали, а затем сушили при пониженном давлении в заданном температурном режиме. Непосредственно перед приготовлением растворов соли дополнительно осушали небольшими порциями в течение 2–3 часов.

Катодное внедрение РЗЭ и лития в структуру фосфатированного алюминия производилось в трехэлектродной стеклянной ячейке с разделенными фильтрами Шотта катодным и анодным пространствами. Продолжительность процесса внедрения как РЗЭ, так и лития составляла 1 час соответственно при  $-2.7$  В и  $-2.9$  В. Вспомогательным электродом служил алюминий, электродом сравнения – неводный ХСЭ в 1 М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1), в который для элиминирования диффузионного потенциала вводили кристаллики  $\text{LiCl}$ . Величина потенциала неводного ХСЭ  $\approx -0.06$  В относительно стандартного водного ХСЭ,  $\approx 0.163$  В относительно водородного электрода и  $-3.05$  В относительно литиевого электрода в рабочем растворе электролита. Потенциал неводного ХСЭ периодически контролировали путем измерения его величины относительно потенциала лития в рабочем растворе.

Все электрохимические исследования были проведены при  $20^\circ\text{C}$  на потенциостате П-5848. Регистрацию тока и потенциала во времени осуществляли с помощью самопишущих потенциометров КСП-4 и И-307/1. Задаваемый ток контролировали по амперметру М-273. Для исследования состава и структуры исследуемых  $\text{Al}_\phi$ -РЗЭ- $\text{Li}$  электродов использовали методы ВИС и оптической микроскопии. Исследование образцов методом ВИС проводили на магнитном усовершенствованном масс-спектрометре МИ-1305, оснащенный универсальной приставкой для исследования твердых тел. Масс-спектр вторичных ионов записывали на светочувствительную бумагу с помощью автоматической развертки магнитного поля автоматического потенциометра-индикатора масс. Диапазон исследуемых атомных масс составлял от 1 до 230 а.е.м. Подготовленные образцы устанавливали в держателе мишени. Мишень помещали в рабочую камеру установки, из которой откачивали воздух до получения вакуума на уровне давления  $133.3 \cdot 10^{-6}$  Па. Бомбардировка мишени осуществлялась ионами кислорода с энергией 2 кэВ при  $i = 1$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ; диаметр пучка на образце 1 мм, интенсивность тока 5 мкА. Глубинные профили концентраций веществ по толщине измеряли путем регистрации сигнала вторичных ионов исследуемого вещества как функции времени распыления (толщины анализируемого слоя). При этом принималось, что концентрация вещества пропорциональна интенсивности вторичных ионов. Металлографический анализ  $\text{Al}_\phi$ ,  $\text{Al}_\phi$ -РЗЭ и  $\text{Al}_\phi$ -РЗЭ- $\text{Li}$  электродов проводили на микроскопе EPIGNOST 21 фирмы Zeiss в отраженном свете при увеличениях от 50 до 200 крат. Для съемки использовали цифровой фотоаппарат.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Электрохимическое поведение матричных Al электродов, подвергнутых фосфатной обработке, при потенциалах внедрения РЗЭ и лития

#### 3.1.1. Влияние потенциала анодной предобработки на кинетику внедрения лантана и лития

Предварительные исследования показали, что наиболее качественные, равномерные по толщине и плотности анодные пленки на Al получались в растворе, содержащем 95 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Обработку электродов проводили при потенциалах от  $-0.9$  до  $+0.4$  В (шаг 100 мВ). Начальные участки  $i$ ,  $t$ -зависимостей характеризуются максимумом анодного тока, что может свидетельствовать об образовании на электроде фазы продукта. Об этом свидетельствует и наличие двух задержек на бестоковых хронопотенциограммах. Далее в структуру электрода катодно внедряли лантан. Кривые  $i - t$  имеют вид, типичный для процесса катодного внедрения при образовании интерметаллида. Наиболее высокое значение стационарного тока при внедрении лантана ( $-0.48$  мА/см<sup>2</sup>) наблюдается на электроде, подвергнутом фосфатной предобработке при потенциале  $-0.1$  В. Бестоковый потенциал  $\text{Al}_\phi\text{-La}$  после отключения поляризации смещается в сторону положительных значений и стабилизируется в течение примерно 400 с. Хроноамперограммы для  $\text{Al}_\phi\text{-La}$  в 1 М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ также имеют вид, типичный для образования интерметаллида, но при этом токи примерно на порядок меньше, чем в случае внедрения La. Возможно, это обусловлено уменьшением количества свободных вакансий вследствие заполнения их внедряющимся лантаном. При отключении тока потенциал  $\text{Al}_\phi\text{-La-Li}$  электрода достаточно стабилен в течение первых 20 с, спустя 200 с на кривой  $E_{\text{бт}} - t$  появляется вторая площадка. Наличие двух площадок говорит о том, что в процессе внедрения Li стехиометрический состав продукта на электроде менялся, а стабильность  $E_{\text{бт}}$  во времени свидетельствует о положительном влиянии фосфатного слоя, который защищает внедрившийся Li от химического воздействия электролита. Наиболее высокий стационарный ток внедрения лития ( $-0.047$  мА/см<sup>2</sup>) наблюдался на электроде, фосфатная предобработка которого осуществлялась при потенциале  $-0.7$  В. В этом случае имел место и наиболее длительный разряд  $\text{Al}_\phi\text{-La-Li}$  электродов (450 с). Таким образом, анодная обработка алюминия в исследованном растворе при  $E_{\text{АП}} = -0.7$  В способствует образованию на его поверхности фосфатного слоя, наиболее благоприятствующего накоплению лития в структуре электрода, поэтому дальнейшие исследования проводили именно при этом потенциале предобработки.

### 3.1.2. Влияние длительности фосфатной предобработки на процесс формирования $\text{Al}_\phi\text{-La-Li}$ электрода и его разрядные характеристики

С увеличением длительности анодной предобработки в растворе фосфата натрия происходит утолщение фосфатного слоя, а бестоковый потенциал смещается в область менее отрицательных значений. Ступенчатый ход бестоковых хронопотенциограмм указывает на структурные преобразования в фосфатном слое. Следствием этого являются изменения в кинетике последующего катодного внедрения лантана и в количестве его в структуре основы. Это согласуется с результатами импульсных измерений в гальваностатическом режиме, позволившими обнаружить две фазы внедрения в областях потенциалов  $-(1.10 \pm 0.05)$  В и  $-(1.50 \pm 0.05)$  В. Последующий процесс образования  $\beta\text{-LiAl}$  в матрице  $\text{Al}_\phi\text{-La}$  электрода характеризуется тем, что при времени фосфатной обработки 80 мин в несколько раз увеличиваются радиус зародышей ИМС и их масса, а их количество уменьшается от  $6.2 \cdot 10^8$  (время обработки 10 минут) до  $0.2 \cdot 10^8$  на единицу площади поверхности; возрастают диффузионные характеристики процесса катодного внедрения лития на этапе образования  $\alpha$ -фазы. Стационарный ток внедрения лития увеличивается при этом до  $-0.5$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Таким образом, при продолжительности электролиза 80 мин образующаяся структура наиболее благоприятствует накоплению лития в электроде и обеспечивает наилучшую сохранность его заряда; при этом  $\text{Al}_\phi\text{-La-Li}$  электрод характеризуется наименьшим поляризационным сопротивлением в импульсном гальваностатическом режиме и наиболее длительным разрядом (рис. 1). Циклирование такого электрода в гальваностатическом режиме в интервале от  $-3.0$  до  $-1.5$  В током  $0.4$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  показало, что, несмотря на сокращение времени разряда после 5 циклов (рис. 2), электрод сохраняет механические свойства, а ход зарядной кривой отвечает образованию фазы  $\beta\text{-LiAl}$ .

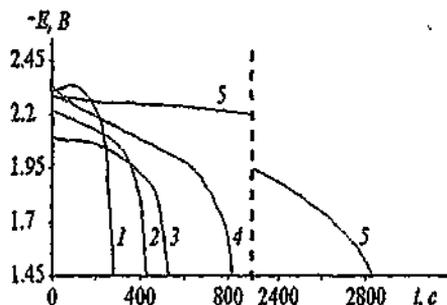


Рис. 1. Анодные хронопотенциограммы при  $i_p = 0.4$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  в 1 М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1)  $\text{Al-La-Li}$  электрода, предварительно обработанного в растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  в течение, мин: 1 - 10; 2 - 20; 3 - 40; 4 - 60; 5 - 80

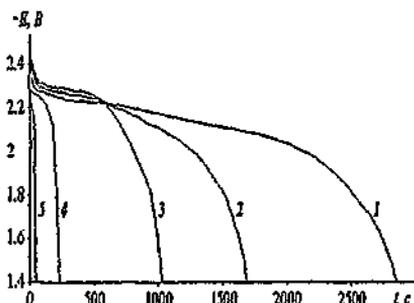


Рис. 2. Разрядные кривые при циклировании  $\text{Al}_\phi\text{-La-Li}$  электрода в 1 М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1),  $i_p = 0.4$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $Q_p = 100\%$ ),  $i_s = 0.2$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $Q_s = 110\%$ )

### 3.1.3. Влияние природы РЗЭ на процесс формирования $Al_{\Phi}$ -РЗЭ-Li электрода и его разрядные характеристики

На рис. 3 показан ход  $i, t$ -кривых при внедрении РЗЭ различной природы в структуру  $Al$ , подвергнутого анодной предобработке в растворе ортофосфата натрия при  $E_{АП} = -0.7$  В в течение 80 мин. Ход потенциостатических транзиев показывает, что катодные токи внедрения Eu, Pr, Dy и Sm достаточно близки по величине и не превышают  $2 \text{ mA/cm}^2$ . На их фоне обращает на себя внимание ход  $i, t$ -кривых внедрения Ho и Gd. В последнем случае ток на электроде достигает величин порядка  $5 - 5.5 \text{ mA/cm}^2$ .

При последующем внедрении лития в матричные  $Al_{\Phi}$  электроды, модифицированные Pr, Gd и Sm, скорость образования новой фазы ИМС существенно выше по сравнению с модифицированными Eu, Ho и Dy (рис. 4). Ход  $E, t$ -кривых анодного растворения лития из  $Al_{\Phi}$ -РЗЭ-Li электродов коррелирует с характером катодных  $i, t$ -кривых внедрения лития. Электроды систем  $Al_{\Phi}$ -Dy-Li,  $Al_{\Phi}$ -Ho-Li и  $Al_{\Phi}$ -Eu-Li (рис. 5) разряжались в течение достаточно коротких промежутков времени (355, 460 и 512 с соответственно), несколько дольше (930 с) разряжался  $Al_{\Phi}$ -Pr-Li электрод.

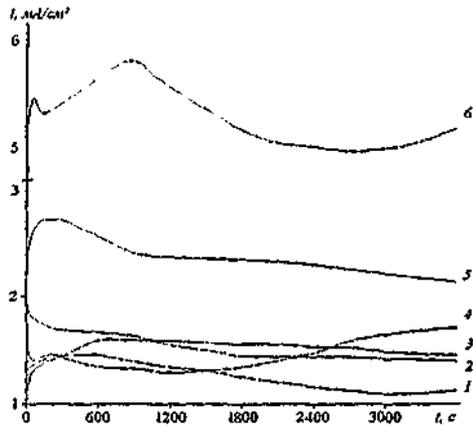


Рис. 3. Хроноамперограммы внедрения РЗЭ в  $Al_{\Phi}$  из 1 М салицилатов РЗЭ в ДМФ (1:1) при  $E_{кп} = -2.7$  В. РЗЭ: 1 - Sm; 2 - Dy; 3 - Pr; 4 - Eu; 5 - Ho; 6 - Gd

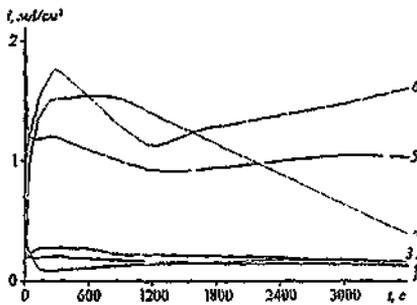


Рис. 4. Хроноамперограммы внедрения Li в  $Al_{\Phi}$ -РЗЭ электроды из 1 М  $LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) при  $E_{кп} = -2.9$  В. РЗЭ: 1 - Eu; 2 - Ho; 3 - Dy; 4 - Sm; 5 - Gd; 6 - Pr

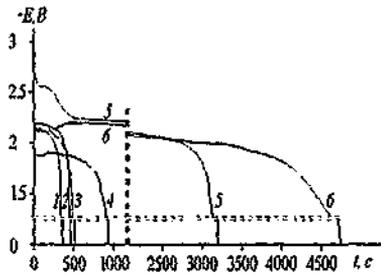


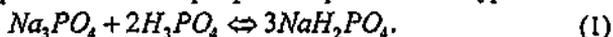
Рис. 5. Хронопотенциограммы разряда  $Al_{\Phi}$ -РЗЭ-Li-электродов в 1 М  $LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) током  $0.4 \text{ mA/cm}^2$ . РЗЭ: 1 - Dy; 2 - Ho; 3 - Eu; 4 - Pr; 5 - Gd; 6 - Sm

Наиболее высокие разрядные характеристики показали  $Al_{\phi}$ -Gd-Li (3180 с) и  $Al_{\phi}$ -Sm-Li (4680 с) электроды. В последнем случае, кроме того, имел место наиболее высокий потенциал разряда. По всей видимости, встраивание самария в приповерхностный слой подвергнутого фосфатной обработке Al электрода способствует созданию в структуре электрода наиболее благоприятных условий для накопления лития. Сопоставив данные п. 3.1.2 с данными п. 3.1.3, можно констатировать, что продолжительность разряда Al электродов, обработанных в растворе ортофосфата натрия и затем модифицированных РЗЭ, увеличивается в ряду  $Al_{\phi}$ -Dy-Li <  $Al_{\phi}$ -Ho-Li <  $Al_{\phi}$ -Eu-Li <  $Al_{\phi}$ -Pr-Li <  $Al_{\phi}$ -La-Li <  $Al_{\phi}$ -Gd-Li <  $Al_{\phi}$ -Sm-Li.

### 3.2. Влияние состава и pH фосфатирующего раствора и величины анодного тока фосфатной предобработки алюминия на последующее катодное внедрение и анодное растворение лития

Эксперименты по фосфатированию в гальваностатическом режиме проводились с целью проверки возможности ускорения процесса образования фосфатного слоя. Величины тока анодной поляризации составляли от 10 до 40 мА/см<sup>2</sup> (шаг 10 мА/см<sup>2</sup>). При обработке в растворе ортофосфата натрия на алюминии наблюдается образование толстого слоя белого рыхлого кристаллического осадка гидроксосоединений со скоростью, пропорциональной величине анодного тока. Из литературных данных известно, что в растворах двух- и трехзамещенных фосфатов, pH которых выше 6, образование поверхностных гидроксосоединений сопровождается их объемным ростом за счет встраивания в их структуру  $PO_4^{3-}$ -анионов. В кислых растворах  $NaH_2PO_4$  образующиеся поверхностные слои состоят в основном из труднорастворимых или нерастворимых двух- и трехзамещенных фосфатов. Таким образом, для создания условий, способствующих образованию прочного и устойчивого фосфатного слоя на электроде, раствор фосфатирования должен быть достаточно кислым. В то же время, слишком высокая кислотность раствора способствует тому, что скорость процесса растворения металла начинает существенно превышать скорость образования поверхностных нерастворимых фосфатов, поэтому подбор pH и состава раствора является важным и довольно сложным вопросом при разработке технологии получения фосфатных покрытий.

Добавление в исходный раствор ортофосфата натрия фосфорной кислоты приводит к образованию монофосфата натрия согласно уравнению



С учетом сказанного, при получении фосфатных покрытий в гальваностатическом режиме был использован кислый электролит, содержащий (на 1 л воды) 95 г  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  и 32 мл  $H_3PO_4$  (85 %). Кроме того, для ускорения диссоциации молекул компонентов раствора в его состав допол-

нительно вводили 5 мл HCl (37.5 %) (без добавки HCl процесс электрохимического фосфатирования не идет).

Как видно из рис. 6, в ходе фосфатной обработки потенциал Al электрода в течение некоторого временного интервала сдвигается в положительную область, после чего остается постоянным, что свидетельствует о полном зарастивании поверхности алюминия слоем фосфатов. Длительность спада потенциала зависит от плотности анодного тока. При  $i_{\text{ап}} = 10 \text{ mA/cm}^2$  время формирования фосфатного слоя составляет  $\approx 900 \text{ с}$ , при  $20 \text{ mA/cm}^2$  оно резко уменьшается до  $\approx 300 \dots 350 \text{ с}$ ; при дальнейшем повышении поляризующего тока продолжительность фосфатирования сокращается незначительно. На поверхности алюминия образуются плотные пористые фосфатные слои серого цвета. Толщина покрытия и размер пор увеличиваются с повышением величины анодного тока. При этом с ростом анодного тока потенциал фосфатированного Al электрода сдвигается в положительную область. Появление задержек и экстремумов на  $E, t$ -кривых указывает на фазовые превращения в формирующемся фосфатном слое.

В данной серии экспериментов внедрение лития в структуру фосфатированного алюминия велось до тех пор, пока не прекратится рост катодного тока. Как видно из хода  $i, t$ -кривых внедрения лития в  $\text{Al}_\phi$  (рис. 7), при увеличении тока анодной предобработки структура фосфатного покрытия становится более оптимальной для накопления лития и соответственно для более длительного разряда электрода. Так, если разряд электро-

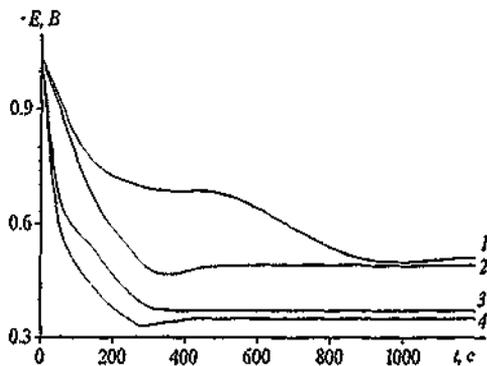


Рис. 6. Анодные хронопотенциограммы Al электрода в кислом фосфатирующем растворе при плотности анодного тока,  $\text{mA/cm}^2$ : 1 - 10; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40

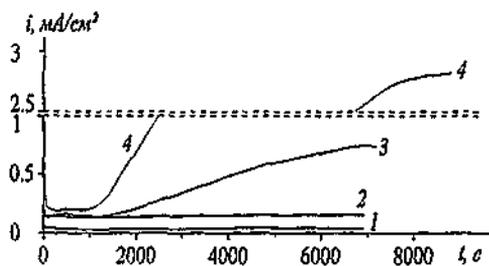


Рис. 7. Хроноамперограммы внедрения Li из  $0.6 \text{ M LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) при  $E_{\text{кп}} = -2.9 \text{ В}$  в Al электродах, фосфатированные при анодном токе,  $\text{mA/cm}^2$ : 1 - 10; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40

дов, фосфатированных при  $10 \text{ mA/cm}^2$  и  $20 \text{ mA/cm}^2$ , длился всего несколько секунд, то продолжительность разряда электродов, фосфатная предобработка которых проводилась при  $i_A \geq 30 \text{ mA/cm}^2$ , составляла уже значительную величину (рис. 8). Это обусловлено тем, что разряжающимся катионам лития требуется некоторое количество времени для того, чтобы пройти сквозь достаточно толстый фосфатный слой и затем начать внедряться

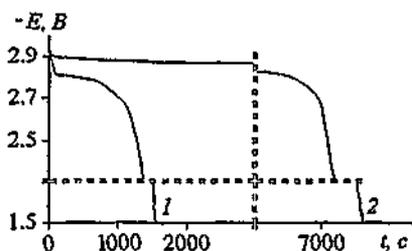


Рис. 8. Анодные хронопотенциограммы разряда  $\text{Al}_\phi\text{-Li}$  электрода в  $0.6 \text{ M LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1). Плотность разрядного тока  $i_p = 0.4 \text{ mA/cm}^2$ . Анодный ток предварительного фосфатирования  $\text{Al}$ ,  $\text{mA/cm}^2$ : 1 – 30; 2 – 40

непосредственно в металл электрода. Таким образом, толщина фосфатного слоя и степень его дефектности оказывают сильное влияние на кинетику формирования твердого раствора лития в алюминии. Благодаря особенностям структуры, фосфатный слой служит своеобразным накопителем для внедряющихся ионов  $\text{Li}^+$  и, видимо, этим обусловлены высокие величины зарядной и разрядной емкости таких электродов. При этом, в результате фосфатной обработки в гальваностатических условиях в зависимости от состава и pH фосфатирующего раствора на  $\text{Al}$  могут образовываться либо гидратированные оксиды с включениями  $\text{PO}_4^{3-}$  (щелочные среды), либо также гидратированные нерастворимые двух- и трехзамещенные фосфаты (кислые среды), способные обратимо интеркалировать / деинтеркалировать ионы  $\text{Li}^+$  и влиять на зарядно-разрядные характеристики  $\text{LiAl}_\phi$  электрода.

3.3. Влияние модифицирования фосфатного слоя ионами  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^{3+}$  на последующее внедрение и циклирование лития

Известно, что при введении фторид-ионов в нейтральные и кислые водные растворы на алюминии образуются нерастворимые фторалюминаты. В связи с этим был приготовлен фосфатирующий раствор состава (на 1 л воды): 44 г  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 6 г  $\text{KF}$ , 14.7 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%), 5 мл  $\text{HF}$  (40%) и 5 мл  $\text{HCl}$  (37.5%);  $\text{pH} \approx 5.5$ . В ходе обработки в данном растворе потенциал  $\text{Al}$  электрода сдвигается в анодную область. Процесс формирования покрытия в рассмотренных слабокислых фосфатно-фторидных растворах можно условно разделить на две стадии. На первой (в течение первых 5 с) происходит образование зародышей новой фазы и поверхность покрывается тонким фосфатным слоем темно-серого цвета. Потенциал электрода при этом резко смещается в анодную область (от  $-1.24 \text{ В}$  в момент, предшествующий включению, до  $-0.2 \text{ В}$  на 5-й секунде электролиза). Отметим, что при фосфатировании в кислых растворах, не содержащих фторид-

ионов, аналогичная стадия длится 100 – 150 с (в зависимости от величины анодного тока) (рис. 6). Таким образом, введение фторид-ионов способствует ускорению процесса образования защитного фосфатного слоя.

Можно предложить следующий механизм образования и роста фосфатного покрытия. Сначала происходит травление металла фосфорной (и, возможно, соляной) кислотой и повышение pH раствора у поверхности раздела “металл – раствор”. Раствор в приэлектродной зоне насыщается слоеобразующими ионами, а именно  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ , а также, вероятно,  $\text{OH}^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ , и на поверхности металла образуются зародыши новой фазы. В первые моменты зародышеобразование наблюдается на наиболее энергетически выгодных зонах поверхности электрода, т.е. на дефектах структуры. Затем происходит разрастание зародышей и объемный рост покрытия. Можно предположить, что все происходящее в растворе процессы взаимосвязаны друг с другом. Бесспорно, первая реакция начинается с травления поверхности металла, однако очень быстро вслед за ней начинаются реакции зарождения и роста кристаллов и т. д., которые идут одновременно.

Начиная с момента времени  $t = 5$  с, сдвиг потенциала Al электрода в анодную область резко замедляется (рис. 9). В это время на поверхности электрода, параллельно с формированием серой фосфатно-фторидной пленки, можно визуальнo наблюдать осаждение рыхлого белого осадка. Конечный продукт состоял, таким образом, из двух слоев – барьерного фосфатного и верхнего, который, опираясь на литературные данные, можно отнести к оксидным. По всей видимости, при фосфатировании в слабokислом растворе pH приэлектродного слоя в какой-то момент достигает величины 6 и/или выше, при котором создаются условия для начала осаждения верхнего слоя оксида. Отметим, что при фосфатировании алюминия в более кислых фторидсодержащих растворах (pH = 2 – 4) образования оксида на поверхности электрода не наблюдалось, однако скорость растворения Al превышала скорость образования нерастворимого фосфата. Таким образом, наиболее оптимальная величина pH электролита при электрохимическом фосфатировании Al во фторидсодержащем электролите составляет 5.5. Процесс образования покрытия при этом ускоряется по

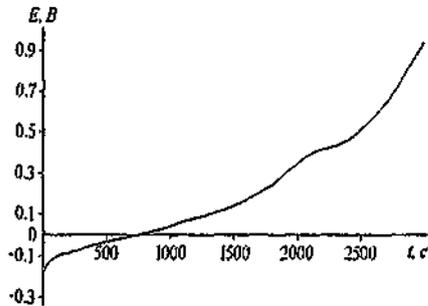


Рис. 9. Анодные хронопотенциограммы Al электрода в кислом фосфатном растворе, содержащем  $\text{F}^-$ -ионы, при плотности тока анодной поляризации  $30 \text{ мА/см}^2$

сравнению с фосфатированием в растворах, не содержащих фторид-ионов, причем скорость растворения электрода по сравнению с ним мала, однако при этом начинается осаждение на поверхности белого осадка, состоящего, по всей видимости, из гидратированных оксидных соединений с включениями фосфат-анионов.

Отметим, что без наложения анодной поляризации образование пленки в рассмотренном выше электролите идет чрезвычайно медленно (процесс образования зародышей длится час и более). Известно, что в промышленных условиях фосфатные пленки на металлах и сплавах получают обычно химически в растворах, содержащих ионы тяжелых металлов (в случае алюминия – в хромсодержащих растворах). Для проверки возможности внедрения Li в Al сквозь

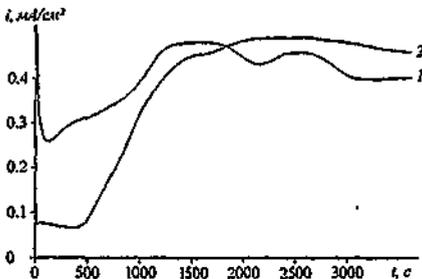


Рис. 10. Катодные хроноамперограммы внедрения Li из 0,6 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ (1:1) при  $E_{кп} = -2,9$  В в Al электроды, покрытые фосфатной пленкой в растворах: 1 – фосфатно-фторидно-хроматном; 2 – фосфатно-фторидном

подобные структуры был приготовлен стандартный промышленный электролит фосфатирования алюминия, содержащий (в расчете на 1 л воды) 8 г CrO<sub>3</sub>, 25,9 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) и 5 мл HF (40%). Операция фосфатирования производилась простым погружением предварительно подготовленных электродов в данный раствор. По истечении 15 мин поверхность электрода полностью покрывалась тонкой фосфатно-фторидно-хроматной пленкой с зеленоватым отливом,

свидетельствующим о содержании в ней хрома. По данным ИК-спектроскопии, покрытия, образующиеся на алюминии в подобных фосфатно-фторидно-хроматных растворах, в основном состоят из труднорастворимых фосфорнокислых соединений Al<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Следующим этапом было сравнение катодного поведения Al электродов, фосфатированных в двух рассмотренных растворах, в апротонном органическом электролите (0,6 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ).

Как видно из рис. 10 (кривая 1), процесс катодной интеркаляции лития более легко протекает на электроде, химически покрытом хромсодержащей пленкой. Это может быть обусловлено как небольшой толщиной, так и структурой покрытия. В случае фосфатно-фторидного покрытия диффузия лития протекает более медленно, что вызвано, по всей видимости, большой толщиной пленки. Видимо, в данном случае для миграции лития к поверхности алюминия сквозь достаточно толстый слой покрытия требуется некоторое время, что подтверждается видом кривой 2 на рис. 10.

В целом, из-за большей толщины электрохимически сформированного фосфатно-фторидного покрытия за 1 час в его структуре накапливается меньшее количество лития, нежели в хромсодержащей пленке, что подтверждается результатами гальваностатического циклирования. Из рис. 11 видно, что на 1 цикле разрядная емкость электрода с хромсодержащей пленкой выше, чем таковая для электрода с фосфатно-фторидным покрытием. Тем не менее, оба электрода показали удовлетворительную циклируемость, выдержав 6 зарядно-разрядных циклов. Как-либо механических разрушений на их поверхности после циклирования визуально не наблюдалось. Малое количество циклов обусловлено, скорее всего, обводненностью недостаточно свежего электролита. В свежем электролите электроды в ходе первого цикла разряжались 3.5 – 4 часа. Обращает на себя внимание наличие некоторого "провала" потенциала на зарядных кривых в случае электрода с хромсодержащим покрытием и отсутствие такого в случае электрода с фосфатно-фторидным покрытием. Главное преимущество, выявленное в ходе циклирования фосфатированных электродов, по сравнению с обычным LiAl, заключается в следующем. В ходе циклирования LiAl происходит постепенное смещение потенциала электрода до -3 В,

при котором начинается осаждение на поверхность электрода металлического лития, в результате чего LiAl начинает вести себя как "чистый" литиевый электрод, поэтому на каждом новом зарядном цикле приходится снижать силу зарядного тока и увеличивать продолжительность заряда. В случае электрода с фосфатно-фторидно-хроматной пленкой этот процесс существенно замедляется, а в случае электрода с двухслойной пленкой данное явление фактически устраняется (рис. 11). Таким образом, благодаря использованию фосфатных покрытий решается одна из главных про-

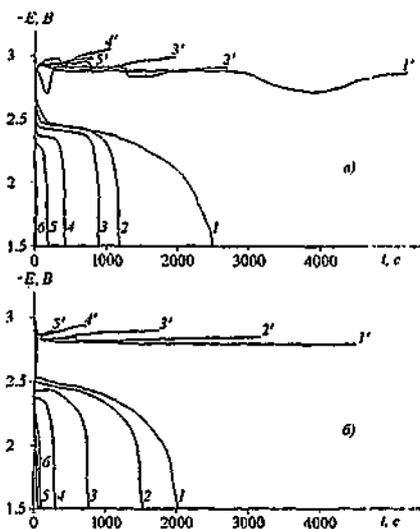


Рис. 11. Циклические хронопотенциограммы  $Al_0-Li$  электрода в 0.6 М  $LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1),  $i_p = 0.4$   $mA/cm^2$  ( $Q_p = 100\%$ ),  $i_3 = 0.2$   $mA/cm^2$  ( $Q_3 = 110\%$ ): а - фосфатная пленка осаждалась химически из фосфатно-фторидно-хроматного раствора; б - фосфатную пленку получали электрохимической поляризацией Al при  $i_{AN} = 30$   $mA/cm^2$  в фосфатно-фторидном растворе. Порядковые номера циклов: 1 - 6 - разрядные; 1' - 5' - зарядные

блем, препятствующих широкому практическому применению  $\beta$ -LiAl, а именно его неспособность к циклированию высокими токами.

#### Основные выводы:

1. Показано, что в зависимости от состава и pH раствора фосфатной предобработки на поверхности Al образуется слой, основным компонентом которого являются либо гидроксосоединения с включениями  $\text{PO}_4^{3-}$  (щелочные среды), либо нерастворимые двух- и трехзамещенные фосфаты (кислые среды). В средах с  $\text{pH} \approx 5.5$  возможно образование двух типов соединений. При введении в состав раствора ионов фтора и хрома (VI) они встраиваются в покрытие в виде фосфатов и фторалюминатов.
2. Установлено, что при внедрении La и Li в алюминий, фосфатированный в гальваностатических условиях в растворе ортофосфата натрия, наиболее благоприятствующая накоплению лития и, следовательно, более длительному разряду структура образуется при потенциале фосфатирования  $-0.7$  В и длительности обработки 80 мин.
3. При гальваностатической обработке алюминия в кислых фосфатных растворах сильное влияние на кинетику формирования твердого раствора лития в алюминии оказывают толщина фосфатного слоя и степень его дефектности, определяемые условиями предобработки, в частности величиной плотности анодного тока.
4. Изучение влияния природы РЗЭ на разрядные характеристики показало, что наилучшее влияние оказывает модифицирование фосфатного слоя самарием.
5. Исследование зарядно-разрядных свойств  $\text{Al}_\phi$ -РЗЭ-Li электродов показало, что такие электроды удовлетворительно циклируются, сохраняя механические свойства, а ход зарядной кривой отвечает образованию фазы  $\beta$ -LiAl. Показано, что такой недостаток LiAl анодов, как неспособность к циклированию высокими токами вследствие роста потенциала и начала осаждения металлического лития, устраняется при их фосфатной предобработке. Определяющую роль при этом играют толщина и структура.
6. Установлено, что состав электролита фосфатирования, определяя состав покрытия, влияет таким образом на его структуру и свойства и соответственно на циклируемость  $\text{Al}_\phi$ -РЗЭ-Li электрода. Более высокая разрядная емкость и длительность разряда достигаются на электроде, химически обработанном в хромсодержащем растворе. На электроде, сформированном электрохимически в растворах, не содержащих хромат-анионов, образуется значительно более толстая пленка, которая, с одной стороны, в некоторой степени затрудняет миграцию лития, а с другой стороны, более эффективно предохраняет активное вещество электрода от взаимодействия с электролитом, предотвращая его дегра-

дацию и обеспечивая возможность циклирования более высокими токами.

7. Результаты работы позволяют дать следующие технологические рекомендации. Фосфатирование в щелочном растворе ортофосфата более предпочтительно вести при потенциале  $-0.7$  В в течение 80 мин. Гальваностатическая обработка в кислых растворах с добавкой фосфорной и соляной кислот позволяет сократить длительность обработки до 10 – 15 мин, ток поляризации при этом должен составлять не менее 30 мА/см<sup>2</sup>. Использование состава, содержащего хромовый ангидрид, позволяет вести процесс без наложения поляризации в течение 10 – 15 мин. С точки зрения экологии более предпочтительным является раствор, не содержащий хрома (VI). При введении в раствор фторид-ионов процесс образования защитного фосфатного слоя значительно ускоряется; большую роль при этом играет pH электролита. При увеличении кислотности раствора фосфатирование электрода идет медленнее, чем его анодное растворение, поэтому оптимальная величина pH должна лежать в пределах 4.5 – 5.5. Это позволяет обеспечить стабильное циклирование Al<sub>0</sub>-PЗЭ-Li плотностями тока 0.4 мА/см<sup>2</sup>.

**Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Ключев, В. В. Влияние фосфатной обработки на процесс катодного внедрения лантана и лития в алюминиевую матрицу / В. В. Ключев, Л. Е. Апаликова, С. С. Попова // Теория и практика электрохимических технологий. Современное состояние и перспективы развития : материалы научно-практической конференции. – Екатеринбург, 2003. – С. 125-126.
2. Ключев, В. В. Влияние анодной обработки алюминия в растворах фосфатов на кинетику катодного внедрения лантана и лития из апротонных органических растворов / В. В. Ключев, С. С. Попова, Л. Е. Апаликова // Электрохимическая энергетика. – 2004. – Т. 4, № 1. – С. 36-42.
3. Ключев, В. В. Влияние потенциала фосфатной обработки алюминиевой матрицы на циклируемость Al<sub>0</sub>-La-Li-электрода в апротонном органическом растворе / В. В. Ключев, Л. Е. Апаликова, С. С. Попова // Известия вузов. Серия Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47, № 4. – С. 111-114.
4. Ключев, В. В. Влияние времени фосфатной обработки на процесс формирования пленочного LiLaAl электрода и его разрядные характеристики / В. В. Ключев, Л. Е. Апаликова, С. С. Попова // Приоритетные направления в развитии химических источников тока : материалы III Междунар. симпозиума. – Иваново : Иванов. ГХТУ, 2004. – С. 60-62.
5. Ключев, В. В. Влияние фосфатной обработки на процесс катодного

- внедрения лантана и лития в алюминиевую матрицу / В. В. Клюев // Всероссийский конкурс среди учащейся молодежи высших учебных заведений Российской Федерации на лучшие научные работы по естественным наукам : тезисы научных работ. – Саратов : СГТУ, 2004. – С. 176-178.
6. Клюев, В. В. Взаимосвязь “состав – структура – свойство” при анодном окислении алюминия в кислых растворах фосфатов РЗЭ / В. В. Клюев, С. С. Попова, Т. В. Захарова и др. // Химия твердого тела и функциональные материалы : труды Междунар. конференции. – Екатеринбург : Ин-т химии твердого тела УрО РАН, 2004. – Т. 2. – С. 337.
  7. Клюев, В. В. Вторичная периодичность сплавов системы Al-РЗЭ-Li, сформированных в алюминиевом электроде-матрице, подвергнутом фосфатной обработке / В. В. Клюев, С. С. Попова, Т. В. Захарова, И. Ю. Гоц // Химия твердого тела и функциональные материалы : труды Междунар. конференции. – Екатеринбург : Ин-т химии твердого тела УрО РАН, 2004. – Т. 2. – С. 431.
  8. Клюев, В. В. Влияние анодной обработки в растворах фосфатов на процесс катодного внедрения лантана и лития в алюминиевую матрицу / В. В. Клюев, Л. Е. Апаликова, С. С. Попова // Актуальные проблемы электрохимической технологии : сб. статей молодых ученых. – Саратов : СГТУ, 2005. – С. 285-292.

Клюев Владимир Владимирович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОЙ  
ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФОСФАТНОГО СЛОЯ  
В АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕ ПРИ КАТОДНОМ ВНЕДРЕНИИ  
РЗЭ И ЛИТИЯ**

Автореферат

Корректор О. А. Панина

Подписано в печать 20.11.06

Бум. тип.

Усл. печ. л. 1.0

Тираж 100 экз.

Заказ 524

Саратовский государственный технический университет

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Формат 60x84 1/16

Уч.-изд. л. 1.0

Бесплатно

Отпечатано в РИЦ СГТУ, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77