

УДК 541.136

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТАЦИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ АКТИВНЫХ МАСС СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

Ю. Б. Каменев, Н. И. Чунц, С. Р. Балущкина

Научно-технический центр ЗАО «Электротяга», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sofi_sbor@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.09 г.

Данная работа посвящена исследованию процесса сульфатации отрицательных активных масс. Авторы показали зависимость степени сульфатации свинцового электрода от его выдержки в разряженном состоянии. Изучено влияние добавок сульфата аммония на процесс десульфатации.

Ключевые слова: свинцовый электрод, отрицательно-заряженный электрод, потенциодинамические кривые, сульфатация, десульфатация, десульфатирующая добавка, сульфат аммония.

This article is dedicated to the investigation of sulfatation process of negative active mass. The authors showed a dependence of sulfatation degree of lead electrode from time of keeping in discharged station. It was studied the influence of addition of ammonium sulfate on desulfatation process.

Key words: lead electrode, negative charged electrode, potentiodynamic cyclic voltammograms, sulfatation, desulfatation, desulfatations addition, sulphate ammonium.

ВВЕДЕНИЕ

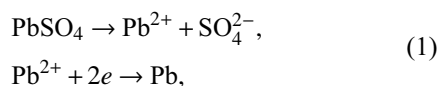
Анализ эксплуатации свинцово-кислотных аккумуляторов показал, что основными причинами ограничения их срока службы являются:

- коррозия положительных токоотводов;
- рост сопротивления контактного коррозионного слоя;
- потеря контакта положительной активной массы (ПАМ) с токоотводом (оплывание);
- необратимая сульфатация отрицательной активной массы (ОАМ);
- рост свинцовой губки между положительными и отрицательными электродами, приводящей к образованию коротких замыканий.

D. Pavlov [1] отмечал, что если ресурс аккумуляторов ограничен проводимостью контактного коррозионного слоя на границе токоотвод/ПАМ, то наработка аккумулятора составляет 30–50 циклов. Если ограничение ресурса определяется оплыванием активных масс, то наработка аккумуляторов составляет 200–300 циклов. И наконец, если ресурс аккумуляторов определяется коррозией положительных токоотводов, то наработка составит 1000–1500 циклов.

В настоящей работе исследовалась сульфатация отрицательной активной массы как причина ограничения ресурса аккумуляторов.

Процесс заряда ОАМ протекает по схеме



включающей стадию химического растворения сульфата свинца (1а) и электрохимического восстановления ионов свинца (1б). Первая стадия зависит от концентрации и температуры электролита и во многом определяет скорость заряда ОАМ в целом.

В процессе эксплуатации свинцовых аккумуляторов часто создаются условия замедления стадии (1) при заряде. Это возможно по двум основным причинам. Первая причина связана с укрупнением кристаллов PbSO_4 и как следствие этого замедлением скорости их растворения в результате снижения суммарной поверхности и дефектности сульфатов свинца. В соответствии с известным уравнением Томсона

$$\ln P = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho \cdot r}, \quad (2)$$

где P — равновесное давление пара над кристаллом, σ — поверхностное натяжение, M — молекулярная масса, ρ — плотность, r — радиус кристалла, скорость растворения мелких кристаллов выше скорости растворения крупных. Укрупнение кристаллов сульфата свинца может происходить по следующим причинам: 1) в результате длительного хранения аккумулятора в разряженном состоянии, 2) в результате систематического применения глубоких разрядов, 3) при эксплуатации аккумуляторов в условиях постоянного недозаряда, 4) при повышении концентрации кислоты, 5) при хранении аккумуляторов при повышенных температурах, 6) при образовании в аккумуляторах коротких замыканий.

Второй причиной, вызывающей сульфатацию, может быть адсорбция на поверхности кристаллов

сульфата свинца поверхностно-активных веществ (ПАВ), тормозящих процесс их растворения [2]. Источником ПАВ могут быть как органические примеси из электролита, так и примеси, выщелачивающиеся из материала сепаратора. В пользу второго механизма сульфатации говорит тот факт, что ПАМ подвержена сульфатации в меньшей степени, чем ОАМ, так как при потенциалах эксплуатации положительного электрода имеет место процесс окисления органики. Известно также, что использование очищенных электролитов приводит к снижению скорости сульфатации ОАМ.

В настоящей работе исследовалось влияние длительной стоянки разряженного аккумулятора на скорость сульфатации ОАМ, а также влияние некоторых добавок на эффективность её десульфатации.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрод для потенциодинамических исследований изготавливался из свинца марки С0. Видимая поверхность электрода составляла 1 см². Поверхность электрода зачищалась до блеска и затем электрод потенциодинамически циклировался в диапазоне $-0.7 \Leftrightarrow 0.0$ В (здесь и далее потенциалы даны относительно н. в. э.) при скорости 10 мВ/с для формирования на его поверхности губчатого свинца. Циклирование проводилось до стабилизации площади анодных и катодных пиков. В качестве электролита использовался специально очищенный раствор 5.3М H₂SO₄.

После проведения операций по подготовке поверхности электрода раствор кислоты заменялся на свежий и снималась потенциодинамическая кривая в диапазоне $-0.7 \Rightarrow 0.0 \Rightarrow -0.7$ В со скоростью 10 мВ/с (стандартная кривая). Далее электрод выдерживался в течение 3 мин при потенциале -0.7 В, после чего проводилась поляризация в диапазоне $-0.7 \Rightarrow 0.0$ В со скоростью 10 мВ/с. После достижения потенциала 0.0 В поляризация отключалась, и электрод выдерживался в течение 0 ÷ 4000 мин (пауза). После паузы проводилась потенциодинамическая поляризация электрода в диапазоне $0.0 \Rightarrow -0.7$ В и определялось влияние длительности паузы на величину катодного пика. Величина катодного пика определялась как площадь пика в диапазоне $-0.35 \div -0.60$ В.

С целью оценки десульфатирующего эффекта циклирования электрода после длительной паузы в разряженном состоянии последний поляризовали в диапазоне $-0.7 \Rightarrow 0.0$ В, выдерживали без поляризации в течение 1060 мин, далее циклировали в диапазоне $0.0 \Rightarrow -0.7 \Rightarrow 0.0$ В и определяли зависимость величины катодного пика от числа проведённых циклов.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Влияние выдержки после разряда на эффективность заряда

На рис. 1 представлены потенциодинамические кривые (ПДК) полученные для свинцового электрода в диапазоне потенциалов $-0.7 \Leftrightarrow 0.0$ В при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с.

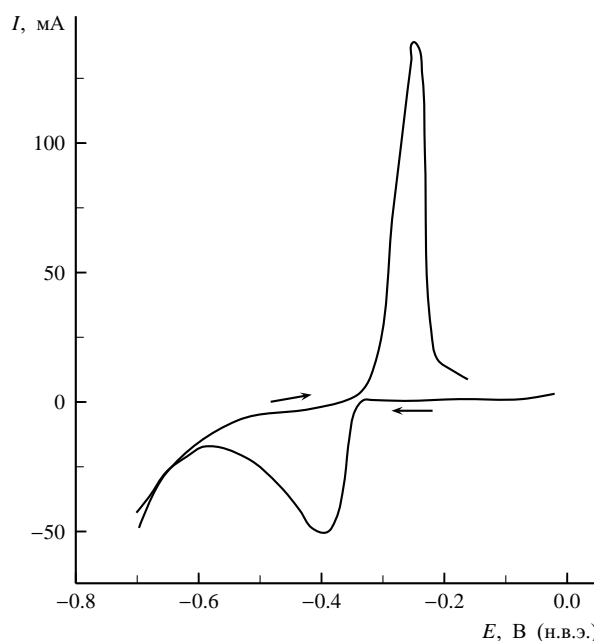
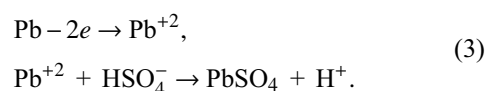


Рис. 1. Потенциодинамические кривые для свинцового электрода (стандартная кривая)

Анодный пик связан с процессом разряда электрода, когда протекает процесс



При этом на поверхности электрода формируется сульфатная плёнка и имеет место солевая пассивность [3]. Согласно механизму, предложенному Павловым с соавторами [4], внутренние слои сульфатного слоя подщелачиваются. Это происходит потому, что сульфатная плёнка обладает селективной проводимостью и тормозит диффузию через неё анионов HSO₄⁻. Во внутренних слоях возникает ситуация, когда переход в раствор катионов Pb⁺² не может быть скомпенсирован анионами HSO₄⁻, и для сохранения электронейтральности раствора внутренний объём сульфатного слоя должны покидать наиболее подвижные катионы H⁺, что приводит к подщелачиванию раствора. В таких условиях становится возможным образование основных сульфатов свинца, формирующихся под слоем сульфата свинца.

Можно сделать приближённую оценку активности кислоты в порах сульфатного слоя с помощью кривых спада потенциала. Спад потенциала свинцового электрода при отключении поляризации связан с устранением омического падения напряжения, разрядом двойного электрического слоя и изменением активности кислоты в порах плёнки сульфата свинца. Первые две составляющие спада потенциала реализуются практически мгновенно, тогда как третья составляющая может быть заметно растянута во времени. На основе оценки изменения потенциала после отключения поляризации можно приближённо определить изменение активности кислоты в порах сульфатной плёнки, определяемое диффузией её из объёма раствора

$$a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \exp \left[-\frac{zF}{RT} \cdot (E - E_0) \right]. \quad (4)$$

На рис. 2 представлены кривые спада потенциала, полученные после поляризации свинцового электрода при потенциале -0.09 В в течение 5–300 с, а на рис. 3 показана зависимость pH раствора серной кислоты от логарифма его концентрации (моль/л). Из рис. 2 видно, что после 1 с поляризации при -0.09 В потенциал за 0.2 с падает до -320 мВ, что, в соответствии с формулой (3) и рис. 3, отвечает значению pH в приэлектродном слое на уровне примерно -0.3 – -0.4 . За этот период поляризации на поверхности электрода формируется неплотная плёнка сульфата свинца, которая не может препятствовать выравниванию концентрации кислоты в порах, и за 0.6 с потенциал электрода достигает значения -0.360 В, что соответствует потенциалу свинцового электрода в 5.26M растворе H_2SO_4 . По мере увеличения длительности анодной поляризации потенциал электрода через 0.2 с после прекращения поляризации возрастает, что указывает на снижение активности кислоты в порах сульфатной плёнки и рост pH. При этом имеет место также замедление скорости выравнивания кислоты в порах плёнки и объёма кислоты. После 300 с поляризации потенциал электрода через 0.2 с равен -0.125 В, что соответствует pH 6–7. Медленный спад потенциала свидетельствует о росте плотности плёнки сульфата на поверхности свинцового электрода.

Таким образом, в порах сульфатной плёнки, формируемой при анодном окислении сульфата свинца, создаются условия для образования основных солей свинца.

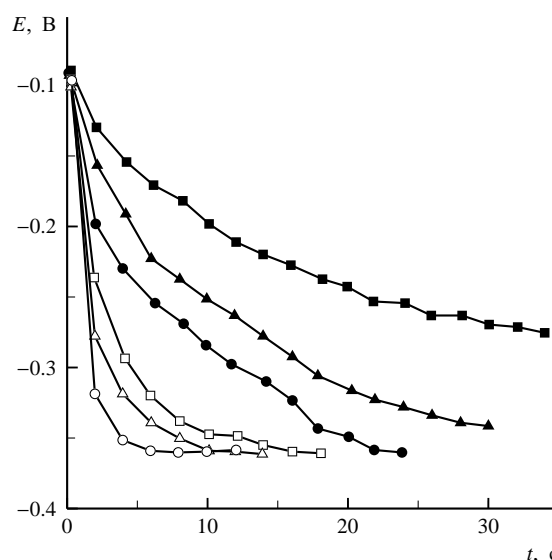


Рис. 2. Кривые спада потенциала после поляризации при -0.09 В в течение 1 (o), 5 (Δ), 15 (□), 45 (●), 180 (▲) и 300 с (■) в растворе 5.26M H_2SO_4

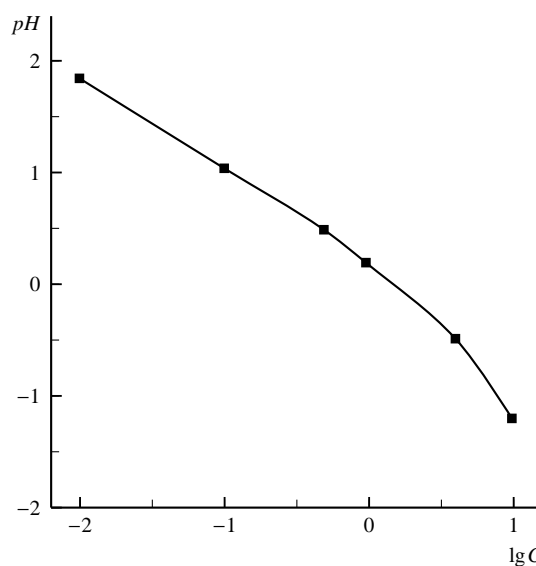
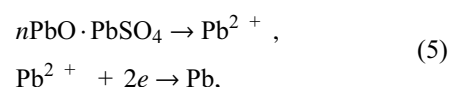


Рис. 3. Зависимость значения pH от концентрации раствора кислоты (моль/л)

Наличие основных солей свинца может значительно влиять на эффективность заряда ОАМ. Так как заряд ОАМ идёт по схеме



где $n = 0, 1, 3, 4$, то эффективность его зависит от растворимости сульфатов свинца. В таблице даны значения констант равновесия сульфатов и оксидов свинца [5].

Константы равновесия сульфатов и оксидов свинца

Реакция	Константа равновесия
$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$
$PbO \cdot PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+}$	48
$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+}$	$5 \cdot 10^{20}$
$PbO \rightleftharpoons Pb^{2+}$	$6.2 \cdot 10^{12}$
$5PbO \cdot 2H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+}$	10^{63}

Значительно более высокая скорость растворения основных солей свинца должна определять повышенную скорость заряда ОАМ, содержащей такие соли. Следовательно, фазовый состав разряженной ОАМ должен существенно влиять на эффективность её последующего заряда.

Катодный пик на рис. 1 связан с процессом восстановления сульфатной плёнки, образованной на поверхности электрода в процессе анодной поляризации. Если катодная развёртка потенциала начинается сразу после достижения конечного анодного потенциала, то площади анодного и катодного пиков примерно равны друг другу. Однако если по достижению конечного анодного потенциала на время прекратить поляризацию (пауза), а затем начать её с конечного анодного потенциала в катодную сторону, то величина катодного пика будет заметно снижаться, что связано с сульфатацией реакционного слоя электрода. На рис. 4 представлены катодные пики, полученные после анодного окисления свинцового электрода и пауз различной продолжительности.

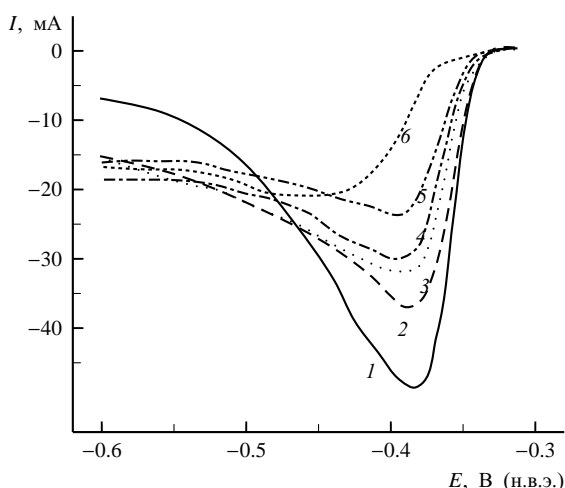


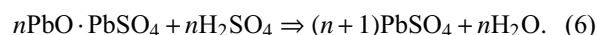
Рис. 4. Зависимость площади катодного пика от продолжительности выдержки после анодной поляризации, мин: 1 — стандартная, 2 — 30 мин, 3 — 60 мин, 4 — 240 мин, 5 — 390 мин, 6 — 1080 мин

Можно предполагать, что снижение катодного пика (торможение зарядного процесса) связано

с перекристаллизацией сульфата свинца (разряженной ОАМ) в процессе паузы, приводящей к укрупнению кристаллов $PbSO_4$.

В период паузы мелкие кристаллы, имеющие, в соответствии с уравнением (2), более высокое значение упругости растворения, будут растворяться, а перешедшие в раствор ионы Pb^{2+} будут осажаться на поверхности крупных кристаллов. Таким образом, кривая распределения кристаллов сульфата свинца по радиусам сместится в сторону их увеличения. Снижение величины суммарной поверхности и дефектности кристаллов сульфата свинца приведёт к снижению скорости их растворения и, соответственно, к уменьшению эффективности зарядного процесса.

Другая причина снижения скорости заряда связана с тем, что в процессе стоянки происходит диффузия ионов HSO_4^- в поры поверхностного сульфатного слоя и сульфатация основных солей свинца с образованием малорастворимого $PbSO_4$:



Снижение скорости первой стадии процесса (5) тормозит скорость зарядного процесса в целом. Перекристаллизация и образование рыхлого крупнокристаллического слоя сульфата свинца также способствует ускорению процесса сульфатации основных солей и торможению процесса заряда.

На рис. 5 представлена зависимость отношения катодного пика после паузы к величине пика, полученного без паузы, от длительности последней. Видно, что увеличение паузы после анодной поляризации значительно снижает величину катодного пика, что указывает на уменьшение скорости заряда. Такое снижение эффективности заряда, как указывалось ранее, связано с ростом размеров кристаллов сульфата свинца и уменьшением скорости их растворения, а также с сульфатацией солевого поверхностного слоя. Рассматриваемая кривая имеет два участка. На первом участке (0–400 мин) параметр $Q_{ЗАР} / Q_{СТ}$ изменяется в диапазоне 1.0–0.57. Скорость изменения равна $1.08 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. На втором участке (400–1060 мин) параметр $Q_{ЗАР} / Q_{СТ}$ изменяется в диапазоне 0.57–0.47, скорость изменения равна $6.5 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$. При дальнейшем увеличении длительности паузы параметр $Q_{ЗАР} / Q_{СТ}$ становится постоянным (0.47). Таким образом, снижение эффективности заряда, в данных условиях эксперимента, происходит в основном в период до 400 мин. При дальнейшем увеличении длительности паузы процесс снижения эффективности заряда существенно замедляется.

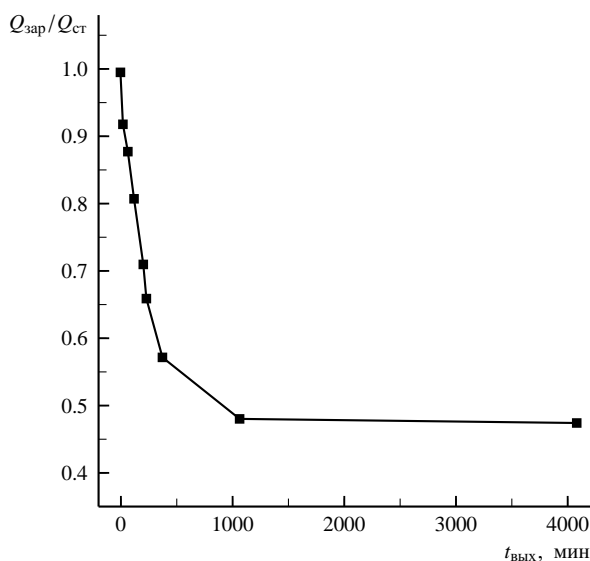


Рис. 5. Зависимость отношения $Q_{\text{зар}}/Q_{\text{ст}}$ для катодного пика от длительности паузы

На рис. 6 показаны потенциодинамические кривые, полученные в диапазоне потенциалов $-0.7 \Leftrightarrow 0.0$ В после длительной стоянки разряженного электрода (1060 мин). Для сравнения представлена стандартная потенциодинамическая кривая.

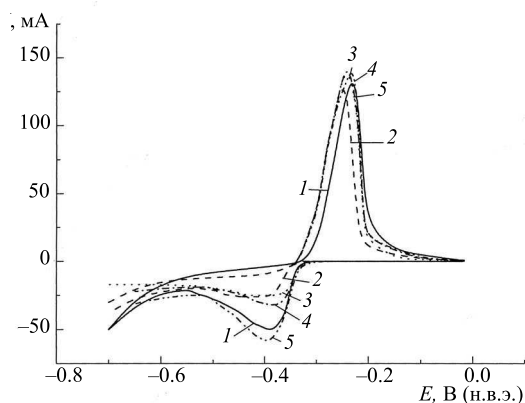


Рис. 6. Потенциодинамические кривые, полученные после длительной паузы, мин: 1 — стандартная; 2 — 1-й цикл; 3 — 2-й цикл; 4 — 5-й цикл; 5 — 18-й цикл

Видно, что

- катодный пик на кривой, полученной на зарядной кривой сразу после стоянки, значительно меньше по площади катодного пика на стандартной кривой;
- по мере циклирования площадь катодного пика возрастает и к 18-му циклу достигает постоянной величины;
- анодный пик, полученный после сразу после первого, идущего за паузой заряда, несколько меньше анодного пика на стандартной кривой;
- по мере циклирования анодный пик быстро возрастает и к 4-му циклу достигает постоянного

значения, превышающего величину стандартного анодного пика;

- анодный пик смещён в катодную сторону примерно на 25 мВ.

На рис. 7 показано изменение площади катодного и анодного пиков при циклировании после стоянки.

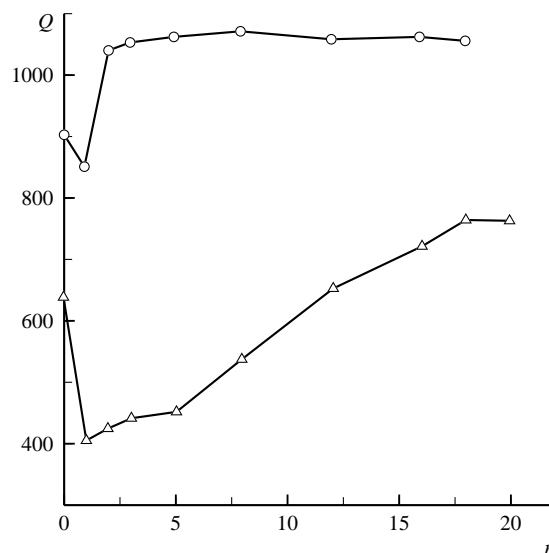


Рис. 7. Изменение площадей анодного (о) и катодного (Δ) пиков при циклировании после длительной паузы

При анодной поляризации до 0.0 В на поверхности гладкого электрода формируется мелкокристаллический сульфатный слой, пассивирующий электрод. При последующей катодной поляризации происходит практически полное восстановление этого слоя по схеме (5). Если после анодной поляризации имеет место длительная бестоковая пауза, то происходит рост кристаллов сульфата свинца. Как отмечалось выше, рост кристаллов сульфата замедляет их повторный заряд, что определяет как снижение высоты катодного пика, так и сдвиг восходящего участка катодного пика в отрицательную сторону.

При высокой катодной поляризации формирование активного материала (губчатый свинец) происходит не только на поверхности электрода, но и на поверхности кристаллов сульфата свинца. Процесс этот постепенно распространяется от электропроводящих участков по поверхности кристаллов сульфата свинца. Таким образом, формируется активная масса, участвующая в процессе разряда, локализованная на поверхности первичных крупных кристаллов сульфата свинца.

При разряде, в условиях значительной анодной поляризации, образуется мелкокристаллический вторичный сульфатный слой, покрывающий

крупные кристаллы первичного сульфата. Отмечаемое на потенциодинамических кривых снижение перенапряжения процесса разряда может быть связано с тем, что кристаллизация сульфата свинца происходит на родственной ему подложке.

Вторичный слой сульфата свинца восстанавливается с перенапряжением, аналогичным перенапряжению восстановления слоя сульфата свинца, образующегося при разряде без паузы. Об этом свидетельствует полное совпадение восходящих участков катодных пиков, полученных при циклировании с аналогичным участком стандартной кривой. Практическое равенство площадей анодных пиков (разрядной ёмкости) при малой площади катодного пика указывает на то, что на первых циклах происходит получение «дополнительной» ёмкости за счёт частичного восстановления крупных кристаллов сульфата свинца, идущего при значительных поляризациях.

По мере циклирования электрода поверхность и глубина слоя вторичного сульфата свинца увеличиваются, что приводит к повышению эффективности зарядного процесса, выражающегося в росте высоты и площади катодного пика.

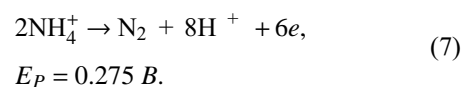
Таким образом, полученные результаты позволяют предполагать, что при отсутствии паузы после разряда электрода поверхность последнего покрыта слоем небольших по размеру кристаллов сульфата свинца, которые легко восстанавливаются при заряде. Если же после разряда имела место длительная пауза, то реакционная активная масса формируется как на поверхности электрода, так и на поверхности образованных в процессе стоянки крупных кристаллов сульфата свинца. Длительное циклирование таких электродов с выходом в область высоких катодных потенциалов приводит к постепенному снижению доли первичного сульфата и росту эффективности процесса заряда.

3.2. Влияние добавки сульфата аммония

Одним из способов десульфатации свинцовых электродов является повышение растворимости сульфата свинца. Этого можно достичь либо повышением температуры, либо использованием специальных добавок.

Одной из таких добавок является сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [6]. Растворимость комплекса $\text{Pb}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ в воде при 20°C составляет 139 мг/л, что в 3.3 раза выше растворимости PbSO_4 . Следует учитывать, что ион аммония будет окисляться на положительном электроде до азота

по реакции



На рис. 8 показано влияние добавки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5%) на ход потенциодинамических кривых (стандартных) при циклировании без паузы после анодной поляризации. Видно, что добавка в электролит 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ увеличивает площадь как анодного, так и катодного пиков в среднем на 35%. Увеличение разрядной ёмкости свинцового электрода при добавке в электролит $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ может быть связано с влиянием этой добавки на растворимость сульфата свинца. Рост растворимости способствует образованию при разряде крупнокристаллической менее плотной структуры сульфата, которая в меньшей степени пассивирует электрод, повышая его разрядную ёмкость.

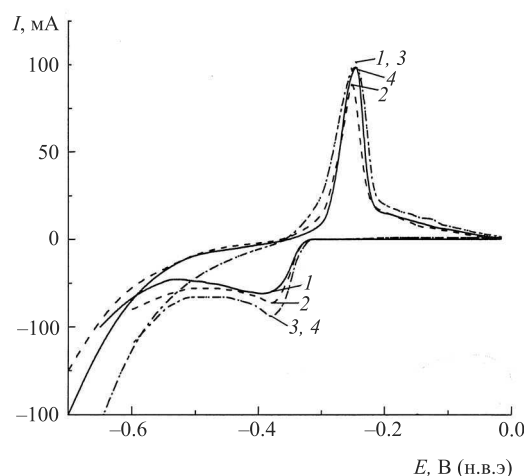


Рис. 8. Стандартные поляризационные кривые в электролите с добавкой 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в процессе циклирования: 1 — стандартная; 2 — 1-й цикл; 3 — 2-7-й циклы; 4 — 12-15-й циклы

На рисунке также видно, что добавка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ повышает эффективность зарядного процесса, что определяется как повышением крутизны восходящей ветви катодного пика, так и ростом его площади. Это связано с увеличением растворимости свинца — процесса, являющегося первой стадией заряда свинцового электрода.

На рис. 9 а, б показаны потенциодинамические кривые, полученные при циклировании после длительной паузы (17 ч) в растворах кислоты, содержащих 2 и 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

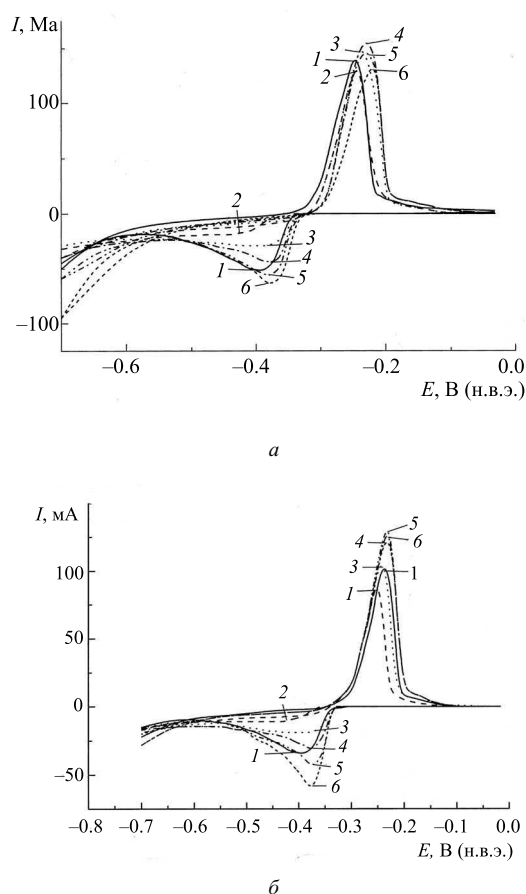


Рис. 9. Потенциодинамические кривые, снятые последовательно после длительной паузы в растворе, содержащем 2% *a* и 5% *б* сульфата аммония: 1 — стандартная; 2 — 1-й цикл; 3 — 2-й цикл; 4 — 5-й цикл; 5 — 8-й цикл; 6 — 13-16-й циклы; 1 — стандартная; 2 — 1-й цикл; 3 — 2-й цикл; 4 — 5-й цикл; 5 — 8-й цикл; 6 — 15-17-й циклы

Из рисунков видно, что потенциодинамическое циклирование электрода после длительной паузы в разряжённом состоянии приводит к существенному росту катодного пика. При этом увеличение концентрации сульфата аммония в растворе способствует росту катодного пика и ускорению процесса восстановления зарядных характеристик после сульфатации электрода.

На рис.10 представлены зависимости отношения площади катодного пика после n -го цикла к величине площади катодного пика, полученного после длительной стоянки (Q_n/Q_1), от номера цикла. Зависимости получены в растворе 5.26M H_2SO_4 с добавками 0, 2, 5 и 10% $(NH_4)_2SO_4$. На рисунке видно, что добавка сульфата аммония в раствор кислоты способствует значительному увеличению скорости заряда при циклировании после длительной выдержки свинцового электрода в разряжённом состоянии. Так, за 18 циклов площадь катодного пика в чистом растворе кислоты выросла в 1.9 раз. Тогда как в растворе с 2% $(NH_4)_2SO_4$ площадь

катодного пика за 9 циклов возросла в 2.1 раза, в растворе с 5% $(NH_4)_2SO_4$ за 15 циклов — в 3.6 раза.

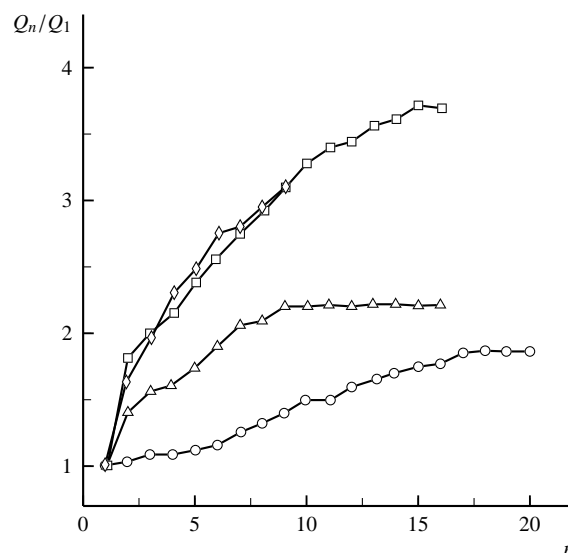


Рис. 10. Влияние концентрации сульфата аммония на величину Q_n/Q_1 в процессе восстановительного циклирования. Концентрация сульфата аммония: 0 (○), 2 (△), 5 (□) и 10% (◇)

Характер кривых в растворах с содержанием сульфата аммония 5 и 10% практически идентичен, что указывает на наличие предельной концентрации добавки, влияющей на эффективность заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получена зависимость степени сульфатации свинцового электрода от его выдержки в разряжённом состоянии. Показано, что эффективная сульфатация электрода протекает в течение ограниченного времени. При дальнейшем увеличении выдержки электрода в разряжённом состоянии степень его сульфатации остаётся практически неизменной.

Установлено, что снижение эффективности заряда после выдержки электрода в разряжённом состоянии связано не только с ростом размеров кристаллов сульфата свинца, но и с изменением фазового состава разряжённой отрицательной активной массы в результате сульфатации основных солей свинца. Циклирование засульфатированного свинцового электрода снижает степень его сульфатации.

Показано, что введение в раствор H_2SO_4 добавки сульфата аммония эффективно снижает сульфатацию свинцового электрода.

Использованный метод ускоренной оценки эффективности тех или иных соединений в качестве десульфатирующих добавок может быть применён при выборе последних.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pavlov D.* // Power Sources. 1996. Vol. 53. P. 9–21.
2. *Попова Т. И., Кабанов Б. И.* // ЖПХ. 1959. Т.32, №2. С. 326–336.
3. *Лызлов Н. Ю., Азуф И. А.* // Сборник работ по ХИТ. Вып.13. Л.: Энергия, 1978. С. 10–14.
4. *Pavlov D., Papazov G., Iliev S. J.* // Electrochem.Soc. 1972. Vol.119, №1. P.8–19.
5. *Berndt D.* Maintenance-Free Batteries, Research press Ltd, 1997. 498 p.
6. *Дасоян М. А., Азуф И. А.* Современная теория свинцового аккумулятора. Л.: Энергия, 1978. 326 с.