

УДК 541.136

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Pb-Sn-Ca-Al-Ba СПЛАВОВ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

И. В. Зотова, М. М. Бурашникова, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет, Россия

E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Поступила в редакцию 01.09.2012 г.

Изучены электрохимические свойства многокомпонентных сплавов Pb-Sn-Ca-Al-Ba с различным содержанием бария. Установлено, что добавка бария уменьшает электрохимическую активность сплавов при их длительном циклировании, а также снижает перенапряжение выделения водорода и кислорода.

Ключевые слова: свинцовые сплавы для решеток, барий, свинцово-кислотный аккумулятор.

Electrochemical properties of Pb-Sn-Ca-Al-Ba alloys with the various content of barium are studied. It is established that the additive of barium reduces electrochemical activity of alloys at their cycling, and also reduces hydrogen and oxygen overvoltage.

Key words: lead grid alloys; barium, lead-acid battery.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей увеличения удельных характеристик свинцово-кислотных аккумуляторов является применение тонких решёток для изготовления положительных и отрицательных пластин. Это предполагает использование для решёток аккумуляторов таких сплавов, которые наряду с высокими механическими свойствами обладают низкой скоростью коррозии. Увеличение содержания кальция в свинцовых сплавах улучшает их механические свойства: твёрдость, предел прочности на разрыв, предел текучести [1, 2], однако при этом значительно снижается их коррозионная стойкость. Использование Pb-Sn-Ca-Al сплавов с низким содержанием кальция способствует улучшению их стойкости к коррозии, а добавление олова предотвращает соответствующую деградацию механических свойств. Дальнейшее повышение механических и коррозионных характеристик свинцово-оловянно-кальциевых сплавов возможно при дополнительном их легировании различными компонентами. Анализ литературных источников показал, что в качестве таких добавок были исследованы натрий [3], литий [4–6], стронций [7], самарий [8–10], лантан [11], церий [12]. В работе [13] было показано, что свинцово-оловянно-кальциевые сплавы с добавкой бария обладают высокими механическими свойствами, например

предел прочности при растяжении у них на 40% выше, чем у контрольного сплава. Это позволяет изготавливать более тонкие решётки для электродов, что существенно сокращает их стоимость. Кроме того, сплав, содержащий барий, приготовленный методом непрерывного литья, показал меньшую потерю веса при коррозионных испытаниях по сравнению с контрольным материалом.

Однако в литературе практически отсутствуют сведения по электрохимическому поведению сплавов Pb-Sn-Ca-Ba. Поэтому целью данного исследования явилось изучение электрохимического поведения сплавов Pb-Sn-Ca-Al-Ba с различным содержанием бария в растворе серной кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление рабочих электродов

В качестве объектов исследования были использованы свинцово-оловянно-кальциевые сплавы с различным содержанием бария: Pb – 1.0 мас.%, Sn – 0.06 мас.%, Ca – 0.015 мас.%, Al – x мас.%, Ba ($x = 0$ (сплав 1), $x = 0.015$ (сплав 2), $x = 0.03$ (сплав 3), $x = 0.06$ (сплав 4)).

Сплавы, содержащие барий, получали путём добавления в сплав, содержащий Pb – 1.0 мас.%, Sn – 0.01 мас.%, Ca – 0.015 мас.%, Al, кальциево-алюминиевого (80 мас.% Ca – 20 мас.% Al) и свинцово-бариевого (90 мас.% Pb – 10 мас.% Ba) сплавов.

Компоненты сплавов сплавляли в алундовых тиглях, помещенных в печь сопротивления при температуре 500°C (для кальциево-алюминиевого и свинцово-бариевого сплавов температура составляла 850°C) в течение 3 ч в атмосфере аргона. Затем расплав заливали во фторопластовую форму, нагретую до 200°C. Полученные круглые пластинки диаметром 25 мм и толщиной 2 мм выдерживались в печи при температуре 200°C в течение 5 ч для гомогенизации сплавов.

Поверхность рабочего электрода подготавливалась механической полировкой наждачной бумагой с последовательным уменьшением размера зерна до 10 мкм. Далее электроды полировались с помощью войлока и погружались в раствор для химической полировки свинца (99 об. % CH_3COOH , 1 об. % H_2O_2). Перед погружением в раствор электролита рабочий электрод промывали бидистиллированной водой и обрабатывали спиртом.

Циклическая вольтамперометрия

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной ячейке. Ag, AgCl/KCl электрод использовался в качестве электрода сравнения ($E^0=0.201\text{В}$ (н.в.э.) при 25°C). Все потенциалы представлены в работе относительно нормального водородного электрода (н.в.э.). Платиновая пластина (Pt 99,99%) была использована в качестве вспомогательного электрода. Электролит – это раствор 4.8М H_2SO_4 , приготовленный из H_2SO_4 (х.ч.) и бидистиллированной воды. Перед каждым экспериментом электрод выдерживался при катодном потенциале в -0.9 В в течение 10 мин для удаления оксидов, образованных на поверхности во время предварительной обработки. Измерения методом циклической вольтамперометрии проводились с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемого ПК.

Для каждого электрода циклические вольтамперометрические кривые снимались двумя способами: при скорости развертки потенциала $1\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ в течение пяти циклов в интервале потенциалов от -0.9 до 2.5 В ; при скорости развертки потенциала $20\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ в течение ста циклов в интервалах потенциалов от -0.9 до 0.0 и от 1.5 до 2.5 В .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены циклические вольтамперометрические кривые, снятые на электродах из свинцово-оловянно-кальциевого сплава без

добавки бария и с различным содержанием бария (0.015, 0.03, 0.06 мас. %) на 1-м и 3-м циклах соответственно. Как видно из рис. 1, все вольтамперометрические кривые, полученные на электродах из свинцовых сплавов, имеют вид, типичный для свинцового электрода и характеризуются следующими процессами: в 4.8М растворе серной кислоты свинец образует нерастворимый сульфат свинца (пик 1) на поверхности электрода, который предотвращает дальнейшее его окисление, далее наблюдается пассивная область до потенциала 2.1 В, при котором начинается процесс выделения кислорода. На обратном ходе развертки потенциала на вольтамперограмме в области потенциала 1.7 В наблюдается максимум тока, соответствующий процессу восстановления диоксида свинца (пик 2), который образовался на прямом ходе развертки потенциала совместно с выделением кислорода, до сульфата свинца. Максимум тока при потенциале -0.2 В (пик 3) соответствует процессу восстановления основных сульфатов свинца и $\alpha\text{-PbO}$, образовавшихся под пассивирующей пленкой PbSO_4 [14]. При более отрицательном потенциале сульфат свинца восстанавливается до металлического состояния (пик 4). Дальнейшее снижение потенциала в катодной области приводит к протеканию процесса выделения водорода.

В табл. 1 представлены значения токов максимумов процессов окисления и восстановления на электродах из свинцово-оловянно-кальциевого сплава без добавки бария и свинцово-оловянно-кальциевых сплавов с добавкой бария, соответствующие различным областям потенциалов, на 1-м и 3-м циклах.

Из полученных данных видно, что на 1-м цикле для электродов из свинцово-оловянно-кальциевых сплавов с добавкой бария 0.015, 0.03, 0.06 мас. % наблюдается незначительное уменьшение токов окисления свинца до сульфата свинца по сравнению с электродом из свинцово-оловянно-кальциевого сплава.

На обратном ходе вольтамперной кривой в области потенциалов 1.7 В наблюдается незначительное увеличение токов восстановления диоксида свинца. Также наблюдается небольшое снижение токов восстановления PbO и PbSO_4 до металлического состояния, особенно для сплавов 3 и 4 с содержанием бария 0.03 и 0.06 мас. % соответственно.

К 3-му циклу токи пиков, соответствующие основным процессам окисления сплавов, возрас-

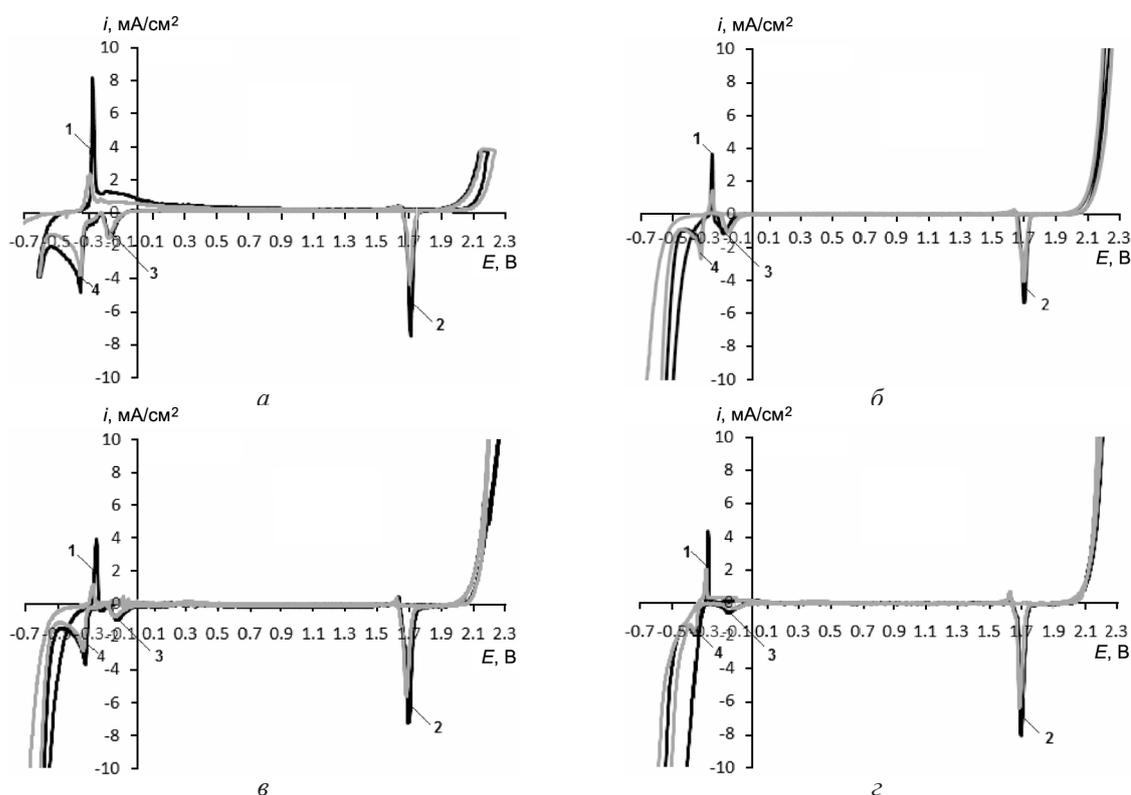


Рис. 1. Циклические вольт-амперметрические кривые, снятые на электродах, изготовленных из исследуемых свинцовых сплавов: а – сплав 1; б – сплав 2; в – сплав 3; г – сплав 4, в растворе 4.8М H₂SO₄ на первом (серый маркер) и третьем (черный маркер) циклах. Скорость развертки потенциала равна 1 мВ/с

Значения токов максимумов процессов окисления и восстановления электродов из Pb-Sn-Ca и Pb-Sn-Ca-Ba сплавов, соответствующие различным областям потенциалов, на 1-м и 3-м циклах, мА/см²

Таблица 1

Область потенциалов, В	Электрод							
	Сплав 1		Сплав 2		Сплав 3		Сплав 4	
	1-й цикл	3-й цикл						
-0.4 ÷ -0.2	2.2	8.2	1.4	3.7	1.2	3.9	2.0	4.3
-0.2 ÷ 2.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1.8 ÷ 1.6	-4.3	-7.4	-4.0	-5.3	-5.5	-7.1	-6.3	-7.1
-0.1 ÷ -0.2	-1.6	-1.5	-1.0	-1.2	-0.4	-0.5	-0.2	-0.3
-0.3 ÷ -0.5	-3.4	-4.5	-2.7	-2.5	-2.3	-3.3	-2.0	-2.1

тают, но тенденция незначительного снижения электрохимической активности электродов из свинцово-оловянно-кальциевых сплавов с добавкой бария по сравнению с электродом из свинцово-оловянно-кальциевого сплава (сплав 1) сохраняется.

На 3-м цикле (как и на 1-м) на вольт-амперной кривой при обратном ходе развертки потенциала в катодную сторону проявляются и анодные пики. Это может быть связано с тем, что при восстановлении PbO₂ до PbSO₄ из-за разницы в их молярных объемах происходит растрескивание поверхност-

ной плёнки и обнажение металлической поверхности, которая при таких анодных потенциалах подвергается окислению. Подобное явление наблюдалось в работе [15], и эти пики были названы «анодными возвратными» пиками. Необходимо отметить, что при увеличении содержания бария в сплаве величина этих пиков возрастает.

Результаты обработки вольт-амперных кривых на прямом ходе развертки потенциала в области потенциалов выделения водорода в координатах $E - \lg i$ на 1-м и 3-м циклах представлены на рис. 2 и в табл. 2.

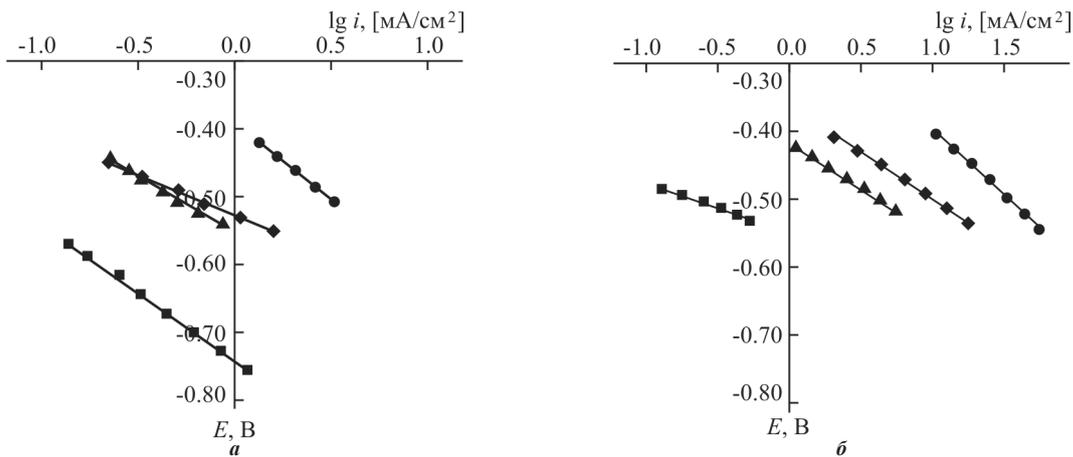


Рис.2. Зависимости $E - \lg i$ для процессов выделения водорода на электродах, изготовленных из исследуемых свинцовых сплавов: сплав 1(■), сплав 2(◆), сплав 3(▲), сплав 4(●), на 1-м (а) и 3-м (б) циклах ($T=25^{\circ}\text{C}$, $4.8\text{M H}_2\text{SO}_4$)

Таблица 2
Уравнения линейной регрессии для зависимостей E (В)– $\lg i$ для процессов выделения водорода на электродах из Pb-Sn-Ca и Pb-Sn-Ca-Ba сплавов на 1-м и 3-м циклах ($T=25^{\circ}\text{C}$, $4.8\text{M H}_2\text{SO}_4$). Скорость развёртки потенциала равна 1 мВ/с

Номер сплава	Уравнение линейной регрессии	
	1-й цикл	3-й цикл
Сплав 1	$y = -0.199x - 0.745$	$y = -0.075x - 0.548$
Сплав 2	$y = -0.120x - 0.529$	$y = -0.135x - 0.365$
Сплав 3	$y = -0.168x - 0.554$	$y = -0.133x - 0.414$
Сплав 4	$y = -0.223x - 0.392$	$y = -0.194x - 0.204$

Из полученных данных видно, что введение бария в свинцово-оловянно-кальциевый сплав снижает перенапряжение выделения водорода.

Результаты обработки вольт-амперных кривых на прямом и обратном ходе развёртки потенциала в области потенциалов выделения кислорода в координатах $E - \lg i$ на 1-м и 3-м циклах представлены на рис. 3 и в табл. 3. Анализ полученных результатов показывает, что на прямом ходе развёртки потенциала кислородное перенапряжение снижается при введении бария в свинцово-оловянно-кальциевый сплав. Наблюдается также и снижение величины коэффициента углового наклона данной зависимости. Таким образом, на прямом ходе снятия поляризационной кривой влияние бария на кислородное перенапряжение аналогично влиянию серебра на свинцово-оловянно-кальциевые [16] и свинцово-сурьмяные сплавы [17]. В то же время анализ поляризационных кривых, снятых на обратном ходе развёртки потенциала, указывает на незначительное увеличение кислородного перенапряжения при введении бария в свинцово-оловянно-кальциевый сплав.

На рис. 4 представлены циклические вольт-амперограммы, снятые на электродах, изготовленных из свинцово-оловянно-кальциевых сплавов с различным содержанием бария, в растворе $4.8\text{M H}_2\text{SO}_4$ на 1, 10, 40 и 100 циклах в области потенциалов $-0.7 \div 0.0$ В (а, б, в, г), соответствующих процессу окисления Pb до PbSO_4 и в области потенциалов $1.9 \div 2.2$ В (а', б', в', г'), соответствующих процессу окисления PbSO_4 до PbO_2 .

Можно отметить, что с циклированием возрастает величина пика, отвечающая процессу $\text{Pb} \leftrightarrow \text{PbSO}_4$, что, по-видимому, связано с увеличением площади поверхности электрода при формировании пористой пленки сульфата свинца во время циклического процесса. Исследования [18] показали, что существует линейная зависимость между высотой пиков и номером цикла. Пика восстановления PbO и $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ не наблюдается, следовательно, формирование этих продуктов происходит при более положительных потенциалах.

При циклировании электродов из свинцовых сплавов в области потенциалов $1.9 \div 2.2$ В (см. рис. 4,

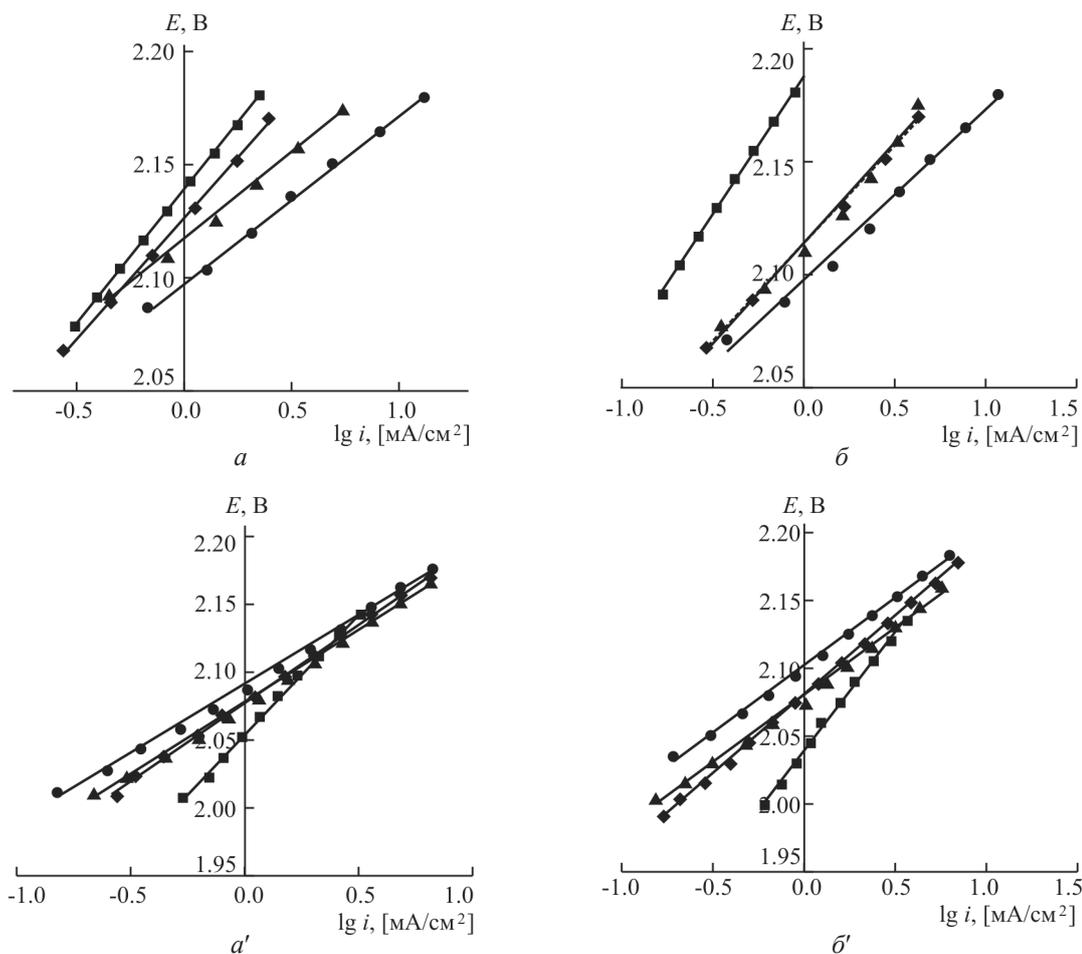


Рис. 3. Зависимости $E - \lg i$ для процессов выделения кислорода на электродах, изготовленных из исследуемых сплавов (сплав 1(■); сплав 2(◆); сплав 3(▲); сплав 4(●)), на 1-м (a, a') и 3-м (b, b') циклах на прямом (a, b) и обратном (a', b') ходе вольт-амперной кривой ($T = 25^\circ\text{C}$, $4.8\text{M H}_2\text{SO}_4$)

Уравнения линейной регрессии для зависимостей E (В)– $\lg i$ для процессов выделения кислорода на электродах из Pb-Sn-Ca и Pb-Sn-Ca-Ba сплавов на 1-м и 3-м циклах ($T = 25^\circ\text{C}$, $4.8\text{M H}_2\text{SO}_4$). Скорость развёртки потенциала равна 1 мВ/с

Таблица 3

Номер сплава	Процесс			
	Выделение кислорода Прямой ход		Выделение кислорода Обратный ход	
	1-й цикл	3-й цикл	1-й цикл	3-й цикл
Сплав 1	$y = 0.127x + 2.157$	$y = 0.118x + 2.123$	$y = 0.179x + 2.054$	$y = 0.174x + 2.039$
Сплав 2	$y = 0.114x + 2.113$	$y = 0.083x + 2.087$	$y = 0.114x + 2.078$	$y = 0.116x + 2.080$
Сплав 3	$y = 0.074x + 2.117$	$y = 0.090x + 2.114$	$y = 0.103x + 2.079$	$y = 0.099x + 2.080$
Сплав 4	$y = 0.071x + 2.099$	$y = 0.070x + 2.098$	$y = 0.100x + 2.090$	$y = 0.100x + 2.102$

a', b', v', z') появляется анодный пик, который указывает на то, что образование диоксида свинца все-таки имеет место. При циклировании в широкой области потенциалов (см. рис.1) этого пика не

было и о процессе окисления сульфата свинца судили лишь по появлению в этой области потенциалов катодного максимума тока на обратном ходе развёртки потенциала.

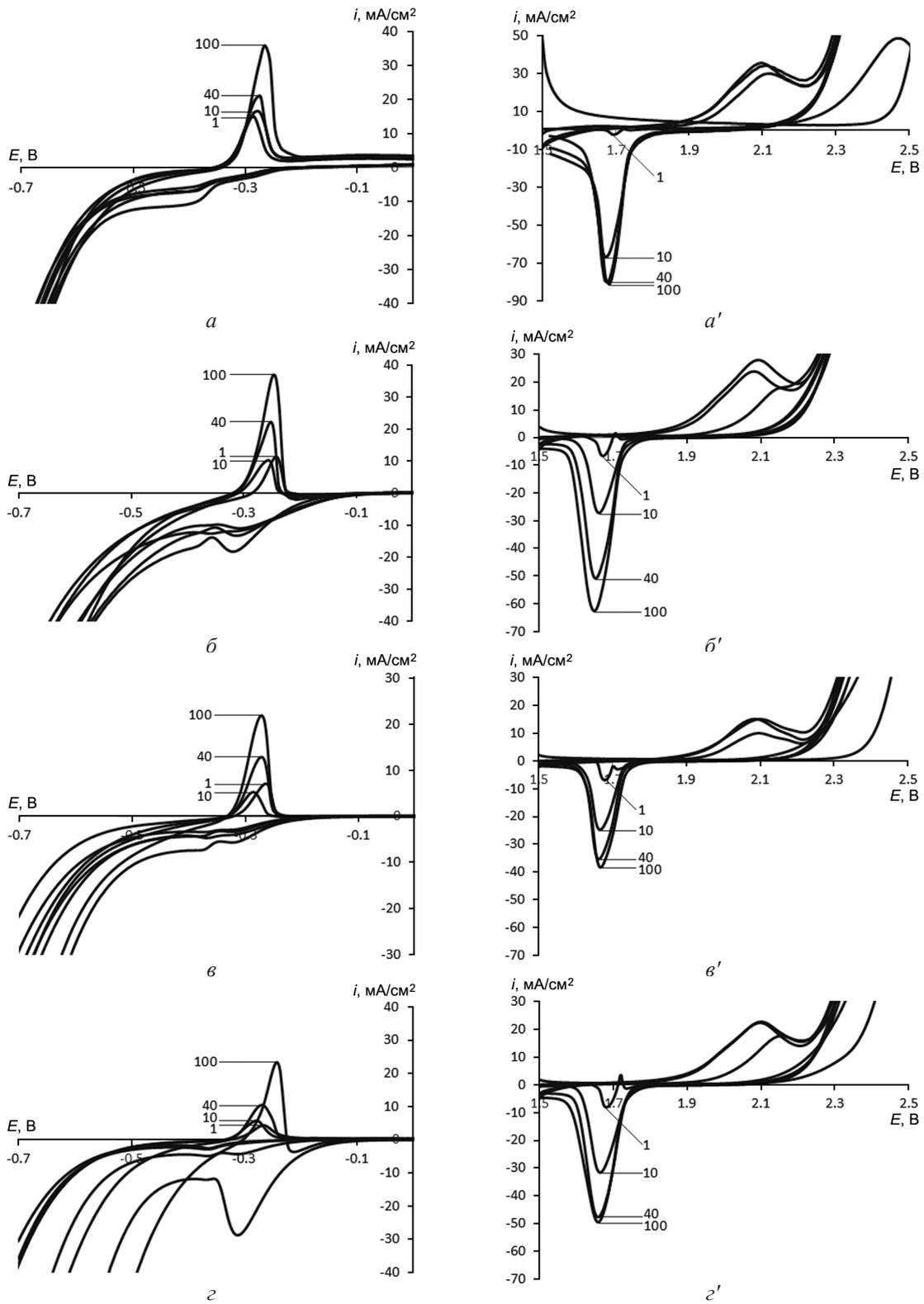


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы, снятые на электродах, изготовленных из исследуемых сплавов (сплав 1 (а, а'), сплав 2 (б, б'), сплав 3 (в, в'), сплав 4 (з, з')), в растворе 4.8M H₂SO₄ на 1, 10, 40, 80, 100 циклах в области потенциалов $-0.9 \div 0.0$ В (а, б, в, з) и $1.5 \div 2.5$ В (а', б', в', з'). Скорость развёртки потенциала равна 20 мВ/с

На рис. 5 сравниваются типичные циклические потенциодинамические кривые на электроде из свинцово-оловянно-кальциевых и свинцово-оловянно-кальциевых сплавов с добавкой бария в области потенциалов $-0.9 \div 0.0$ и $1.5 \div 2.5$ В на 1-м (*a* и *a'*) и 40-м (*b* и *b'*) циклах. Значения токов максимумов представлены в табл. 4.

Данные, приведённые на рис. 5. и в табл. 4, свидетельствуют о том, что при длительном циклировании добавление бария в свинцово-оловянно-кальциевый сплав приводит к снижению электрохимической активности сплавов. Подобная тенденция сохраняется в области потенциалов $-0.3 \div -0.2$, где происходит окисление свинца до

сульфата свинца, и в области $1.5 \div 2.5$ В, где происходит процесс окисления $PbSO_4$ до PbO_2 .

Результаты обработки вольт-амперометрических кривых в области потенциалов окисления свинца до сульфата свинца и сульфата свинца до диоксида свинца в координатах $E - \lg i$ представлены на рис.6 и табл. 5.

Из приведенных данных следует, что процесс окисления свинца до сульфата свинца в сплавах, независимо от содержания в них бария, характеризуется низкой величиной наклона поляризационной кривой, равной $0.027-0.029$ В/порядок тока. Это указывает на диффузионный контроль данного процесса [19]. Можно также отметить, что введе-

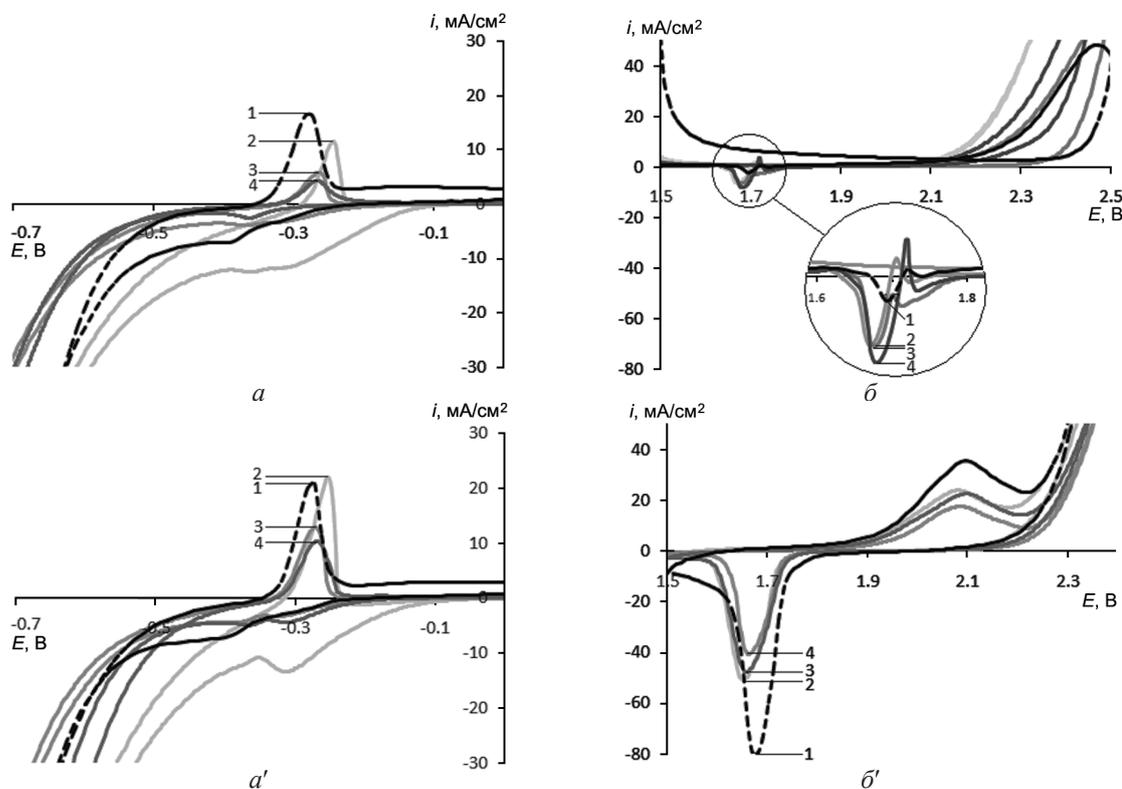


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, снятые на электродах, изготовленных из исследуемых сплавов, в растворе $4.8M H_2SO_4$ на 1-м (*a*, *b*) и 40-м (*a'*, *b'*) циклах в области потенциалов $-0.9 \div 0.0$ В (*a*) и $1.5 \div 2.5$ В (*b*). Скорость развёртки потенциала равна $20mV/c$

Таблица 4

Значения токов максимума для электродов из Pb-Sn-Ca и Pb-Sn-Ca-Ba сплавов, соответствующие различным потенциальным областям, на 1-м и 40-м циклах, mA/cm^2 . Скорость развёртки потенциала равна $20mV/c$

Область потенциалов, В	Сплав 1		Сплав 2		Сплав 3		Сплав 4	
	1-й цикл	40-й цикл						
$-0.3 \div -0.2$	16.3	20.8	11.9	22.2	6.0	12.9	4.2	10.4
$-0.3 \div -0.6$	-7.1	-7.5	-12.5	-13.4	-4.1	-4.3	-2.1	-4.6
$1.9 \div 2.3$	-	35.2	-	22.5	-	16.1	-	24.3
$1.8 \div 1.5$	-2.1	-80.9	-6.39	-48.0	-6.4	-41.5	-8.0	-51.0

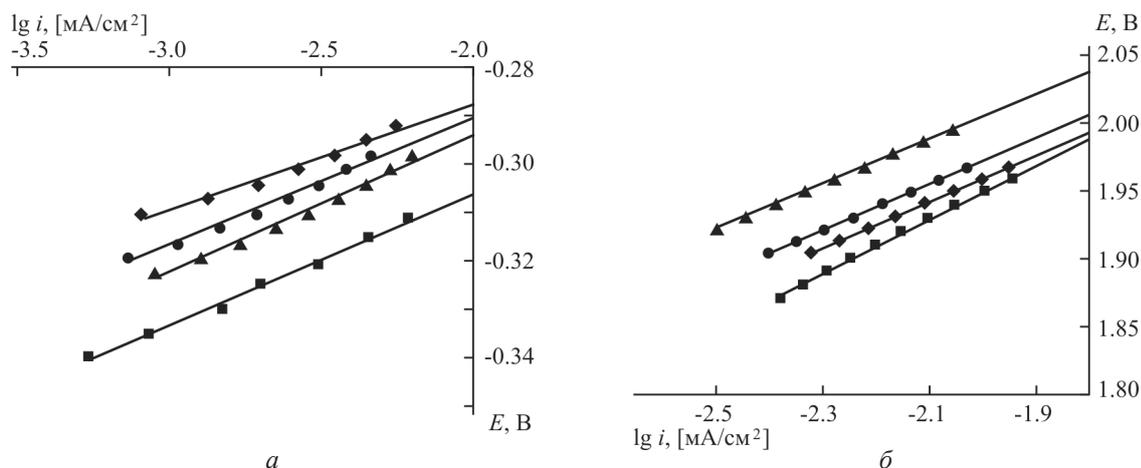


Рис. 6. Зависимости $E - \lg i$ для процессов окисления Pb до $PbSO_4$ (а) и $PbSO_4$ до PbO_2 (б) на электродах, изготовленных из исследуемых сплавов: сплав 1 (■), сплав 2 (◆), сплав 3 (▲), сплав 4 (●), на 40-м цикле ($T = 25^\circ C$, $4.8M H_2SO_4$)

Таблица 5

Уравнения линейной регрессии для зависимостей $E - \lg i$ для процессов окисления Pb до $PbSO_4$ и $PbSO_4$ до PbO_2 на электродах из Pb-Sn-Ca и Pb-Sn-Ca-Ba сплавов на 40-м цикле ($T = 25^\circ C$, $4.8M H_2SO_4$)

Номер сплава	Процесс	
	$Pb + HSO_4^- = PbSO_4 + H^+ + 2e^-$	$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 3H^+ + HSO_4^- + 2e^-$
1	$y = 0.0274x - 0.2508$	$y = 0.1949x + 2.337$
2	$y = 0.0220x - 0.2433$	$y = 0.1709x + 2.301$
3	$y = 0.0287x - 0.2360$	$y = 0.1642x + 2.333$
4	$y = 0.0266x - 0.2360$	$y = 0.1696x + 2.312$

ние бария в свинцово-оловянно-кальциевый сплав приводит к некоторому снижению перенапряжения процесса окисления свинца до сульфата.

В то же время перенапряжение процесса окисления сульфата свинца до диоксида свинца при введении в сплав бария остается практически неизменным, а высокое значение величины наклона поляризационной кривой в этой области потенциалов может быть объяснено кинетикой роста полислоистой оксидной пленки [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства многокомпонентных сплавов Pb-Sn-Ca-Al-Ba с различным содержанием бария. Установлено, что добавка бария уменьшает электрохимическую активность сплавов при их длительном циклировании. Процесс окисления свинца до сульфата свинца в сплавах характеризуется низкой величиной наклона поляризационной кривой, равной 0.027–0.029 В/порядок тока, что указывает на диффузионный контроль данного процесса. При этом имеет место

некоторое снижение перенапряжения процесса окисления свинца до сульфата в присутствии бария.

2. Показано, что перенапряжение процесса окисления сульфата свинца до диоксида свинца при введении в сплав бария остается практически неизменным, а высокое значение величины наклона поляризационной кривой в этой области потенциалов обусловлено особенностями кинетики роста полислоистой оксидной пленки.

3. Установлено, что введение в свинцово-оловянно-кальциевый сплав бария в количестве 0.015, 0.03, 0.06 мас. % снижает перенапряжение выделения водорода и кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valve-regulated Lead-Acid Batteries / eds. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker. ELSEVIER, 2004.
2. Иноземцева Е. В., Бурашникова М. М., Казаринов И. А. // Электрохим. энергетика. 2007. Т. 7, № 4. С. 196–199.
3. Zhong S., Liu H. K., Dou S. X., Skyllas-Kazacos M. J. // Power Sources. 1996. Vol. 59. P. 123–129.
4. Bagshaw N. E. // J. Power Sources. 1991. Vol. 33. P. 3–11.
5. Mao G. W., Wilson T. L., Larson J. G. // J. Electrochem. Soc. 1970. Vol. 117. P. 1323–1328.

6. Shervedani R. K., Isfahani A. Z., Khodavaisy R., Hatefi-Mehrjardi A. // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 164. P. 890–895.
7. Wen H.-Q., Sheng F.-C., Su W.-D., Zhou S.-M. // *J. Power Sources*. 1991. Vol. 33. P. 21–26.
8. Wei J., Zhao L., Sun F.L., Yang H., Chu D. W., Chin. J. // *Nonferrous Met.* 2003. Vol. 13. P. 487.
9. Zhou Y. B., Yang C. X., Zhou W. F., Liu H. T. // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 365. P. 108–111.
10. Chen H. Y., Li S., Li A.J., Shu D., Li W. S., Dou C. L., Wang Q., Xiao G. M., Peng S. G., Chen S., Zhang W., Wang H. // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 168. P. 79–89.
11. Li A., Cheni Y., Chen H., Shu D., Li W., Wang H., Dou C., Zhang W., Chen S. // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 189. P. 1204–1211.
12. Liu H.-T., Yang J., Liang H.-H., Zhuang J.-H., Zhou W.-F. // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 93. P. 230–233.
13. Jullian E., Albert L., Caillerie J. L. // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 116. P. 185–192.
14. Brinic S., Meticos-Hukovic M., Babic R. // *J. Power Sources*. 1995. Vol. 55. P. 19.
15. Paleska I., Pruszkovska-Drachal R., Kotowski J. // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 113. P. 308–317.
16. Иноземцева Е. В., Бурашникова М. М., Казаринов И. А. // *Электрохим. энергетика*. 2008. Т. 8, № 3. С. 180–186.
17. Дасоян М. А., Агуф И. А. *Современная теория свинцового аккумулятора*. Л. : Энергия, 1975.
18. Slavkov D., Haron B. S., Popov B. N. // *J. Power Sources*. 2002. Vol. 112. P. 199–208.
19. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. *Теоретическая электрохимия*. Ленингр. отд-ние: Химия, 1981.
20. Юнг Л. *Анодные оксидные пленки*. Ленингр. отд-ние : Энергия, 1967.