

УДК 541.136

## МЕХАНИЗМ АНОДНОЙ ПАССИВАЦИИ СВИНЦОВО-ОЛОВЯННЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

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

*Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского  
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83*

✉ E-mail: burashnikova\_mm@mail.ru

Поступила в редакцию 03.06.2013 г.

С использованием метода вольтамперометрии изучен процесс формирования пассивирующей сульфатной плёнки на электродах из свинцово-оловянных сплавов. Установлено, что этот процесс протекает с диффузионным контролем и ограничивается массопереносом в анодной плёнке. Показано, что при анодном растворении свинцово-оловянных сплавов происходит активное растворение олова, которое накапливается в анодной плёнке и переходит в раствор. Вследствие формирования на поверхности сплава, содержащего олово, более пористой сульфатной плёнки, происходит увеличение константы диффузионного процесса.

*Ключевые слова:* герметизированный свинцово-кислотный аккумулятор, свинцово-оловянный сплав, анодное растворение, пассивирующая анодная плёнка.

## ANODIC PASSIVATION MECHANISM OF LEAD-TIN ALLOYS IN SULFURIC ACID SOLUTION

M. M. Burashnikova ✉, I. V. Zotova, I. A. Kazarinov

*Saratov State University named after N.G. Chernishevsky, Russia, 410012, Saratov, Astrakhanskaya St., 83*

✉ E-mail: burashnikova\_mm@mail.ru

Received 03.06.2013

The process of formation of a passivating sulphatic film on electrodes made of lead-tin alloys was studied by voltammetry. This process was established to proceed under diffusive control and to be limited to mass transfer in the anode film. At anodic dissolution of lead-tin alloys, there proceeds active dissolution of tin which collects inside the anode film and passes to solution. Owing to the formation of a more porous sulphatic film on the surface of a tin-containing alloy, the constant of diffusive process increases.

*Key words:* pressurized (valve-regulated) lead-acid battery, lead-tin alloy, anodic dissolution, passivating anode film.

### ВВЕДЕНИЕ

При производстве необслуживаемых герметизированных свинцово-кислотных батарей для изготовления электродных решёток широкое применение нашли свинцово-кальциево-оловянные и свинцово-оловянные сплавы [1].

При анодной поляризации свинцового электрода в растворе серной кислоты на его поверхности образуется сульфат свинца, что приводит к пассивации электрода. Основные закономерности анодной пассивации свинца в сернокислом электролите изучены в работах [2, 3]. Однако механизм пассивации свинцово-оловянных и свинцово-кальциево-оловянных сплавов до конца не ясен. Поэтому целью данной работы явилось изучение влияния олова на анодную пассивацию свинца в растворе серной кислоты.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовались бинарные свинцово-оловянные сплавы с раз-

личным содержанием олова (1.0, 2.0, 3.0 мас.%), которые готовились прямым сплавлением чистых компонентов свинца (марки «ч») и олова (марки «ч»).

Основным методом электрохимических исследований служила циклическая вольтамперометрия с линейной развёрткой потенциала. Поляризация электродов осуществлялась с использованием электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемого персональным компьютером.

Из каждого сплава были изготовлены образцы в форме пластин с геометрической поверхностью  $1 \times 1 \text{ см}^2$ . Перед измерениями поверхность рабочего электрода механически шлифовалась наждачной бумагой различной зернистости. Затем образцы тщательно промывались дистиллированной водой, химически полировались в растворе следующего состава: 1.5 мл 50%-ного пероксида водорода и 48.5 мл ледяной уксусной кислоты [4]. После чего электрод полировали войлоком, ещё раз промывали дистиллированной водой и обезжировали этиловым спиртом.

Электрохимические исследования проводились в растворе серной кислоты (марка «ос.ч», плотность 1.28 г/см<sup>3</sup>, концентрация 4.8 М) при комнатной температуре (22±2)°С с использованием стандартной стеклянной трёхэлектродной ячейки. Непосредственно перед измерением образец выдерживался при катодном потенциале минус 1.0 В (здесь и далее потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода) в течение 5 минут для удаления с поверхности электрода оксидов. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод ( $E = 0.201$  В относительно стандартного водородного электрода).

Качественный и количественный анализ элементного состава анодных плёнок производился с применением энергодисперсионного флуоресцентного рентгеновского спектрометра EDX-720 (производитель SHIMADZU, Япония), методом калибровочных кривых. Для возбуждения спектра использовалась рентгеновская трубка с Rh-анодом (напряжение 50 кВ, ток 100 мкА).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные циклические вольтамперные кривые электродов из чистого свинца и свинцово-оловянных сплавов в области потенциалов от минус 0.7 до 0.0 В и от 1.5 до 2.5 В на пер-

вом и сороковом циклах. В табл. 1 приведены значения токов максимума представленных поляризационных кривых электродов из свинца и свинцово-оловянных сплавов.

Для электродов из исследуемых свинцово-оловянных сплавов, так же как и для электродов из свинца и олова, длительное циклирование приводит к увеличению максимумов токов окисления. Однако введение олова в свинцовый сплав в количестве 1.0 и 2.0 мас.% приводит к торможению анодных процессов по сравнению с чистым свинцовым электродом. Напротив, дальнейшее увеличение концентрации олова в сплаве способствует активации электродов из свинцово-оловянных сплавов.

В табл. 2 приведены значения электрохимической ёмкости, соответствующей различным процессам, протекающим на электродах из свинца и свинцово-оловянных сплавов на 40-м цикле.

Из полученных данных видно, что при введении олова в сплав процессы образования и восстановления сульфата свинца становятся более обратимыми.

Необходимо отметить, что на начальных циклах (до 5-го цикла) для электродов из свинцово-оловянных сплавов наблюдается снижение скорости окисления свинца до сульфата свинца, а только дальнейшее циклирование приводит к её возрастанию. Для свинцового электрода на всех циклах ток окисления возрастает с циклированием (рис. 2).

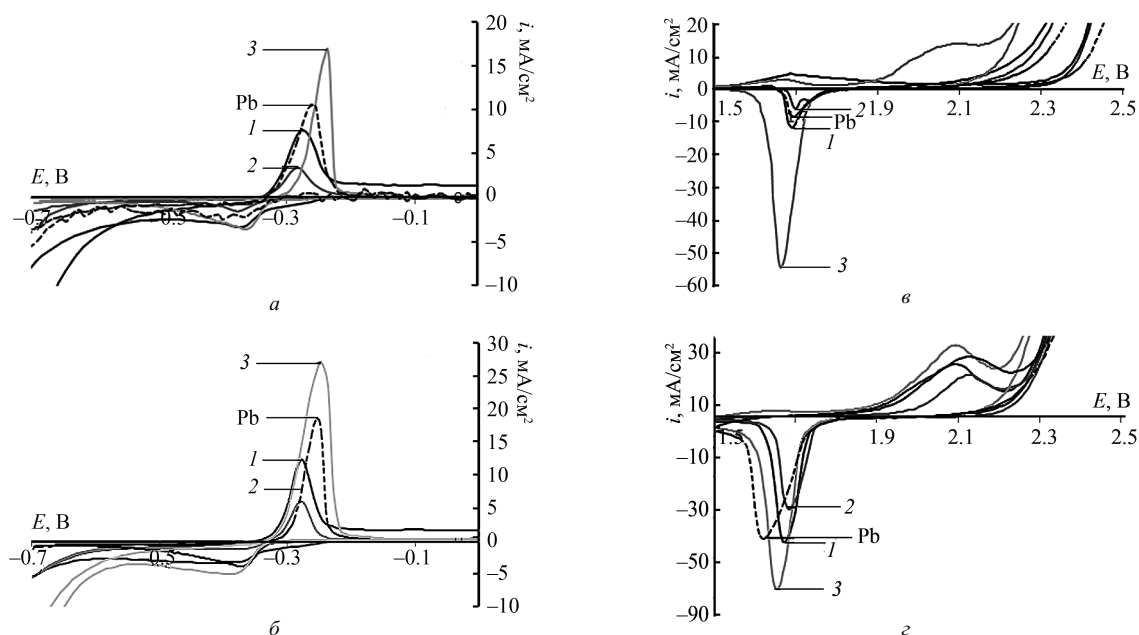


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые, снятые на электродах из свинца и свинцово-оловянных сплавов: 1 — сплав 1 (Pb-1.0 мас.% Sn); 2 — сплав 2 (Pb-2.0 мас.% Sn); 3 — сплав 3 (Pb-3.0 мас.% Sn) в 4.8 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 1-м (а, в) и 40-м (б, г) циклах в области потенциалов - 0.9 ÷ 0.0 В (а, б) и 1.5 ÷ 2.5 В (в, г). Скорость развёртки потенциала 20 мВ/с

Таблица 1

Значения токов максимума процессов окисления и восстановления электродов из свинца и свинцово-оловянных сплавов в различных областях потенциалов на 1-м и 40-м циклах, мА/см<sup>2</sup>

Область потенциалов, В	Свинец	Сплав 1 (Pb-1.0 мас.% Sn)	Сплав 2 (Pb-2.0 мас.% Sn)	Сплав 3 (Pb-3.0 мас.% Sn)
1-й цикл				
-0.3 ÷ -0.2	10.3	7.8	3.4	16.02
-0.3 ÷ -0.6	-2.2	-3.2	-1.5	-3.7
1.9 ÷ 2.3	—	—	—	13.3
1.8 ÷ 1.5	-7.8	-11.6	-5.5	-54.3
40-й цикл				
-0.3 ÷ -0.2	27.2	12.3	5.9	30.4
-0.3 ÷ -0.6	-4.9	-3.2	-1.2	-6.5
1.9 ÷ 2.3	29.3	26.3	21.5	35.6
1.8 ÷ 1.5	-64.4	-61.8	-45.1	-85.1

Таблица 2

Электрохимическая ёмкость электродов из свинца и свинцово-оловянных сплавов в различных областях потенциалов на 40-м цикле, мКл/см<sup>2</sup>

Область потенциалов, В	Свинец	Сплав 1 (Pb-1.0 мас.% Sn)	Сплав 2 (Pb-2.0 мас.% Sn)	Сплав 3 (Pb-3.0 мас.% Sn)
-0.3 ÷ -0.2	72	33	13	57
-0.3 ÷ -0.6	42	42	11	49
1.9 ÷ 2.3	383	284	171	208
1.8 ÷ 1.5	340	236	177	196

Из рис. 2 также видно, что при увеличении концентрации олова в сплаве до 3.0 мас.% (сплав 3) значительно повышается его электрохимическая активность уже на первом цикле в обеих исследуемых областях потенциалов.

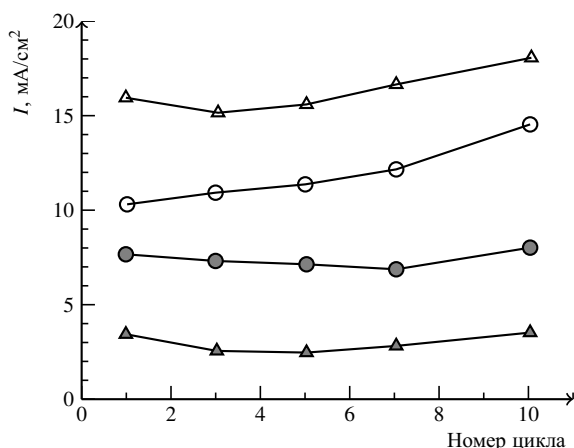


Рис. 2. Изменение токов максимума процессов окисления электродов из свинца и свинцово-оловянных сплавов: о — свинец; ● — сплав 1 (Pb-1.0 мас.% Sn); ▲ — сплав 2 (Pb-2.0 мас.% Sn); △ — сплав 3 (Pb-3.0 мас.% Sn) в области потенциалов -0.9 ÷ 0.0 В в 4.8М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Скорость развёртки потенциала 20 мВ/с

Одной из причин такого поведения электродов из сплава с 3.0 мас.% олова может быть то, что при высоком содержании олова (более 1.5–2.0 мас.%) происходит распад свинцово-оловянных твёрдых растворов с выделением компонентов в собственную фазу, и система становится гетерофазной. Кроме того, образующаяся в этих условиях анодная плёнка практически не содержит PbO, становится более хрупкой, может легко отделяться от электрода, что и приводит к его дальнейшему окислению [5]. По сути, плёнка из PbO выполняет роль адгезива между металлическим свинцом и плёнками из диоксида свинца или сульфата свинца.

В области потенциалов от 1.4 до 2.4 В, где происходит процесс окисления сульфата свинца до диоксида свинца, наблюдается уменьшение электрохимической активности для электродов из сплавов с содержанием олова 1.0–2.0 мас. % и увеличение её для электродов из сплава с 3.0 мас. % олова.

Анализ данных, полученных при циклировании исследуемых электродов, также показал, что при введении олова в количестве 1.0–2.0 мас.% имеет место смещение пика окисления свинца до сульфата свинца в более отрицательную область потенциалов по сравнению со свинцовым электродом. Для сплава, содержащего 3.0 мас.% олова, потенци-

ал этого пика сначала смещается в положительную сторону и только после 40-го цикла начинает смещаться в более отрицательную область (рис. 3).

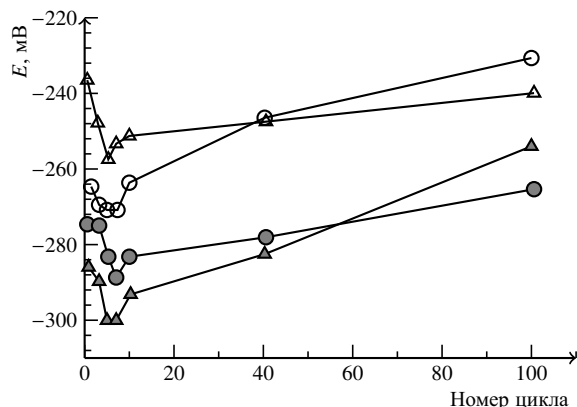


Рис. 3. Изменение потенциала максимума тока процесса окисления свинца и свинцово-оловянных сплавов до сульфата свинца с циклированием:  $\circ$  – свинец;  $\bullet$  – сплав 1 (Pb-1.0 мас.% Sn);  $\blacktriangle$  – сплав 2 (Pb-2.0 мас.% Sn);  $\triangle$  – сплав 3 (Pb-3.0 мас.% Sn) в 4.8 М растворе  $H_2SO_4$ . Скорость развёртки потенциала 20 мВ/с

Потенциал пика восстановления диоксида свинца до сульфата свинца для свинцово-оловянных сплавов смещается в более положительную сторону по сравнению со свинцовым электродом.

Для выяснения механизма процессов окисления свинца до сульфата свинца и сульфата свинца до диоксида свинца была проведена обработка экспериментальных поляризационных кривых в исследуемых областях потенциалов в тафелевских координатах (рис. 4, табл. 3).

Из полученных данных видно, что наклоны поляризационных кривых для двух основных процессов, имеющих место при окислении свинца и свинцовых сплавов, имеют близкие значения. Таким образом, механизм растворения свинцово-оловянных сплавов определяется процессом растворения свинца.

Величина наклона поляризационных кривых (см. табл. 3) для процесса окисления свинца до сульфата свинца на 40-м цикле составляет 30 мВ на по-

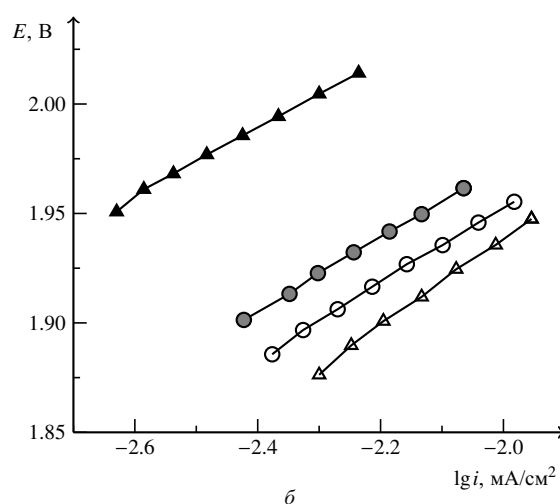
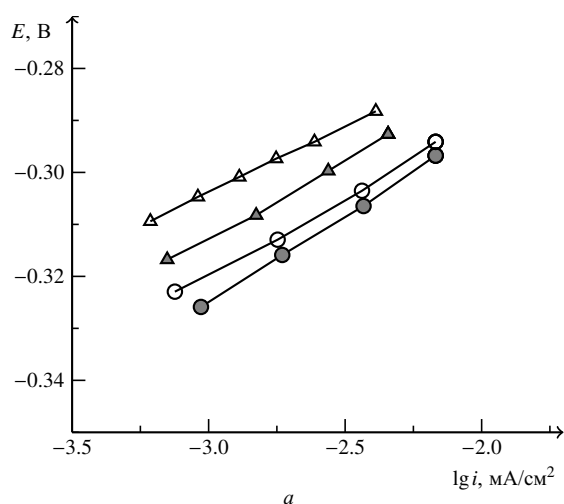


Рис. 4. Зависимости  $E$ ,  $lg i$  для процессов окисления Pb до  $PbSO_4$  (а) и  $PbSO_4$  до  $PbO_2$  (б) на электродах, изготовленных из свинца и свинцово-оловянных сплавов:  $\circ$  – свинец;  $\bullet$  – сплав 1 (Pb-1.0 мас.% Sn);  $\blacktriangle$  – сплав 2 (Pb-2.0 мас.% Sn),  $\triangle$  – сплав 3 (Pb-3.0 мас.% Sn) на 40-м цикле, в 4.8 М растворе  $H_2SO_4$  ( $T = (22 \pm 2)^\circ C$ )

Таблица 3

Уравнения линейной регрессии для зависимостей  $E$  (В),  $lg i$  процессов окисления Pb до  $PbSO_4$  и  $PbSO_4$  до  $PbO_2$  на электродах из Pb и Pb-Sn сплавов на 40-м цикле ( $T = (22 \pm 2)^\circ C$ , 4.8 М  $H_2SO_4$ )

Номер сплава	Процесс	
	$Pb + HSO_4^- = PbSO_4 + H^+ + 2 \bar{e}$	$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 3H^+ + HSO_4^- + 2 \bar{e}$
Свинец	$y = 0.03x - 0.23$	$y = 0.17x + 2.30$
Сплав 1 Pb-1.0 мас.% Sn	$y = 0.03x - 0.22$	$y = 0.17x + 2.31$
Сплав 2 Pb-2.0 мас.% Sn	$y = 0.03x - 0.22$	$y = 0.14x + 2.34$
Сплав 3 Pb-3.0 мас.% Sn	$y = 0.03x - 0.22$	$y = 0.19x + 2.33$

рядок тока. Это указывает на то, что процесс имеет диффузионные ограничения.

На диффузионные ограничения процесса окисления свинца до сульфата свинца в свинцовых сплавах указывает и зависимость величины тока окисления этого процесса от скорости развёртки потенциала. Для случая образования нерастворимого осадка, рост которого обеспечивается стационарной диффузией, теория линейной вольтамперометрии приводит к следующему уравнению для плотности тока в максимуме [6]:

$$i_p = 3.67 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2},$$

где  $i_p$  — ток пика, А;  $n$  — число электронов, обмениваемых в элементарном процессе;  $A$  — площадь электрода, см<sup>2</sup>;  $D$  — коэффициент диффузии сульфат-ионов, см<sup>2</sup>/с;  $C$  — концентрация сульфат-ионов в растворе раствора, моль/л;  $v$  — скорость развёртки, В/с.

С ростом скорости развёртки потенциала ток максимума процесса окисления свинца и свинцово-оловянных сплавов увеличивается, соответствующие зависимости  $i_m \cdot v^{1/2}$  линейны и экстраполируются в начало координат (рис. 5). Однако необходимо отметить, что для свинцового электрода наклон  $i_m \cdot v^{1/2}$  зависимостей значительно меньше, чем для электродов из свинцово-оловянных сплавов.

В условиях медленного роста сульфатного слоя лимитирующим процессом, скорее всего, является диффузия ионов  $Pb^{2+}$ , поскольку при потенциалах до максимума анодного пика окисления свинца до сульфата свинца ещё не достигается пересыщения раствора по ионам  $Pb^{2+}$ . На это указывают результаты работы [7] по изучению морфологии поверхно-

сти свинцового электрода методом электрохимической атомной силовой микроскопии непосредственно в ходе потенциодинамической развёртки потенциала в области окисления свинца до сульфата свинца. Авторами было показано, что до максимума тока окисления образуется малое количество мелких кристаллов сульфата свинца и только после максимума тока наблюдается немедленное выпадение большого количества крупных кристаллов  $PbSO_4$ , связанное с процессом пересыщения по ионам  $Pb^{2+}$ .

В условиях быстрого роста толщины сульфатной плёнки лимитирующим процессом может стать диффузия ионов  $Pb^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  через слой сульфата свинца, что приводит к изменению концентрации и коэффициентов диффузии реагирующих веществ [8].

Наоборот, для электродов из свинцово-оловянных сплавов наблюдается увеличение наклона  $i_m \cdot v^{1/2}$  зависимостей. Это связано с тем, что в данном случае происходит увеличение концентрации и коэффициента диффузии реагирующих веществ в реакционной зоне из-за изменения структуры сульфатной плёнки. То есть на свинцово-оловянном сплаве формируется более пористая сульфатная плёнка.

На влияние свойств сульфатной плёнки на процесс диффузии указывает тот факт, что при циклировании (в этом случае сульфатная плёнка наращивается) наклоны  $i_m \cdot v^{1/2}$  зависимостей уменьшаются.

Учитывая независимость величины тока максимума процесса окисления свинцового дискового электрода до сульфата свинца от скорости вращения электрода (рис. 6), можно заключить, что образование сульфата свинца лимитируется транспортными

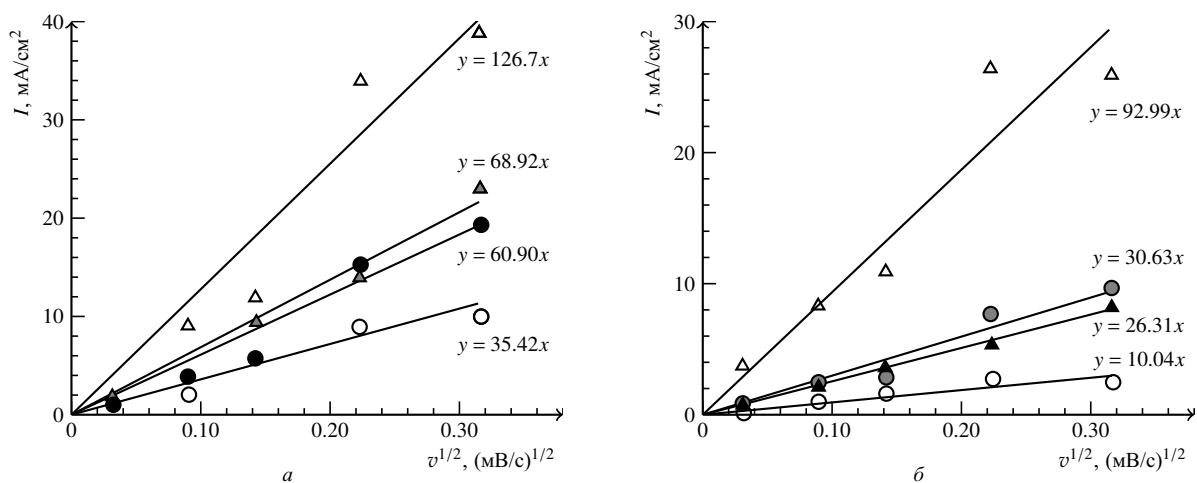


Рис. 5. Зависимость токов максимума процесса окисления свинцового электрода и электродов из свинцово-оловянных сплавов от скорости развёртки потенциала:  $\circ$  — свинец;  $\bullet$  — сплав 1 (Pb-1.0 мас.% Sn);  $\blacktriangle$  — сплав 2 (Pb-2.0 мас.% Sn);  $\triangle$  — сплав 3 (Pb-3.0 мас.% Sn) на 1-м (а) и 3-м (б) циклах, в области потенциалов  $-0.9 \div 0.0$  В в 4.8М растворе  $H_2SO_4$

затруднениями в твёрдой фазе сульфата свинца или в порах сульфатной плёнки, т. е. протекает с внутридиффузионным контролем.

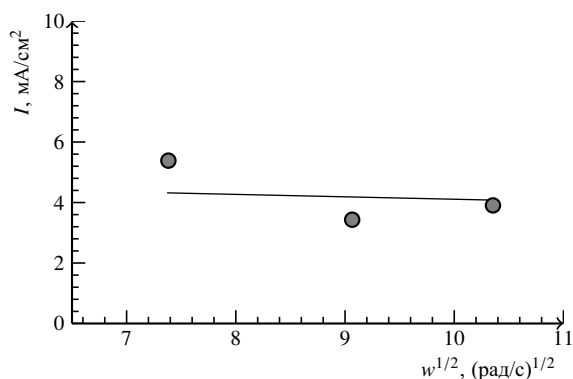


Рис. 6. Зависимость токов максимума процесса окисления свинцового электрода от скорости вращения электрода в области потенциалов  $-0.9 \div 0.0$  В в 4.8М растворе  $H_2SO_4$

Особенностью процесса растворения свинцовых сплавов в растворах серной кислоты является возможность сочетания твердофазных диффузионных потоков в диффузионной зоне сплава и в плёнке  $PbSO_4$ , а также в растворе электролита. В работе [9] предложено использовать следующие диагностические критерии метода циклической вольтамперометрии для определения места локализации скорости определяющего массопереноса:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{i_{\text{пика}}(\text{сплав})}{i_{\text{пика}}(\text{свинец})} \} \ll 1 \text{ (диффузия в сплаве)} \\ \frac{i_{\text{пика}}(\text{сплав})}{i_{\text{пика}}(\text{свинец})} \} \sim 1 \text{ (диффузия в плёнке или растворе)} \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} |E_{\text{пика}}(\text{сплав}) - E_{\text{пика}}(\text{свинец})| \} \gg \frac{RT}{F} \text{ (диффузия в спла-} \\ \left. \begin{array}{l} \text{ве} \\ \text{диффузия в плёнке} \\ \text{или растворе} \end{array} \right) \} \sim 0 \end{array} \right\}$$

Диагностические критерии циклической вольтамперометрии при образовании сульфата свинца представлены в табл. 4.

Анализ данных, представленных в табл. 4, позволяет сделать вывод, что анодное растворение свинцово-оловянных сплавов не контролируется массопереносом в поверхностной зоне сплава, а лимитируется массопереносом в плёнке.

Величины угловых коэффициентов для процесса окисления сульфата свинца до диоксида свинца характеризуется высокими значениями, что, вероятнее всего, связано с процессами фазообразования [10] (см. табл. 3).

Диагностические критерии циклической вольтамперометрии при образовании диоксида свинца представлены в табл. 5.

Анализ данных, представленных в табл. 5, позволяет сделать вывод, что процесс окисления сульфата свинца до диоксида свинца на свинцово-оловянных сплавах также лимитируется массопереносом в плёнке.

Таблица 4

Диагностические критерии циклической вольтамперометрии при образовании сульфата свинца на электродах из Pb-Sn сплавов на 1-м, 3-м и 40-ом циклах ( $T=(22 \pm 2)^\circ C$ , 4.8 М  $H_2SO_4$ ). Скорость развёртки потенциала 1 и 20 мВ/с

Критерий	Номер цикла	Сплав 1 Pb-1.0мас.%Sn	Сплав 3 Pb-2.0мас.%Sn	Сплав 4 Pb-3.0мас.%Sn
Скорость развёртки потенциала 1мВ/с				
$ E_{\text{пика}}(\text{сплав}) - E_{\text{пика}}(\text{свинец}) $	1	0.04	0.02	0.04
	3	0.03	0	0.03
$\frac{i_{\text{пика}}(\text{сплав})}{i_{\text{пика}}(\text{свинец})}$	1	0.26	0.20	0.36
	3	0.60	0.32	1.10
Скорость развёртки потенциала 20мВ/с				
$ E_{\text{пика}}(\text{сплав}) - E_{\text{пика}}(\text{свинец}) $	1	0.01	0.02	0.03
	40	0.03	0.04	0
$\frac{i_{\text{пика}}(\text{сплав})}{i_{\text{пика}}(\text{свинец})}$	1	0.75	0.33	1.61
	40	0.45	0.22	1.12

Таблица 5

Диагностические критерии циклической вольтамперометрии при образовании диоксида свинца, на электродах из Pb-Sn сплавов на 40-м цикле ( $T=(22 \pm 2)^\circ C$ , 4.8 М  $H_2SO_4$ ). Скорость развёртки потенциала 20 мВ/с

Критерий	Сплав 1 Pb-1.0мас.%Sn	Сплав 2 Pb-2.0мас.%Sn	Сплав 3 Pb-3.0мас.%Sn
$ E_{\text{пика}}(\text{сплав}) - E_{\text{пика}}(\text{свинец}) $	0.03	0.01	0.04
$\frac{i_{\text{пика}}(\text{сплав})}{i_{\text{пика}}(\text{свинец})}$	0.88	0.69	1.18

Таблица 6

Результаты анализа продуктов растворения сплавов при потенциале в области потенциалов от минус 0.7 до 0.3 В и от 1.9 до 2.4 В ( $T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 4.8 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $S_{\text{электрода}} = 5 \text{ см}^2$

Образующиеся продукты окисления	Сплав 1 Pb-1.0 мас.% Sn		Сплав 4 Pb-3.0 мас.% Sn		Сплав 5 Pb-10.0 мас.% Sn	
	Pb	Sn	Pb	Sn	Pb	Sn
Образование сульфата свинца						
Содержание свинца и олова в плёнке, мг	15.5	1.5	59.1	2.2	59.3	4.8
Содержание свинца и олова в электролите, мг	—	1.0	—	1.1	—	0.9
Образование диоксида свинца						
Содержание свинца и олова в плёнке, мг	9.1	0.1	8.5	0.2	5.6	1.1
Содержание свинца и олова в электролите, мг	—	1.5	—	1.1	—	1.3

С целью уточнения влияния олова на процесс анодного окисления свинцово-оловянных сплавов был проведён химический анализ анодных плёнок и электролита. Результаты представлены в табл. 6.

Из полученных данных следует, что при анодном окислении свинцово-оловянных сплавов в области потенциалов от минус 0.7 до 0.3 В, в которой происходит образование сульфата свинца, олово присутствует и в плёнке и электролите. Свинец в электролите не обнаружен. Таким образом, растворение олова происходит через плёнку сульфата свинца, что приводит к увеличению её пористости. Аналогичная картина наблюдается и при окислении свинцово-оловянных сплавов в области потенциалов от 1.9 до 2.4 В.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что процесс формирования пассивирующей сульфатной плёнки на свинцовом элек-

троде и на электродах из свинцово-оловянных сплавов протекает с диффузионным контролем, на что указывают величины угловых наклонов поляризационных кривых ( $dE/dlgi=0.03 \text{ В/порядок тока}$ ) и зависимость тока максимума процесса окисления электродов от скорости развёртки потенциала. Об ограничении скорости процесса окисления электродов массопереносом в плёнке свидетельствуют и диагностические критерии метода вольтамперометрии.

Показано, что при анодном растворении свинцово-оловянных сплавов происходит активное растворение олова, которое накапливается в анодной плёнке и переходит в раствор, повышая при этом пористость образующихся плёнок. Вследствие формирования на поверхности сплава, содержащего олово, более пористой сульфатной плёнки, происходит увеличение константы диффузионного процесса, что обеспечивает возрастание скорости диффузии сульфат-ионов через плёнку.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valve-regulated Lead-Acid Batteries / eds. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker. ELSEVIER, 2004.
2. Кабанов Б. Н. Анодное пассивирование Pb в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  // Тр. 2-й конф. по коррозии металлов : в 2 т. Т. 2. М. : Изд-во АН СССР, 1943. С. 67–85.
3. Pavlov D. Lead-acid batteries : science and technology. ELSEVIER, 2011.
4. Коваленко В. С. Металлографические реактивы М. : Металлургия, 1973.
5. Rocca E., Bourguignon G., Steinmetz J. Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries : Effect of composition, metallographic state and voltage conditions // J. Power Sources. 2006. Vol. 161. P. 666–675.
6. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М. : Мир, 1974.
7. Yamaguchi Y., Shiota M., Nakayama Y., Hirai N. Hara S. Combined in situ EC-AFM and CV measurement study on lead electrode for lead-acid batteries // J. Power Sources. 2001. Vol. 93. P. 104–111.
8. Pavlov D., Popova R. Mechanism of passivation processes of the lead sulphate electrode // Electrochim. Acta. 1970. Vol. 15. P. 1483–1491.
9. Грушевская С. Н. Кинетика анодного растворения Cu, Au-сплавов в условиях образования труднорастворимых соединений Cu (I) : дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2000. 200 с.
10. Юнг Л. Анодные окисные плёнки Л. : Энергия, Ленинград. отд-ние, 1967.

REFERENCES

1. Valve-regulated Lead-Acid Batteries, Eds. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker, ELSEVIER, 2004.
2. Kabanov B. N. *Anodnoe passivirovanie Pb v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* [Anode passivating of Pb in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]. Trudy 2 konf. po korrozii metallov [Proc. 2<sup>nd</sup> Conf. on corrosion of metals]. Vol. 2. Moscow, Izd-vo AN SSSR Publ., 1943, pp. 67–85. (In Russian).
3. Pavlov D. *Lead-acid batteries: science and technology*. ELSEVIER, 2011. 644 p.
4. Kovalenko V. S. *Metallograficheskie reaktivy* [Metalgraphic reactants]. Moscow, Metallurgija Publ., 1973, 112 p. (In Russian).
5. Rocca E., Bourguignon G., Steinmetz J. *J. Power Sources*, 2006, vol. 161, pp. 666–675.
6. Galjus Z. *Teoreticheskie osnovy elektrohimicheskogo analiza* [Theoretical bases of the electrochemical analysis]. Moscow, Mir Publ., 1974, 552 p. (In Russian).
7. Yamaguchi Y., Shiota M., Nakayama Y., Hirai N., Hara S. *J. Power Sources*, 2001, vol. 93, pp. 104–111.
8. Pavlov D., Popova R. *Electrochim. Acta*, 1970, vol. 15, pp. 1483–1491.
9. Grushevskaja S. N. *Kinetika anodnogo rastvorenija Cu, Au – splavov v uslovijah obrazovanija trudnorastvorimyh soedinenij Cu (I)* [Kinetics of anode dissolution of Cu, Au – alloys in the conditions of formation of almost insoluble connections of Cu (I)]. *Doct. dis.*, Voronezh, 2000. 200 p. (In Russian).
10. Young L. *Anodic Oxide Films*. London and New York, Academic Press. 1961, 232 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Бурашникова Марина Михайловна** — канд. хим. наук, доцент, ФГБОУ «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: burashnikova\_mm@mail.ru.

**Зотова Ирина Викторовна** — аспирант, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: 88zotovairina91@mail.ru.

**Казаринов Иван Алексеевич** — д-р хим. наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: KazarinovIA@mail.ru.