

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СВИНЦА

ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Институт транспортных систем и технологий НАН Украины «Трансмаг», г. Днепропетровск

Гальваностатическим и потенциодинамическим методами изучены кулонометрические характеристики окислительно-восстановительных процессов на гальванических осадках свинца с целью нахождения оптимальных условий и критериев для сравнительной оценки электрохимической и коррозионной активности различных материалов на основе свинца в разных условиях. Показано, что метод двухимпульсной хронопотенциометрии позволяет с наибольшей точностью определять электрический заряд, толщину и ионное сопротивление γ пленки сульфата свинца, образующейся при анодной поляризации. Методом инверсионной трехимпульсной хронопотенциометрии определено, что при катодной поляризации пленки диоксида свинца количественно определяются три группы процессов преобразования PbO_2 : $(Pb^{4+})_{ТВ} \rightarrow (Pb^{2+})_{ТВ}$ (оксидно-сульфатная пленка) $\rightarrow PbSO_4 \rightarrow Pb$. Потенциодинамический метод обеспечивает равные кинетические условия в широкой области потенциалов, что позволяет качественно регистрировать все существенные процессы в системе.

Введение

Свинец является одним из важнейших элементов современной электрохимической энергетики, как элемент конструкции кислотных аккумуляторов (СКА) и составляющая активных веществ отрицательного и положительного (PbO_2) электродов СКА [1], положительных электродов асимметричных электрохимических конденсаторов [2], специальных резервных химических источников тока, как коррозионно-стойкий анодный материал многих электрохимических технологий [3,4].

Для сравнения электрохимических и коррозионных свойств различных материалов на основе свинца (сплавы, композиционные материалы, полученные в разных условиях гальванические осадки и т.д.) необходим выбор соответствующих критериев и достаточно надежная и воспроизводимая методика их оценки. Это достаточно сложная задача, так как в растворе серной кислоты в интервале потенциалов от восстановления металла до образования высших оксидов уже давно известно более четырех десятков электрохимических и химических реакций образования и разложения многочисленных простых и смешанных оксидов и сульфатов, включая и растворимые формы [5]. Дополнительные сложности возникают вследствие того, что нерастворимые соединения свинца в серной кислоте склонны к образованию пересыщенных

растворов с низкими скоростями кристаллизации, поэтому существенную роль играет длительность измерений.

Такая аналитическая задача решалась еще Б.Н. Кабановым [6] для независимой оценки скорости коррозии свинца в условиях анодной поляризации. Свинец поляризовали 24 ч анодной плотностью тока 2 А/м^2 , образовавшийся продукт — диоксид свинца PbO_2 восстанавливали при 3 А/м^2 , а его количество определяли по длительности площадки восстановления $PbO_2 \rightarrow Pb$ при $E \sim -0,36 \text{ В}$. Позже Н.Ф. Разина установила [7], что при столь низкой анодной плотности тока, отличающейся от условий работы анодов в гидрометаллургии, скорость параллельной реакции коррозии вносит большую ошибку в результат оценки и предложила ускоренный вариант с анодной плотностью тока 500 А/м^2 и катодной — 3 А/м^2 . Результаты измерений коррелировали с материалами коррозионных испытаний в пределах $\pm 3\%$. Этим методом было изучено влияние различных факторов на скорость коррозии свинцовых анодов в гидрометаллургических процессах. Сейчас с появлением быстродействующих электронных приборов стали доступными более быстрые динамические методы поляризации и новые возможности для оценки кинетических характеристик и механизмов процессов на свинцовых и ком-

позитивных электродах, полученных в разных условиях [8].

В настоящем сообщении представлены результаты сравнения некоторых методов оценки электрохимических свойств свинца и механизмов явлений, от которых зависит точность оценок.

Методика экспериментов

Эксперименты выполнялись на гальванических осадках чистого свинца. Измерения выполняли в растворе 2 М и 5 М серной кислоты квалификации ХЧ в стандартной электрохимической ячейке (ЯСЭ), а также в специальной ячейке с электродом, зафиксированном в кассете с открытой площадью 0,5 см² и прижатым тыльной поверхностью к свинцовой пластинке-токоотводу (рис. 1).

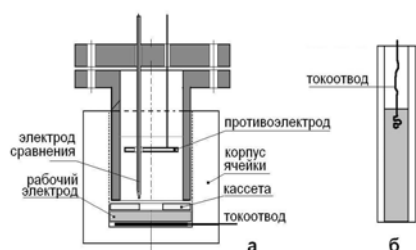


Рис. 1. Схема ячейки для электрохимических измерений (а) и торцевой электрод (б)

В ЯСЭ с насыщенным Ag/AgCl электродом сравнения рабочий электрод использовали в трех вариантах: отшлифованный торец свинцового цилиндра, отлитого в стеклянной трубке; торец угольного электрода в стеклянной трубке; открытый двухсторонний платиновый электрод.

Для того, чтобы обеспечить однородность условий и воспроизводимость результатов, на рабочую поверхность электрода осаждали тонкий гальванический слой свинца из стандартного тетрафторборатного электролита состава Pb(BF₄)₂ — 200 г/л, HBF₄ — 35 г/л, клей столярный — 1 г/л, с плотностью тока 1–5 А/дм², в течение 5 мин. Предварительная подготовка поверхности электрода перед покрытием включала холодную промывку дистиллированной водой, обезжиривание технической содой, повторную холодную промывку, травление в смеси концентрированных растворов уксусной и азотной кислот (соотношение кислот 4,5:1,0, длительность травления 1 мин только для свинца) и заключительную холодную промывку.

Исследования проводили в гальваностатических, потенциостатических и потенциодинамических режимах катодной и анодной поляризации.

Предварительные эксперименты показали, что торцевой свинцовый электрод, отлитый в стеклянной трубке, непригоден. В капиллярный зазор между стеклом и стержнем проникает кислота, образуются продукты с большим удельным объемом и внутреннее давление разрушает трубку после несколь-

ких экспериментов. Кроме того, несмотря на незначительную площадь зазора, появление там продуктов окисления свинца влияет на равновесный потенциал и заметно искажает результаты измерений. Проблема была решена путем герметичного вклеивания свинцового стержня эпоксидной смолой в трубку [9]. Аналогично изготовлен и графитовый торцевой электрод (токоотвод солевого элемента АА).

Недостаточная точность и воспроизводимость наблюдались также и на кассетном электроде (рис. 1,а). Очевидно, что причина неточностей та же, что и на торцевом электроде в трубке — образование в зазоре электрод-кассета продуктов окисления, обладающих заметной электрической емкостью, соизмеримой с емкостью рабочей части электрода.

Двухимпульсный хронопотенциометрический метод

Определяли длительность периода анодного окисления свинца с образованием пассивирующей пленки PbSO₄.

Предварительно осажденный гальванический осадок свинца промывали дистиллированной водой, помещали в ячейку и подавали два гальваностатических импульса. Первый катодный импульс длительностью 0,02 с предназначен для восстановления первичных продуктов химического растворения свинца, образующихся при подготовительных операциях. Восстановление производили при потенциале выделения водорода. Второй анодный гальваностатический импульс давал информацию о длительности процесса электрохимического образования пленки сульфата свинца Δt. В анодном импульсе после образования сплошной пассивирующей пленки ее сопротивление резко увеличилось, и потенциал скачкообразно возрастал до величины, соответствующей образованию высших оксидов свинца и выделения кислорода.

Как видно на рис. 2,а, на катодном импульсе потенциодинамической кривой (ПДК) вначале наблюдается площадка, соответствующая реакции восстановления PbSO₄ → Pb (E⁰ = -0,36 В), после которой начинается выделение водорода. Этот результат подтверждает необходимость предварительной катодной обработки поверхности.

При анодном импульсе тока электрод поляризовали постоянными плотностями тока 0,1–6,0 мА/см² до достижения потенциала, когда начинает выделяться кислород. Именно в этой области потенциалов и происходят многочисленные превращения свинца. На всех динамических кривых, одна из которых показана на рис. 2,а, четко обнаруживается только первая площадка E ~ -0,36 В, соответствующая протеканию реакции Pb → PbSO₄. Процесс образования сульфатной пленки завершается скачком потенциала до 2–3 В.

Другие окислительные процессы в таком ре-

жиме поляризации на ПДК практически не фиксируются. Очень слабые отклики обнаруживались только при минимальных плотностях тока 0,1–0,2 А/см² в виде слабо выраженных перегибов на ПДК в области скачка потенциала в конце площадки Δt.

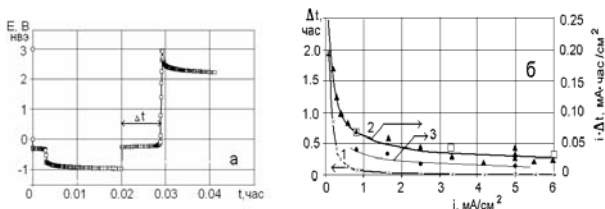


Рис. 2. а – Динамика изменения потенциала при двухимпульсной гальваностатической поляризации ($i_k=5$, $i_A=2,5$ мА/см²). б – зависимость длительности стадии образования пленки PbSO₄ (1) и ее заряда (2) от плотности тока в анодном импульсе в 2М Н₂SO₄, (3) – в 5М Н₂SO₄. Точки, обозначенные квадратами – экспериментальные данные на платиновом электроде

Если скачок потенциала представить в виде прямой линии, то можно оценить ее наклон ΔE/Δt в 2 М Н₂SO₄, приблизительно линейно зависящий от анодной плотности тока (табл. 1).

Таблица 1

i_A , мА/см ²	0,10	0,20	0,40	0,60	1,60	2,50	4,16
ΔE/Δt, В/с	0,04	0,45	0,78	1,50	1,39	2,59	3,37

В период скачка происходит преобразование сформированной первичной сульфатной пленки в сульфатно-оксидную ($Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+} \rightarrow Pb^{4+}$), которая имеет молярный объем намного больше, чем у сульфата. Поэтому пленка уплотняется, резко увеличивается ее сопротивление и падение напряжения при постоянном токе.

По наклону ПДК на участке образования первичной сульфатной пленки можно оценить ее удельное электрическое сопротивление. Примем, что первичная сульфатная пленка образуется с постоянным удельным сопротивлением r , Ом·см, тогда падение напряжения в ней будет пропорционально ее толщине h :

$$\Delta E = i_A \cdot R = i_A \cdot \rho \cdot h = i_A \cdot \rho \cdot (i_A \cdot \varepsilon_V \cdot \Delta t), \quad (1)$$

откуда

$$\Delta E / \Delta t = i_A^2 \cdot \varepsilon_V \cdot \rho, \quad \text{В/с}, \quad (2)$$

где ε_V , см³/(А·с) – объемный электрохимический эквивалент пленки, определяемый из закона Фарадея в виде $h = i_A \cdot \varepsilon_V \cdot \Delta t$. Его можно вычислить по плотности кристаллического сульфата свинца $\gamma = 6,3$ г/см³ как $\varepsilon = 1,073 \cdot 10^{-3}$ г/А·с ($\varepsilon_V = 2,49 \cdot 10^{-4}$ см³/А·с).

Реально участок образования пленки на ПДК Δt (рис. 2,а) представляет собой линию с небольшой кривизной и постепенно возрастающим углом

наклона. Если выбрать в середине участка часть, наиболее близкую к линейной, и вычислить ΔE/Δt, получим график, показанный на рис. 3. Можно видеть, что измеренный угол наклона ΔE/Δt в соответствии с (2) действительно возрастает пропорционально квадрату анодной плотности тока.

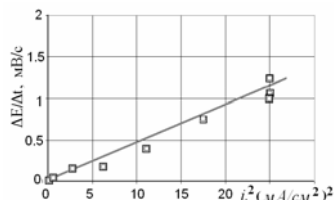


Рис. 3. Зависимость угла наклона ПДК на участке образования пленки сульфата свинца в 2 М Н₂SO₄ от квадрата анодной плотности тока

На рис. 3 по любой точке графика (2) найдем значение удельного ионного сопротивления пленки $r = (\Delta E / \Delta t) / (i_A^2 \cdot 2,49 \cdot 10^{-4}) \approx 1,8 \cdot 10^5$ Ом·см. Для 5 М Н₂SO₄ получено значение $r \approx (1,2 - 4,0) \cdot 10^4$ Ом·см, что соответствует значению, найденному в [9] методом ЦВА ($2,51 \cdot 10^4$ Ом·см, в 4,6 М Н₂SO₄). Удельное ионное сопротивление сульфатной пленки, сформированной в 5 М Н₂SO₄, на порядок меньше, чем в 2 М Н₂SO₄, хотя удельные сопротивления чистой кислоты этих концентраций различается менее чем на 20%. Отсюда следует, что в 5 М Н₂SO₄ образуется более пористая пленка.

Из экспериментальных данных, показанных на рис. 2,б, видно, что с возрастанием плотности тока в анодном импульсе i_A длительность времени образования пленки Δt и количество заряда, затраченного на ее образование, $Q = i_A \cdot \Delta t$, уменьшаются. Описанная зависимость $\Delta t = f(i_A)$ связана, по-видимому, с тем, что процесс образования сульфатной пленки протекает (как и при осаждении металлов) параллельно двумя путями: путем образования новых кристаллов на поверхности свинца и ростом уже имеющихся. С повышением плотности тока увеличивается скорость образования новых кристаллов, поэтому их средний размер а уменьшается, а время образования сплошной пассивирующей пленки толщиной $h = a$ сокращается. Например, если в первом приближении принять, что сплошная пленка образована кристаллами кубической формы с ребром $a = h$, из приведенного выше уравнения закона Фарадея следует, что $\Delta t = h / (i_A \cdot \varepsilon_V)$, т.е параметр Δt обратно пропорционален анодной плотности тока, а электрический заряд слоя равен $Q = \Delta t \cdot i_A = h / \varepsilon_V$ и уменьшается пропорционально толщине пленки, что и показывает рис. 2,б. Из этих данных найдем толщину пленки, образовавшейся при различных анодных плотностях тока (т.е. размер условного кубического кристалла) $h = Q \cdot \varepsilon_V$ (табл. 2).

Из рис. 2,б видно, что в 5М Н₂SO₄ заряд

сульфатной пленки и, следовательно, ее толщина приблизительно в 2 раза меньше, чем в 2 М H_2SO_4 .

Таблица 2

i , мА/см ²	0,10	0,40	0,89	1,70	2,50	4,10	3,00–6,00
h , мкм	2,82	1,43	1,00	0,87	0,64	0,30	0,43–0,35

Трехимпульсная инверсионная хронопотенциометрия (ускоренный метод Разиной [7])

В трехимпульсном методе [7] электрод предварительно поляризовали анодно в течение фиксированного интервала времени относительно большой плотностью тока i_A с тем, чтобы в стабилизированных условиях в области выделения кислорода протекало образование пленки PbO_2 . Далее электрод поляризовали катодно малой плотностью тока i_K и определяли время Δt_K восстановления слоя PbO_2 . Так как в методе [7] длительность катодной гальваностатической стадии $PbSO_4 \rightarrow Pb$ достигает нескольких часов, для ускорения катодного процесса, мы выбрали значение $i_K = 3$ мА/см², в 10 раз превышающее принятое значение в [7]. Кроме того, для унификации условий подготовки поверхности введен дополнительный начальный импульс катодной поляризации током $i_{K1} = 2,5$ мА/см² в течение 0,02 ч. Формы некоторых потенциодинамических кривых (ПДК) $E(t)$ на третьем (информационном) импульсе катодной поляризации показаны на рис. 4,а.

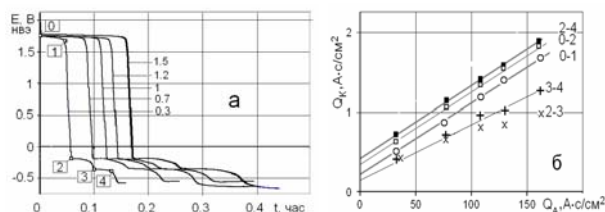


Рис. 4. а – ПДК окисленного свинца при катодной поляризации плотностью тока $i_{K3} = 3$ мА/см² в 5 М H_2SO_4 . Числа на кривых – длительность анодного импульса тока, ч ($i_{A2} = 50$ мА/см²). Цифры в рамках – обозначения характерных точек ПДК (на примере одной ПДК). б – зависимость между зарядом анодного импульса и зарядами, инжектированными в отдельные катодные процессы. Числа на графиках – обозначения интервалов времени между характерными точками ПДК (процессов)

ПДК). б – зависимость между зарядом анодного импульса и зарядами, инжектированными в отдельные катодные процессы. Числа на графиках – обозначения интервалов времени между характерными точками ПДК (процессов)

На всех ПДК четко фиксируется участок 0–1, соответствующий группе процессов восстановления высших оксидов свинца, $Pb^{4+} \rightarrow Pb^{2+}$ ($Pb_2O_3 \rightarrow PbO \cdot PbSO_4$, $E = +1,75$ В; $PbO_2 \rightarrow PbSO_4$, $E = +1,69$ В; $Pb_3O_4 \rightarrow 3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$, $E = +1,605$ В; [5]). В эту группу также входят процессы с участием ионов в растворе ($Pb^{4+} \rightarrow PbSO_4$, $E = +1,865$; $Pb^{4+} \rightarrow Pb^{2+}$, $E = +1,691$; $PbO_3^{2-} \rightarrow HPbO_2^{1-}$, $E = +1,543$ В) – как промежуточных продуктов твердофазных реакций, протекающих по жидкофазному механиз-

му. Результатом этой группы процессов является преобразование пленки PbO_2 в оксидно(Pb^{2+})-сульфатную форму.

В широкой области потенциалов от +1,5 до –0,2 В (и в выбранных условиях поляризации) практически не фиксируются никакие процессы из примерно двух десятков термодинамически возможных, а соответствующий участок ПДК представляет собой почти прямую линию с большим наклоном $dE/dt \approx 20-30$ мВ/с.

Наиболее важным информационным элементом третьего импульса ПДК является длительность ее участка 2–4 в области $E = -0,1$ В...–0,36 В, где протекает восстановление оксидно-сульфатной пленки до металла, $(Pb^{2+})_{TB} \rightarrow Pb$. На этом участке четко фиксируются две площадки. Первая начинается при потенциале $E \approx -0,1$ В (точка «2» на рис. 4,а), соответствующем реакции $PbO \cdot PbSO_4 \rightarrow Pb$ ($E^0 = -0,099$ В), и при постепенном снижении потенциала завершается в точке «3». По-видимому, на участке между точками «2» и «3» постепенно восстанавливается фаза PbO . Далее, начиная с точки «3» при $E = -0,36$ В, на участке между точками «3» и «4» восстанавливается $PbSO_4$, по-видимому, параллельно с выделением водорода, выход по току которого к точке «4» ($E = -0,4$ В) достигает единицы.

Из результатов измерений (рис. 4,б) следует, что соотношение между зарядами, израсходованными на образование пленки PbO_2 во втором (анодном) импульсе и на ее восстановление в третьем (катодном) импульсе, практически постоянно и его можно условно рассматривать как выход по току PbO_2 в анодном импульсе. Наклон графика dQ_K/dQ_A для участка 2–4 составляет около 0,015. Интересно, что все прямые на рис. 4,б экстраполируются не на нулевое значение заряда. Можно предположить, что в начальный период анодного импульса, в области скачка потенциала ($Pb \rightarrow xPbO \cdot yPbSO_4 \rightarrow PbO_2$, потенциалы от $E = +0,037$ до $E = +1,482$ В) быстро образуется с высоким выходом по току первичная пленка PbO_2 . Далее при высоких положительных потенциалах PbO_2 образуется уже с низким выходом по току, параллельно с выделением кислорода.

Заряд, инжектированный в процессы $Pb^{2+} \rightarrow Pb^0$, (линия 2–4), практически такой же, как и израсходованный в реакции $Pb^{4+} \rightarrow Pb^{2+}$ (линия 0–2). Так как конечный участок ПДК при восстановлении сульфата плавно переходит к потенциалу выделения водорода, точка «4» определяется с некоторой погрешностью. Уменьшить ее можно при меньших плотностях катодного импульса за счет большей длительности участка 3–4.

Отметим, что описанный метод удобен для количественного анализа процессов образования и восстановления PbO_2 [10]. Для оценки же свойств свинца он менее удобен по сравнению с предыдущим ввиду того, что конечный информационный

сигнал получается в многостадийном процессе с очень низким выходом по току.

Трехимпульсная инверсионная хронопотенциометрия с постоянным зарядом

Этот метод полностью аналогичен предыдущему. Отличие заключается только в том, что электрод на втором (анодном) цикле поляризовали разными плотностями тока i_{A2} , но при сохранении одинакового количества сообщенного заряда $Q_A=50 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$ ($180 \text{ А}\cdot\text{с}/\text{см}^2$), которое регулировали длительностью анодного импульса t_A . При этом плотность тока на анодном импульсе варьировали в пределах $i_A=20-60 \text{ мА}/\text{см}^2$. Метод позволяет определить зависимость выхода по току PbO_2 в анодном процессе от плотности тока.

Измерения, выполненные в $2 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, показали, что заряд, расходующийся на процессы $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$ и $\text{Pb}^{4+} \rightarrow \text{Pb}^0$, практически от плотности тока не зависит (табл. 3).

Таблица 3

$i_A, \text{ мА}/\text{см}^2$	60	50	40	20
$t_A, \text{ ч}$	0,5	0,6	0,75	1,5
$Q_K, (2-4), \text{ А}\cdot\text{с}/\text{см}^2$	0,89	0,79	0,78	0,88
$BT (\text{PbO}_2) = Q_K/Q_A$	0,0082	0,0073	0,0072	0,0820

Выход по току диоксида свинца (последняя строка таблицы) примерно вдвое меньше, чем в $5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ при таком же значении заряда $Q_A=180 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$ ($0,014-0,016$, рис. 4,б). Это обусловлено повышением потерь Pb^{2+} в разбавленной кислоте, где растворимость сульфата свинца больше.

4. Потенциодинамический режим (циклическая вольтамперометрия, ЦВА)

Режимы поляризации с линейно изменяющейся разверткой потенциала широко используются при исследовании твердофазных реакций [1-3,8,9], хотя результаты измерений трудно количественно интерпретировать из-за сложности анализа динамических режимов, отсутствия теоретического обоснования элементарного акта реакции и кинетических закономерностей, сложности системы процессов.

На рис. 5 приведены циклические ВА-граммы в интервале потенциалов $-0,8...+0,2 \text{ В}$ (нвэ), где образуется только сульфатная пленка. Развертка начинается в катодную область для очистки поверхности от первичных продуктов окисления. Наибольший интерес представляет первый анодный пик окисления чистой поверхности свинца. Его характеристики — высота и площадь, пропорциональная заряду образовавшейся пленки,

$$Q = \int i(t)dt = (1/dE/dt) \int i(E) \cdot dE,$$

где dE/dt — скорость развертки потенциала, а интегрирование производится в области потенциалов, ограниченной положительными плотностями тока.

Из рис. 5 видно, что правый склон анодного

пика очень крутой, он соответствует тем процессам, которые обуславливают скачок потенциала в двухимпульсном хронопотенциометрическом методе (рис. 2,а).

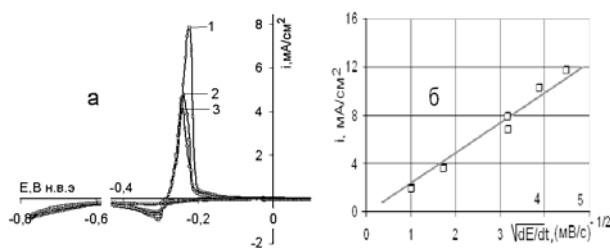


Рис. 5. а — Циклические вольтамперограммы на свинце в растворе $2 \text{ М H}_2\text{SO}_4$. Скорость развертки $5 \text{ мВ}/\text{с}$. Числа на кривых — номер цикла развертки. б — Зависимость тока первого анодного пика от корня квадратного из скорости развертки в $5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$

Характерно, что площадь следующего за ним катодного пика меньше, чем анодного. Причина заключается по [9] в том, что восстановление пленки PbO_2 протекает через ряд последовательных и параллельных стадий по жидкофазному механизму с участием ионов Pb^{2+} . Таким образом, кинетическая схема катодного процесса включает и стадии диффузии ионов Pb^{2+} между точками их образования и осаждения. Поэтому при развертке потенциала из-за конечной скорости процессов диффузии и кристаллизации, с учетом низкой растворимости солей свинца в серной кислоте возникает концентрационная поляризация, ограничивающая плотность тока и площадь пика.

При более длительном циклировании поверхность электрода разрушается, и заряды обоих пиков стабилизируются. Однако для количественного определения площади катодного пика необходимо учитывать наличие параллельной реакции выделения водорода, что сильно усложняет задачу. Как и в электрохимических реакциях в растворах, наблюдается линейная зависимость между корнем квадратным из скорости развертки потенциала и максимальным током пика

Структура образующейся сульфатной пленки зависит от анодной плотности тока, поэтому пленка, сформированная в анодном пике метода ЦВА, неоднородна и имеет переменное строение по толщине. Это существенно ограничивает количественную интерпретацию данных по сравнению с более простыми по условиям протекания процесса гальваностатическими методами, хотя благодаря равным кинетическим условиям в широкой области потенциалов метод ЦВА позволяет качественно в одном опыте регистрировать все процессы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Egan D.R.P., Low C.T.J., Walsh F.C. Electrodeposited

- nanostructured lead dioxide as a thin film electrode for a lightweight lead-acid battery // *J. of Power Sources*. — 2011. — Vol.196. — P.5725-5730.
2. *Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor* / Nengfei Yu, Lijun Gao, Shuhong Zhao, Zidong Wang // *Electrochim. Acta*. — 2009. — Vol.54. — № 14. — P.3835-3841.
3. *Композиционные электроды PbO₂-TiO₂* / Величенко А.Б., Кныш В.А., Лукьяненко Т.В., Данилов Ф.Э., Девильи Д. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. — 2009. — Т.45. — № 3. — С.302-307.
4. *Болвако А.К., Поздеева А.А., Черник А.А.* Влияние допирования на электрохимическую активность анодных материалов на основе диоксида свинца // *Успехи в химии и хим. технологии*. — 2007. — Т.21. — № 9. — С.58-60.
5. *Дасоян М.А., Агуф И.А.* Современная теория свинцовых аккумуляторов. — Л.: Энергия, 1975. — 312 с.
6. *Кабанов Б.Н.* Оценка скорости коррозии свинца в условиях анодной поляризации // *Тр. совещания по электрохимии*. — М.: Изд. АН СССР, 1953. — С.138.
7. *Разина Н.Ф.* Электродные процессы на свинцовом аноде и его коррозия при электролизе: Дисс. канд. хим. наук. — Алма-Ата, 1955. — 152 с.
8. *Каменев Ю.Б., Чунц Н.И., Балушкина С.И.* Потенциодинамическое исследование сульфатации отрицательных активных масс свинцово-кислотного аккумулятора // *Электрохимическая энергетика*. — 2010. — Т.10. — № 2. — С.71-78.
9. *D'Alkainea C.V., D'Souza L.L.M., D'O. Britos G.A.* Solid state reactions at metal/film interfaces: The case of the Pb/PbSO₄ interface // *J. of Power Sources*. — 2012. — Vol.210. — P.218-223.
10. *Zhang Bo, Zhong Juhua, Cheng Zhenmin.* Mechanism of formation of anodic excursion peaks on lead electrode in sulfuric acid // *J. of Power Sources*. — 2011. — Vol.196. — P.5719-5724.

Поступила в редакцию 14.09.2012