

УДК 541.135

СПЛАВЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕШЁТОК ГЕРМЕТИЗИРОВАННЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

М. М. Бурашникова ✉, **И. В. Зотова**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83*

✉ E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.16 г.

В обзоре рассматриваются работы по исследованию свойств свинцовых сплавов, используемых для изготовления электродных решёток герметизированных и герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов.

Ключевые слова: свинцово-кислотные батареи, свинцовые сплавы, коррозия, проводимость контактного коррозионного слоя.

ALLOYS FOR ELECTRODE GRILLS OF SEALED LEAD-ACID BATTERIES

M. M. Burashnikova ✉, **I. V. Zotova**

*Saratov State University
83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia*

✉ E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Received 01.06.16

The review deals with studies of the properties of lead alloys used to fabricate electrode grids of sealed lead-acid batteries.

Key words: lead-acid battery, lead alloys, corrosion layer, corrosion, conductivity of the contact corrosion layer.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-2-77-87

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных компонентов свинцово-кислотного аккумулятора (СКА) является электродная решётка. Она имеет две основные функции: удержание активной массы электрода и токоподвод. В качестве материалов электродных решёток используются свинец, свинцово-сурьмяные и свинцово-кальциевые сплавы. К физико-химическим свойствам свинцовых сплавов для использования их при производстве решёток предъявляются определённые требования, которые можно сформулировать следующим образом: высокие механические свойства, низкая температура плавления, низкая скорость коррозии, высокая проводимость контактного коррозионного слоя, который образуется на границе электродная решётка/активная масса электрода.

Создание герметизированного и полностью герметичного аккумулятора требует использования для электродных решёток бессурьмяных сплавов, так как сурьма имеет низкое перенапряжение выделения водорода, что способствует значительному росту газовыделения в процессе работы аккумулятора.

В данном обзоре рассмотрены работы по исследованию свойств бессурьмяных свинцовых сплавов, используемых для изготовления электродных решёток герметизированных и герметичных СКА.

1. СВИНЦОВО-КАЛЬЦИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Свинцово-кальциевые сплавы по своим механическим свойствам сопоставимы со свинцово-сурьмяными сплавами, которые используются в открытых свинцово-кислотных аккумуляторах. В литературе проблема использования свинцово-кальциевых сплавов начала обсуждаться достаточно давно [1–2]. Первые бинарные сплавы содержали кальций в количестве около 0.03 мас.%. Они также неплохо показали себя при плавающих нагрузках и обладали низкой скоростью коррозии. Однако широкому применению кальциевых сплавов препятствовала сложность работы с ними, связанная с выгоранием кальция при сплавлении и трудностью получения сплавов с постоянным содержанием кальция. Содержание кальция необходимо нормировать очень точно, поскольку его избыток приводит к быстрому разрас-

танию решёток [3], а недостаток кальция – к низким механическим свойствам [1]. На микроструктуру сплавов и степень коррозии оказывают влияние условия их приготовления [4]. Кроме того, при циклировании батарей на основе свинцово-кальциевых сплавов, так же как и свинцовых решёток, возникают проблемы с перезарядом и наблюдается быстрое снижение ёмкости после нескольких первых десятков циклов [5–6], особенно при заряде постоянным напряжением. Это явление получило название «эффект бессурьмяности» [7], так как оно не характерно для сурьмяносодержащих решёток. В последующие годы это явление было названо «преждевременная потеря ёмкости» (ППЕ) [8]. Образующийся при разряде барьерный слой (изолятор) приводит к снижению количества циклов. В работах [9–10] было получено, что химический состав этого слоя определяется в основном $PbSO_4$, под слоем которого образуется α - PbO , подобно тому явлению, которое встречается на решётках из чистого свинца [11–19]. Также было высказано предположение, что кальций, присутствующий в коррозионной плёнке на поверхности решётки в качестве Pb_3Ca или CaO , может приводить к повышению pH в слое. Снижение сопротивления токоотвода является сопутствующим фактором [20].

Бинарные сплавы Pb–Ca отверждаются очень быстро: в течение суток достигается 80% максимальной прочности, а полная гомогенизация сплава – за одну неделю. Это упрощает обработку решётки и производство батарей в целом. Механические свойства, ползучесть и скорость коррозии свинцово-кальциевых сплавов определяется количеством кальция. Максимальные значения основных физико-механических характеристик достигаются при содержании кальция от 0.065 до 0.1 мас.%. Скорость коррозии непрерывно растёт с увеличением содержания кальция. Ползучесть заметно возрастает при содержании кальция выше 0.09 мас.% вследствие сильной мелкодисперсности зёрен [21]. Полагали, что частично проблема ППЕ для Pb–Ca сплавов обуславливалась низкими механическими свойствами, особенно сопротивлением ползучести, что способствовало существенному разрастанию положительных решёток.

Сплавы Pb–Ca обладают низкой прочностью и потерей характеристик в процессе работы. Высокий импеданс пассивирующего слоя, сформированного на сплаве Pb–Ca во время анодного процесса, может привести к потере характеристик аккумулятора при глубоком разряде. Одним из самых эффективных методов повышения характеристик бинарных Pb–Ca сплавов является легирование сплавов оло-

вом, которое также способствует повышению проводимости коррозионной плёнки. Однако при глубоком циклировании батарей с решётками из Pb–Ca–Sn сплавов характеристики их всё ещё не являются удовлетворительными.

2. СВИНЦОВО-ОЛОВЯННЫЕ СПЛАВЫ

Добавление олова к чистому свинцу значительно сократило число проблем, возникающих при циклировании батарей со свинцовыми решётками. Добавление 0.6–0.7 мас.% Sn к свинцовой положительной решётке сильно уменьшает быструю потерю ёмкости герметизированными свинцово-кислотными аккумуляторами (ГСА) в течение первых 50 циклов [22]. Добавки олова к свинцу и его сплавам уменьшают скорость коррозии решёток [23]. Однако, по данным работ [24–25], для обеспечения высокой проводимости коррозионного слоя и минимальной скорости коррозии необходимо вводить в свинцовые решётки минимум 1.5 мас.% Sn.

В работе [26] было показано, что бинарные Pb–Sn сплавы с содержанием олова 1.5 и 2.0 мас.% обладают наиболее высокой коррозионной стойкостью. Увеличение содержания олова в сплаве до 3 мас.% приводит к значительному ухудшению его коррозионных свойств.

Для выяснения механизма влияния олова на важнейшие характеристики свинцовых сплавов рассмотрим влияние олова на их электрохимическое поведение.

Изучение электрохимического поведения электродов из свинца и свинцово-оловянных сплавов методом циклической вольтамперометрии [26] показало, что при содержании олова в сплаве в количестве 1, 1.5, 2 мас.% наблюдается снижение электрохимической активности электродов, изготовленных из этих сплавов, по сравнению с чистым свинцом. Однако при увеличении олова в сплаве до 3 мас.% значительно повышается его электрохимическая активность уже на 1-м цикле в области потенциалов -0.7 – 0.0 В и 1.4 – 2.4 В (с.в.э.). Причём пик, соответствующий окислению Pb до $PbSO_4$, для этого сплава смещается в отрицательную область. Таким образом, увеличение содержания олова до 3 мас.% приводит к более активному растворению сплава. Подобная тенденция сохраняется и в области потенциалов 1.4 – 2.4 В, где происходит процесс окисления $PbSO_4$ до PbO_2 .

Изучение анодного поведения олова и сплава Pb – 10 мас.% Sn в растворе серной кислоты с различной концентрацией [27] показало, что оловянный электрод становится пассивным только в растворе

серной кислоты с концентрацией более чем 3 М. Результаты эксперимента с вращающимся дисковым электродом с кольцом показали, что олово растворяется с образованием Sn(II) как в активной, так и частично в пассивной потенциальных областях, вплоть до начала выделения кислорода. Оксидная плёнка состоит в основном из SnO, хотя более высокие окисленные состояния олова могут присутствовать в твёрдом состоянии при высоких анодных потенциалах. Было показано, что из сплава Pb – 10 мас.% Sn олово растворяется главным образом в виде ионов Sn (II). Восстановление олова из анодной оксидной плёнки на свинцово-оловянном сплаве происходит по твердофазному механизму. Потенциалы восстановления соединений олова и PbO близки –0.225 В (с.в.э.) на свинцовом электроде и –0.265 В (с.в.э.) на электроде из сплава Pb – 10 мас.% Sn). Образование PbO₂ ингибируется в присутствии олова. Результаты вольтамперометрии и измерений на дисковом электроде с кольцом указывают на то, что возможно образование смешанных полупроводниковых Pb–Sn оксидов или PbO_x, допированных оловом.

В работе [28] изучалось электрохимическое поведение свинца, олова и свинцово-оловянных сплавов, полученных электролитическим способом. Было показано, что в 5 М растворе серной кислоты свинец окисляется при более отрицательных потенциалах по сравнению с оловом, образуя нерастворимый сульфат свинца, который предотвращает дальнейшее окисление. Для олова наблюдается один большой пик окисления. Растворимость сульфата олова выше по сравнению с сульфатом свинца, и весь электроосаждённый металл растворяется во время 1-го цикла. Установлено, что электроосаждённые свинцово-оловянные сплавы содержат пересыщенные твёрдые растворы. Окисление этой фазы в 5 М серной кислоте ведёт к образованию PbO с увеличенной проводимостью по сравнению с чистым PbO. Это доказывается тем фактом, что пик, соответствующий восстановлению PbO, сдвигается в положительную сторону как функция увеличения содержания олова в сплаве. Кроме того, количество PbO снижается с увеличением количества олова в сплаве, и для высокооловянных сплавов, где присутствует собственная оловянная фаза, образования PbO не наблюдается.

В присутствии олова в сплаве выделение кислорода несколько затруднено, и количество PbO₂, образованного при циклировании в 5 М растворе серной кислоты, снижается с увеличением количества олова в сплаве.

3. СВИНЦОВО-КАЛЬЦИЕВО-ОЛОВЯННЫЕ СПЛАВЫ

Влияние олова на коррозию свинцово-кальциевых сплавов

После опытов на чистом свинце [7] было предпринято интенсивное изучение влияния олова на процессы коррозии сплавов свинец–олово–кальций. Одно из таких исследований [23] показало, что скорость коррозии сплавов свинец–кальций значительно понижается при добавлении олова.

В работе [29] для решения задачи создания СКА с высокой удельной энергией и высокой удельной мощностью предлагается производить пластины с тонким слоем активного материала, соответственно решётки должны быть тонкие из сплава с высоким коррозионным сопротивлением. В качестве такого сплава используется сплав Pb–Ca–Sn. При низком содержании олова кальций осаждается быстро позади движущихся границ зерна в виде Pb₃Ca. При высоком содержании олова и содержании кальция ниже 0.08 мас.% образуются (PbSn)₃Ca и Sn₃Ca. Это стехеометрически соответствует соотношению олова к кальцию как 9 : 1. Величина этого отношения сильно влияет на структуру и механические свойства сплава [23]. Концентрация кальция и олова также влияет на коррозионные свойства сплавов. Увеличение концентрации олова с 0.5 до 1.5 мас.% снижает скорость коррозии [30]. Было найдено, что скорость коррозии является функцией концентрации олова и кальция [31]. Прокатные сплавы Pb–Ca–Sn демонстрируют большое количество мелких зёрен, что усиливает механические свойства по сравнению с литыми сплавами [32]. Литые сплавы показывают тенденцию для обогащённых оловом границ зёрен. По результатам работы [32] выход из строя аккумуляторов обусловлен плохой адгезией между положительной решёткой и активным материалом, следовательно, сплав должен обладать коррозионным сопротивлением, но не нарушать адгезию между активным материалом и решёткой. Отношение массового процента Sn : Ca может быть полезным ориентиром для достижения правильного баланса, поскольку присутствие излишков олова на поверхности необходимо, чтобы образовывать Sn₃Ca, который способствует образованию сплава с чрезмерным коррозионным сопротивлением. Такое условие должно быть преодолено химическими методами, чтобы создать оксид или коррозионный слой на поверхности решётки, который даёт возможность прикрепления активного материала. В присутствии большого количества олова содержание PbO в коррозионном слое уменьшается, тогда как количество SnO₂ увеличивается. Олово ингибирует окисление Pb и может пре-

пятствовать достаточному прикреплению активного материала во время стандартной заготовки.

По данным работы [33], в отличие от результатов, полученных в работе [29], отношение Sn/Ca, равное 2.5, даёт хорошее коррозионное сопротивление во всех режимах эксплуатации. Тем не менее, когда уровень олова очень высок, коррозионный слой может отшелушиваться от металла, что приводит к недостатку сцепления между решёткой и активной массой в процессе циклирования. Анодный потенциал, которому подвергается металл, – это второй важный фактор, влияющий на коррозию, особенно при режиме подзарядки и частых глубоких разрядах и перезарядах. Таким образом, корректировка параметров увеличит время жизни решёток и поддержит хорошую перезаряжаемость. Увеличение содержания олова снижает ток окисления, что коррелирует с уменьшением потери массы сплавов и уменьшением выделения кислорода. Олово увеличивает перенапряжение выделения кислорода на сплавах. Анализ сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поперечных срезов всех сплавов после перезаряда электродов показало наличие тонкого коррозионного слоя, главным образом состоящего из β -PbO₂, и глубокой межкристаллитной коррозии. После удаления продуктов коррозии обе коррозии важны: как межкристаллитная, так и внутрикристаллитная. Тем не менее внутрикристаллитная коррозия явно снижается при наличии олова, что объясняет меньшую потерю массы сплава с 2 мас.% олова по сравнению с 0.6 мас.% и 0 мас.%. В режиме глубокого разряда (0.7 В) все сплавы Pb–Ca–Sn покрылись двойным коррозионным слоем, состоящим из α -PbO и сульфата свинца, кроме сплава с самой высокой концентрацией олова (2 мас.%), для которого был обнаружен один коррозионный продукт – сульфат свинца. Кривые зависимости толщины PbO от содержания олова (0, 0.6, 1.2, 2 мас.%) в сплавах имеют экстремальную зависимость с максимумом при 0.6 мас.%. При содержании олова 2 мас.% PbO не обнаруживается. При потенциале 1.515 В (с.в.э.) (обычный разряд СКА) анализ поперечных срезов сплавов с низким содержанием олова показал наличие комплексного коррозионного слоя PbO|PbO_x|PbSO₄ с тонким слоем α -PbO. На сплавах с 2 мас.% олова образуется более тонкий слой, имеющий двойную структуру PbO₂|PbSO₄. После окисления при потенциале 1.715 В (с.в.э.) все тестируемые сплавы показали одинаковый тип коррозионного слоя. Измеренный ток очень низок и коррозионный слой тонок, меньше 1–2 мкм. Он в основном состоит из β -PbO₂ с небольшим содержанием α -PbO₂. Тестирование сплавов в режиме циклирования показало, что полная толщина коррозионного слоя уменьшает-

ся с увеличением содержания олова. Коррозионный слой для сплавов с 0 и 0.6 мас.% олова имеет чешуйчатую структуру, сформированную последующими слоями PbO и PbO₂. Для низкооловянных сплавов коррозионный слой тонок (20–30 мкм), компактен и хорошо сцеплен с металлом. Это тестирование прекращалось после глубокого разряда, что объясняет наличие тонкого слоя PbO на поверхности металл/коррозионный слой. В сплавах с высоким содержанием олова (1.2 и 2 мас.%) коррозионные слои тоньше, не содержат видимого слоя PbO и выглядят более однородными, но они более хрупкие, чем те, которые образуются на малооловянных сплавах.

В работе [34] было показано, что добавки олова и кальция не приводят к агрессивной точечной коррозии. Исследование обратимости анодной реакции показало, что ток пика окисления увеличивается с номером цикла (1500 циклов) для сплавов. Однако темп роста уменьшается к 1050–1500-му циклу для Pb – 1.1% Sn – 0.03% Ca, для Pb – 0.6% Sn сплава темп роста на этих циклах увеличивается. Для свинца ток окисления уменьшается с числом циклов. Эти результаты показывают, что добавление олова способствует растворению пассивной плёнки и повышает обратимость анодной реакции. Было показано, что скорость растворения для Pb – 1.1% Sn – 0.03% Ca сплава меньше, чем для Pb – 0.6% Sn сплава, что может быть связано как с присутствием кальция, так и с большим содержанием олова.

Результаты исследования [22] показывают, что в присутствии олова тип коррозии меняется: от образования непрерывного однородного слоя до намного более избирательной коррозии через границы зёрен. Несмотря на такое проникновение, скорости коррозии более низки, чем на чистом свинце. Когда в сплаве присутствует 0.6–0.7 мас.% олова, легирование коррозионного слоя на границе раздела решётка|активное вещество оксидом олова (IV) замедляет, но не предотвращает образование пассивирующего слоя PbSO₄ и/или α -PbO на поверхности решётки. Добавка олова приводит к образованию несплошных оксидных слоёв на решётке во время плавающего заряда. Также было показано, что коррозия Pb–Sn сплавов происходит вдоль границы зёрен. Таким образом, добавка олова ведёт к увеличению обратимости и заряжаемости электродов, но с другой стороны, к увеличению потери активного материала благодаря растворению пассивной плёнки.

Исследование влияния олова на важнейшие характеристики сплава Pb – 0.08 мас.% Ca показало, что сплав с содержанием 1.5 мас.% олова обладает наилучшими характеристиками [35].

*Влияние олова на проводимость контактного
коррозионного слоя (ККС) на границе
токоотвод/активная масса*

В работах [25,36] исследовалась природа пассивных слоёв, образованных на сплавах Pb – x мас.% Sn ($x = 0.5, 0.8, 1, 1.3, 1.5, 2.5$) в растворе тетрабората натрия (рН 9.1). В этих условиях при потенциале -0.305 В (с.в.э.) происходит окисление свинца до PbO, и данной оксид устойчив. Таким образом, возможно изучать свойства этой плёнки без влияния плёнки сульфата свинца, как это имеет место в растворе серной кислоты. Было получено, что олово ингибирует окисление свинца до PbO и PbO₂, но не препятствует образованию PbO_x. Проводимость пассивной плёнки на свинце и сплавах оценивалась по току окисления-восстановления при добавлении в раствор ферри-ферроцианида в области потенциалов от 0.215 до 0.615 В (с.в.э.). Было обнаружено, что сплавы, содержащие менее 1 мас.% олова, не показывают дополнительный ток, т. е. пассивный слой имеет только ионную проводимость. На сплавах, содержащих 1, 1.3, 1.5, 2.5% олова, имеет место реакция восстановления ферри-ферроцианида на их пассивной плёнке, т. е. в данном случае плёнка обладает электронной проводимостью. Наличие электронной проводимости предполагает включение SnO₂ в пассивную плёнку. Полуколичественный анализ показал, что в пассивных плёнках, образующихся на поверхности сплавов в растворе тетрабората натрия (рН 9.1), содержание олова значительно увеличивается: 3, 13, 14, 28, 44 мас.%, соответственно, для 0.5, 1, 1.3, 1.5, 2.5 мас.% олова в сплаве. Также с использованием полуколичественного анализа было зафиксировано уменьшение толщины пассивных плёнок, и то, что их внутренний слой обогащается проводящим оксидом олова и металлическим свинцом. Обогащение пассивной плёнки оловом авторы [25, 36] объясняют на основании различной растворимости частиц, участвующих в процессе образования плёнки. При поляризации электрода до 0.615 В (с.в.э.) в щелочном растворе (рН 9.1) сначала образуется Pb(OH)₂. Растворимость этого гидроксида 155 мг/л. Тем временем олово, возможно, сначала окисляется до SnO, а потом – до термодинамически устойчивого оксида SnO₂, который является плохо растворимым. Поэтому в пассивной плёнке происходит селективное растворение свинца до растворимого гидроксида, а позднее образуется плохо растворимый PbO. Часть PbO может взаимодействовать с промежуточным SnO, давая Pb и SnO₂. В результате этого слой PbO становится тоньше и обогащается SnO₂.

Другой механизм влияния олова на электрические свойства PbO – это допирование этого оксида оловом [37–39]. Д. Павлов показал [40], что легиро-

вание оловом слоя PbO приводит к росту фототока, и заключил из этого, что коррозионные слои более проводящи, чем те, которые формируются на чистом свинце. Предполагалось [37, 38], что возросшая проводимость коррозионного слоя объясняется сложной полупроводниковой структурой PbO, допированного SnO или SnO₂. Но допирование требует очень малого количества допанта. В исследовании [25,36] показано, что увеличение проводимости пассивной плёнки происходит при концентрации олова в плёнке свыше 10%.

В работе [41] изучалось влияние режима поляризации, времени и потенциала на свойства пассивной плёнки на сплаве Pb – 3 мас.% Sn в 4.5 М растворе серной кислоты методом импедансной спектроскопии. Поляризация электрода из свинца и сплава от -0.885 до 1.315 В (с.в.э.) с последующей потенциостатической выдержкой при потенциале 1.315 В показала, что с увеличением времени поляризации на свинце формируется всё больше и больше PbO под слоем PbSO₄, приводя к увеличению поляризационного сопротивления. Модуль импеданса зависит от частоты, и его значение растёт с увеличением времени поляризации. Это поведение может быть связано с полупроводниковыми свойствами пассивного слоя. При наличии добавок олова растёт количество проводящего оксида олова, смешанного с PbO, тем самым снижая сопротивление электрода. Измерение импеданса после поляризации электродов от -0.885 до 2.115 В (с.в.э.) с последующей обратной развёрткой до потенциала 1.315 В (с.в.э.), при котором электроды выдерживались, показало, что поляризационное сопротивление имеет более низкие значения. Это связано с тем, что при данных условиях на участке 1.515–2.115 В (с.в.э.) образуется PbO_x, который обладает меньшим сопротивлением и медленно восстанавливается до PbO. Поляризация электродов до более высоких анодных потенциалов 2.615 В (с.в.э.) приводила к сильному снижению сопротивления пассивной плёнки, что связано с образованием PbO_x в больших количествах. При добавлении олова в сплав оксид олова включается в PbO_x, приводя к ещё большему повышению электронной проводимости. Электронная проводимость на сплаве подтверждается опытами по определению токов окисления окислительно-восстановительной пары Ce⁺⁴/Ce⁺³.

В работе [42] обсуждается механизм роста анодных оксидных плёнок (PbO), образованных на сплавах Pb – 1 ат.% Sb и Pb – 1 ат.% Sn в растворе серной кислоты. Основной вывод, который делают авторы: олово и сурьма способствуют процессу окисления поверхностного слоя PbO до PbO_x.

В этой работе [42] были проведены импедансно-спектроскопические исследования и предложена эквивалентная схема, состоящая из тройного блока C-R: один блок отвечает за сопротивление и ёмкость сульфатной плёнки, второй – сопротивление и ёмкость оксидной плёнки, третий – поляризационное сопротивление и ёмкость двойного слоя. Авторы наблюдали существенные различия в значениях поляризационного сопротивления для свинцового электрода и электродов из свинцово-оловянного сплава. Величины сопротивления оксидного слоя для электродов из Pb, Pb-Sb, Pb-Sn составляют 34, 21, 9 Ом соответственно. Понижение сопротивления плёнки PbO на Pb-Sn сплаве происходит из-за окисления PbO до PbO_x, у которого удельное сопротивление меньше и из-за увеличения пористости плёнки (этот вывод делается из увеличения ёмкости двойного электрического слоя). Что касается влияния Sb, то она в меньшей степени, чем олово, способствует росту PbO_x, но для неё более выражен эффект внедрения Sb(III) в кристаллы PbO, благодаря близкой структуре PbO и Sb₂O₃ (тетрагональная).

По данным работы [23], в присутствии олова в сплаве толщина слоя α-PbO сильно сокращается. Далее было обнаружено, что обогащение оловом границ между зёрнами в литых сплавах обуславливает высокий уровень содержания олова в коррозионном слое, что могло подавить пассивацию. Также уменьшение толщины пассивного слоя можно объяснить кислотными свойствами Sn⁴⁺, что несовместимо с устойчивостью PbO.

В [43] была изучена природа пассивирующих плёнок, сформированных при различных потенциалах в 4.8M растворе H₂SO₄ на свинцово-оловянных и свинцово-оловянно-кальциевых сплавах методом импедансной спектроскопии. В области потенциалов 1.3 и 1.7 В электродный импеданс представлен эквивалентной схемой, соответствующей формированию на поверхности электрода двухслойной плёнки, состоящей из сульфата и оксида свинца (II). Оксид свинца(II), находящийся под слоем сульфата свинца, является ответственным за высокое сопротивление пассивирующего слоя на электродах из исследуемых свинцовых сплавов. Введение в свинцовые сплавы олова приводит к значительному снижению сопротивления пассивирующих слоёв. Введение кальция в свинцово-оловянный сплав повышает импеданс системы. При потенциале 2.05 В на электродах из исследуемых свинцовых сплавов формируется однослойная, компактная пассивирующая плёнка, состоящая в основном из оксида свинца PbO₂, обладающего более высокой электронной проводимостью. Введение в свинцовые сплавы олова приводит к уменьшению сопротивления образующихся

плёнок, кальций практически не влияет на сопротивление пассивирующей плёнки в этих условиях.

4. ЛЕГИРОВАННЫЕ СВИНЦОВО-КАЛЬЦИЕВО-ОЛОВЯННЫЕ СПЛАВЫ

Серебро добавляют к свинцово-кальциево-оловянным сплавам для увеличения их сопротивления ползучести и коррозионной стойкости, а также для предотвращения разрастания положительных токовыводов в условиях высоких температур [44].

Работа [45] была посвящена изучению свойств многокомпонентных сплавов Pb-Sn-Ca-Ag. Легирование сплавов серебром привело к сильной сегрегации на границах зёрен. По результатам их исследования установлено, что мелкодисперсные частицы содержат Al, Ag, интерметаллические соединения Ag_xSn_y. При содержании серебра в количестве 0.05 мас.% сплав Pb-Ca-Sn показал высокие механические свойства. Серебро оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации сплава [46]. Оно также усиливает коррозионную устойчивость сплавов и ресурс герметизированного СКА. Легирование сплавов серебром приводит к образованию более компактного коррозионного слоя и не повышает его проводимость. Однако добавку серебра в сплав неэффективно использовать в технологиях изготовления просечных решёток [47]. Серебро благодаря высокой температуре плавления (961.9 °C) создаёт условия для образования зародышей и мелких зёрен, что способствует более высокой однородности сплава.

После многолетних исследований определён оптимальный состав сплавов положительной решётки для ГСА, легированных серебром: Pb – Ca (0.04–0.07 мас.%) – Sn (1.2 мас.% и выше) – Ag (0.01–0.04 мас.%).

Для повышения механических характеристик и улучшения стойкости к коррозии при уменьшении толщины решёток сплавы Pb-Sn-Ca легируют также барием [47–51].

В работе [47] было показано, что добавка 0.012 мас.% бария увеличивает твёрдость кальциевого сплава (Pb – 0.09 мас.% Ca) на 35–40%. Эти сплавы были получены по технологии непрерывного литья. Кроме того, добавка бария приводит к стабилизации кристаллической структуры, в результате чего полученный материал имеет большую надёжность. Таким образом, добавка бария делает возможным изготовление отрицательных пластин меньшей толщины. Это приводит к существенному сокращению стоимости решёток. Добавка бария в сплавы при изготовлении положительных пластин более предпочтительна в формовочной технологии.

В работах [52–53] проводилось изучение влияния добавки бария в свинцово-оловянно-кальциевые сплавы на их механические, электрохимические и коррозионные свойства. Было установлено, что введение бария в сплавы увеличивает их твёрдость, снижает электрохимическую активность и, как следствие, повышает их коррозионную стойкость. Поэтому для повышения физико-механических и коррозионных свойств положительных решёток герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов оптимизацию состава свинцово-оловянно-кальциевых сплавов можно вести в направлении снижения содержания кальция в сплавах с одновременным легированием их барием. Методом импедансной спектроскопии установлено, что легирование свинцово-оловянно-кальциевых сплавов барием снижает сопротивление оксидного слоя, формирующегося на поверхности решёток, в условиях глубоко разряженного состояния ($E = 1.3$ В). В условиях подзаряда положительного электрода ($E = 1.7$ В) и заряженного состояния ($E = 2.05$ В) положительных электродов введение бария в свинцово-оловянно-кальциевые сплавы положительных решёток несколько повышает сопротивление оксидной плёнки, образующейся на поверхности решёток в этих условиях.

Изучение влияния церия (0.048 мас.%) на анодную коррозию сплава Pb – 0.1 мас.% Ca – 0.88 мас.% Sn [54] показало, что в присутствии церия ток максимума процесса окисления сульфата свинца до диоксида свинца уменьшается и смещается в положительную область потенциалов. Это указывает на то, что церий ингибирует рост анодной PbO_2 -плёнки. Добавка церия увеличивает перенапряжение выделения кислорода (вывод сделан на основании сравнения количества электричества процессов окисления и восстановления (площади под пиками), разница между этими значениями обусловлена процессом выделения кислорода) и коррозионное сопротивление (чем меньше скорость восстановления, тем больше коррозионное сопротивление). В катодной области добавка церия уменьшает ток восстановления PbO до Pb и $PbSO_4$ до Pb и смещает токи максимумов этих процессов в положительную область потенциалов, т. е. снижает перенапряжение восстановления Pb (II) и сульфата свинца до свинца. Добавка церия ингибирует рост анодной плёнки Pb (II) и улучшает коррозионное сопротивление свинцовых сплавов. На основании импедансных измерений предположили, что добавка церия может снижать сопротивление анодной плёнки. После потенциостатической выдержки ток на сплаве с церием спадал быстрее и до более низкого значения. На основании этого был сделан вывод о том, что церий повышает коррозионное сопротивление. Электронно-микроскопическое исследование

показало, что в присутствии церия формируется более мелкокристаллический коррозионный слой.

К аналогичным выводам пришли и авторы работы [55], исследуя характеристики анодной плёнки, образованной на Pb–Ca–Sn–Ce сплаве в растворе серной кислоты. Импеданс анодной плёнки на сплаве с церием снижается, это предполагает, что церий может снижать сопротивление анодной плёнки. Это может быть объяснено образованием PbO_2 (вывод сделан на основании зависимости действительной составляющей импеданса от потенциала), происходит образование смешанного оксида PbO и PbO_2 , результатом чего является повышение проводимости. Снижение импеданса может быть объяснено двумя причинами: 1) церий способствует переходу PbO до PbO_{1+x} , 2) добавка олова увеличивает пористость плёнки (что видно из увеличения ёмкости двойного слоя) и поэтому снижается сопротивление жидкой фазы. Основные компоненты анодной плёнки, сформированной при потенциале 1.515 В (с.в.э.), PbO и $PbSO_4$. Согласно кристаллографическим данным PbO и промежуточный оксид PbO_{1+x} – полупроводники p -типа, однако наблюдается положительный наклон прямых в координатах Мотта–Шоттке (полупроводник n -типа), это объясняется тем, что анодная плёнка состоит из смеси PbO и PbO_2 . Добавка церия способствует образованию PbO_2 , что и увеличивает проводимость анодной плёнки по сравнению с бесцериевым сплавом. Результаты фотоэлектронной и рентгеновской спектроскопии подтвердили, что в цериевом сплаве присутствует PbO_2 .

В работе [56] рассматривается влияние висмута, серебра, натрия на свойства Pb–Sn–Ca–Al сплава. Алюминий вводили в виде оловянно-алюминиевой легатуры (5, 10 мас.% Al). Алюминий защищает кальций от выгорания. Микроструктурный анализ показал, что увеличение содержания кальция приводит к уменьшению размера зерна, увеличение содержания висмута не уменьшает размер зерна, добавка серебра уменьшает размер зерна, добавка серебра и натрия ещё в большей степени уменьшает размер зерна. Низкое коррозионное сопротивление и низкое удлинение (сопротивление ползучести) решётки характерно для очень мелкого размера зерна сплава. Такая мелкозернистая структура сплава формируется за счёт чрезмерного количества кальция в сплаве, который был причиной плохого контроля содержания кальция в сплаве во время изготовления решётки и добавки натрия.

В работе [57] было показано, что добавка натрия уменьшает размер зерна, улучшает механические свойства (такие как твёрдость и предел проч-

ности на разрыв) и повышает литейные свойства. С другой стороны, нет информации об удлинении (сопротивление ползучести) и коррозионном сопротивлении таких сплавов. Механизм рафинирования зерна при добавлении натрия может быть изменён значительно при добавлении серебра. Натрий имеет низкую температуру плавления (97.8°C) и не образует зародыши (центры кристаллизации), но он хорошо растворяется в расплавленном свинце. Параметры решётки свинца уменьшаются, когда натрий включается в твёрдый свинец. Таким образом, наблюдается уменьшение размеров зёрен сплава. Растворённый натрий сегрегирует (изолирует) границы зёрен. Обогащение границ зёрен таким мягким и вязким (ковким) элементом может приводить к увеличению движения зерна под нагрузкой и давать более низкое удлинение (сопротивление ползучести). Дальнейшие эксперименты показали, что натрий может переходить из решётки в раствор благодаря высокой химической активности. Это может увеличивать скорость коррозии решётки и увеличивать рост решётки во время работы батареи. Конечно, свойства решётки зависят от многих параметров, но чрезмерно мелкий размер зерна является одной из главных причин роста решётки и низкой коррозионной стойкости. Таким образом, натрий не может быть рекомендован как добавка в свинцово-кальциевый сплав.

Влияние висмута обсуждалось долгое время. Имеются основания считать, что висмут имеет благоприятное влияние на работу батареи. При введении висмута протекает реакция: $3\text{Pb}_3\text{Ca} + 2\text{Bi} = \text{Bi}_2\text{Ca}_3 + 9\text{Pb}$. Из-за низкой растворимости Bi_2Ca_3 выпадает на поверхности в виде шлака.

По данным статьи [58], добавка висмута должна увеличивать разрядную ёмкость электрода. Висмут даёт пористые продукты на поверхности электрода из свинцового сплава, что увеличивает площадь поверхности электрода, которая может играть главную роль в увеличении разрядной ёмкости электрода из сплава в процессе циклирования. В активной массе электрода имеет место образование $\beta\text{-PbO}_2$. Это оксид имеет маленький размер зерна с высокой разрядной ёмкостью.

Электрохимическое исследование анодной коррозии Pb-Ca-Sn-Li сплавов [59] показало, что коррозионная стойкость значительно улучшена за счёт присутствия Li в этом сплаве. Результаты находятся в хорошем соответствии с данными, полученными из тафелевских участков и циклических поляризационных кривых.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для создания современных герметизированных и герметичных СКА в основном используются свинцово-кальциево-оловянные сплавы. Однако оптимизация состава сплавов до сих пор является актуальной задачей. В настоящее время одной из причин, ограничивающей работоспособность герметизированных СКА, является коррозия положительных решеток. Для снижения потребления свинца необходимо использование современных технологий по изготовлению тонких решеток. Это может быть достигнуто с использованием просечной технологии, которая дает повышение физико-механических свойств сплавов.

Очень важной характеристикой решеток положительных электродов СКА является сопротивление контактных коррозионных слоев, образующихся на границе раздела токоотвод/активная масса, природа которых зависит от состава свинцовых сплавов, используемых для изготовления решеток.

Для повышения механической прочности решеток, коррозионной стойкости свинцовых сплавов, снижения сопротивления контактных коррозионных слоев, образующихся на их поверхности, сплавы легируются различными компонентами, а именно алюминий, олово, серебро, барий и др. Сегодня наиболее перспективными из них являются олово и барий.

Для успешного модифицирования свинцовых сплавов необходимо дальнейшее исследование их электрохимических и коррозионных свойств, изучение механизмов действия легирующих добавок, в частности, кальция, олова и бария, разработка неразрушающих методов определения проводимости контактных коррозионных слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schumacher E. E., Bouton G. M. A Rapid Visual Test for the Quantitative Determination of Small Concentrations of Calcium in Lead // *Metals and Alloys*. 1941. Vol. 20(4). P. 434–438.
2. Haring H. F., Thomas U. B. The Electrochemical Behavior of Lead, Lead-Antimony and Lead-Calcium Alloys in Storage Cells // *Trans. Electrochem. Soc.* 1935. Vol. 68. P. 293–307.
3. Thomas U. B., Forster A., Haring H. E. Corrosion and growth of lead-calcium alloy storage battery grids as a function of calcium content // *J. Electrochem. Soc.* 1947. Vol. 92. P. 315–325.
4. Mao G. W., Larson J. G., Rao P. Microstructure of lead alloys // *Metallography*. 1969. Vol. 1. P. 399–423.
5. Burbank J., Simon A. C., Willihnganz E. The Lead-Acid Cell // *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering* / Ed. C. W. Tobias. N.Y.; L.; Sydney; Toronto: WileyInterscience, 1971. P. 157–164.
6. Bohmann J., Hullmeine U., Voss E., Winsel A. Varta Batterie AG, ILZRO Project LE-277 Active material structure related to cycle life and capacity, Final Report 1 July 1982 to December

1982. International Lead Zinc Research Organization, Inc., Research Triangle Park, NC, USA, 1983.

7. Schumacher E. E., Phipps G. S. Some Physical and Metallurgical Properties of Lead-Calcium Alloys for Storage Cell Grids and Plates // *Trans. Electrochem. Soc.* 1935. Vol. 68. P. 309–319.

8. Hollenkamp A. F. Premature capacity loss in lead / acid batteries: a discussion of the antimony-free effect and related phenomena // *J. Power Sources.* 1991. Vol. 36. P. 567–585.

9. Fuchida K., Okada K., Hattori S., Kono M., Yamane M., Takayama T., Yamashita J., Nakayama Y. Yuasa Battery Co., ILZRO Project LE-276 Antimony-free grids for deep discharge, Final Report 1 January 1978 to 31 December 1981. International Lead Zinc Research Organization, Inc., Research Triangle Park, NC, USA. 1982.

10. Takehara Z., Kanamura K., Kawanami M. The Oxidation Reaction of Lead Sulfate Formed at the Interface between the Lead Plate and the Porous Active Material of a Lead Acid Battery // *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137. P. 800–804.

11. Wolf E. F., Bonilla C. F. Formation of Lead Monoxide as a Cable Sheath Corrosion Product // *J. Electrochem. Soc.* 1941. Vol. 79. P. 307–329.

12. Lander J. J. Some Preliminary Studies of Positive Grid Corrosion in the Lead-Acid Cell // *J. Electrochem. Soc.* 1951. Vol. 98. P. 220–224.

13. Lander J. J. Further Studies on the Anodic Corrosion of Lead in H₂SO₄ Solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1956. Vol. 103. P. 1–8.

14. Burbank J. The Anodic Oxides of Lead // *J. Electrochem. Soc.* 1959. Vol. 106. P. 369–376.

15. Ruetschi P., Cahon B. D. Discussion of «The Anodic Oxides of Lead» // *J. Electrochem. Soc.* 1959. Vol. 106. P. 1079–1081.

16. Pavlov D. Processes of formation of divalent lead oxide compounds on anodic oxidation of lead in sulphuric acid // *Electrochim. Acta.* 1968. Vol. 13. P. 2051–2061.

17. Pavlov D., Popova R. Mechanism of passivation processes of the lead sulphate electrode // *Electrochim. Acta.* 1970. Vol. 15. P. 1483–1491.

18. Pavlov D., Jordanov N. Growth processes of the anodic crystalline layer on potentiostatic oxidation of lead in sulphuric acid // *J. Electrochem. Soc.* 1970. Vol. 117. P. 1103–1109.

19. Ruetschi P. Ion Selectivity and Diffusion Potentials in Corrosion Layers PbSO₄ Films on Pb in H₂SO₄ // *J. Electrochem. Soc.* 1973. Vol. 120. P. 331–336.

20. Winsel A., Voss E., Hullmeine U. The aggregate-of-spheres ('Kugelhäufen') model of the PbO₂ / PbSO₄ electrode // *J. Power Sources.* 1990. Vol. 30. P. 209–226.

21. Caldwell T. W., Sokolov U. S. Effect of Base Lead Composition on Metallurgical Properties of Maintenance-Free Battery Alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1976. Vol. 123. P. 972–977.

22. Nelson R. F., Wisdom D. M. Pure lead and the tin effect in deep-cycling lead / acid battery applications // *J. Power Sources.* 1991. Vol. 33. P. 165–185.

23. Miraglio R., Albert L., Ghachcham A. El., Steinmetz J. Passivation and corrosion phenomena on lead-calcium-tin alloys of lead / acid battery positive electrodes // *J. Power Sources.* 1995. Vol. 53. P. 53–61.

24. Simon P., Bui N., Dabosi F. An *in situ* study of the effect of tin on the passivation of lead-tin alloys // *J. Power Sources.* 1994. Vol. 50. P. 141–152.

25. Simon P., Bui N., Dabosi F. *In situ* redox conductivity, XPS and impedance spectroscopy studies of passive layers formed on lead-tin alloys // *J. Power Sources.* 1995. Vol. 53. P. 163–173.

26. Бурашников М. М., Зотова И. В., Казаринов И. А., Львов А. Л., Захаревич А. М., Горбачёва Н. Ф. Состав и структура пассивирующих слоёв на поверхности свинца в 4.8М растворе серной кислоты // *Электротехн. энергетика.* 2011. Т. 11, № 4. С. 213–222.

27. Salmi K., Sundholm G. The anodic behaviour of tin and a lead-tin alloy in sulfuric acid // *J. Power Sources.* 1992. Vol. 40. P. 217–224.

28. Petersson I., Ahlberg E. Oxidation of electrodeposited lead-tin alloys in 5 M H₂SO₄ // *J. Power Sources.* 2000. Vol. 91. P. 143–149.

29. Moseley P. T., Prengaman R. D. In pursuit of high specific energy, high specific power valve-regulated lead-acid batteries // *J. Power Sources.* 2002. Vol. 107. P. 240–244.

30. Albert L., Chabrol A., Torcheux L., Steyer Ph., Hilger J. P. Improved lead alloys for lead / acid positive grids in electric-vehicle applications // *J. Power Sources.* 1997. Vol. 67. P. 257–265.

31. Prengaman R. D. The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids // *J. Power Sources.* 1997. Vol. 67. P. 267–287.

32. Prengaman R. D. Wrought lead calcium tin alloys for tubular lead-acid-battery grids // *J. Power Sources.* 1995. Vol. 53. P. 207–214.

33. 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.

34. Slavkov D., Haran B. S., Popov B. N., Fleming F. Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes in lead acid batteries // *J. Power Sources.* 2002. Vol. 112. P. 199–208.

35. Каменев Ю. Б., Киселевич А. В., Остапенко Е. И., Скачков Ю. В. Бессурьмяные сплавы для безуходных (герметизированных) свинцовых аккумуляторов // *Журн. прикл. химии.* Т. 75, вып. 4. С. 562–565.

36. Simon P., Bui N., Pebere N., Dabosi F., Albert L. Characterization by electrochemical impedance spectroscopy of passive layers formed on lead-tin alloys, in tetraborate and sulfuric acid solutions // *J. Power Sources.* 1995. Vol. 55. P. 63–71.

37. Pavlov D., Monahov B., Maja M., Penazzi N. Mechanism of action of Sn on the passivation phenomena in the lead-acid battery positive plate (Sn-free effect) // *J. Electrochem. Soc.* 1989. Vol. 136. P. 27–33.

38. Doëring H., Garche J., Dietz H., Wiezener K. Currentless passivation of the PbO₂ electrode with respect to the influence of tin // *J. Power Sources.* 1990. Vol. 30. P. 41–45.

39. Garche J. Passivation of the positive electrode of the lead / acid battery: a consequence of self-discharge // *J. Power Sources.* 1990. Vol. 30. P. 47–54.

40. Pavlov D. Semiconductor mechanism of the processes during electrochemical oxidation of PbO to PbO₂ // *J. Electroanal. Chem.* 1981. Vol. 118. P. 167–185.

41. Mattesco P., Bui N., Simon P. Effect of polarisation mode, time and potential on the properties of the passive layer on lead-tin alloys // *J. Power Sources.* 1997. Vol. 64. P. 21–27.

42. Liu H., Yang Ch., Liang H. The mechanisms for the growth of the anodic Pb(II) oxides films formed on Pb–Sb and Pb–Sn alloys in sulfuric acid solution // *J. Power Sources.* 2002. Vol. 103. P. 173–179.

43. Burashnikova M. M., Kazarinov I. A., Zotova I. V. Nature of contact corrosion layers on lead alloys: a study by impedance spectroscopy // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 207. P. 19–29.

44. Mao G. W., Rao P. The mechanism of inhibitory actions of additives on the anodic corrosion of Ag alloy Pb +4.5% Sb // *Br. Corros. J.* 1971. Vol. 6, № 5. P. 122–128.

45. Павлов Д., Ботон М., Стоянова М. Анодная коррозия Pb-Sb-сплава с добавкой Ag // *Изв. ин-та физ. химии Болгарской АН.* 1965. Т. 5. С. 55–59.

46. Lander J. J. Silver, Cobalt, and Positive-Grid Corrosion in the Lead-Acid Battery // *J. Electrochem. Soc.* 1958. Vol. 105. P. 289–292.

47. Gillian W. New lead alloys for high-performance lead-acid batteries // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 116. P. 185–192.

48. Lead-based alloy for lead-acid battery, grid for lead-acid battery and lead-acid battery: Pat. EP1496556B1. H01M4/68, H01M4/73, C22C11/06 / Jun Furukawa, Tomohiro Hiraki, Yutaka Mori, Yasuyuki Nehyo. Filing date: Apr 15, 2003. Issue date: Oct 29, 2008.

49. Silver-barium lead alloy for lead-acid battery grids: Pat. EP1264907A1. Also published as US20020182500, US20050142443. H01M4/68, H01M4/73, C22C11/06 / Luis David

Silva-Galvan, Luis Francisco Vazquez Del Mercado. Publication date Dec 11, 2002. Filing date May 15, 2002. Priority date Jun 4, 2001.

50. Method for the continuous manufacture of positive battery grids and positive grids obtained by said method: Pat. EP0996987A1. H01M4/68, H01M4/73, C22C11/06 / Luc Albert, Bertrand Madelin. Publication date May 3, 2000. Filing date Jul 24, 1998. Priority date Jul 25, 1997.

51. Lead-based alloy for lead-acid battery grid (text from WO2004104244A1): Pat. EP1629132A1. H01M4/68, H01M4/73, C22C11/06 / J. Furukawa, Y. Nehyo, M. Ozaki. Publication date Mar 1, 2006. Filing date Dec 26, 2003. Priority date May 26, 2003.

52. Бурашникова М. М., Казаринов И. А., Зотова И. В. Электрохимическое поведение Pb-Sn-Ca-Al-Ba сплавов в растворе серной кислоты // Электротехн. энергетика. 2012. Т. 12, № 4. С. 185–193.

53. Burashnikova M. M., Zotova I. V., Kazarinov I. A. Pb-Ca-Sn-Ba grid alloys for valve-regulated lead acid batteries // Engineering. 2013. Vol. 5. P. 9–15.

54. Liu H., Yang J., Liang H., Zhuang J., Zhou W. Effect of cerium on the anodic corrosion of Pb-Ca-Sn alloy in sulfuric acid solution // J. Power Sources. 2001. Vol. 93. P. 230–233.

55. Li D. G., Zhou G. S., Zhang J., Zheng M. S. Investigation on characteristics of anodic film formed on PbCaSnCe alloy in sulfuric acid solution // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52. P. 2146–2152.

56. Zhong S., Liu H. K., Dou S. X. Skyllas-Kazacos M. Evaluation of lead-calcium-tin-aluminium grid alloys for valve-regulated lead / acid batteries // J. Power Sources. 1996. Vol. 59. P. 123–129.

57. Zhao S., Lu Y., Zhang Z., Jiang Z. A new lead-calcium alloy for maintenance-free lead / acid batteries // J. Power Sources. 1990. Vol. 31. P. 163–168.

58. Li S., Chen H. Y., Tang M. C., Wei W. W., Xia Z. W., Wu Y. M., Li W. S., Jiang J. X. Electrochemical behavior of lead alloys in sulfuric and phosphoric acid electrolyte // Power Sources. 2006. Vol. 158. P. 914–919.

59. Shervedani R. K., Isfahani A. Z., Khodavaisy R. Hatefi-Mehrjardi A. Electrochemical investigation of the anodic corrosion of Pb-Ca-Sn-Li grid alloy in H₂SO₄ solution // J. Power Sources. 2007. Vol. 164. P. 890–895.

REFERENCES

1. Schumacher E. E., Bouton G. M. A Rapid Visual Test for the Quantitative Determination of Small Concentrations of Calcium in Lead. *Metals and Alloys*, 1941, vol. 20(4), pp. 434–438.

2. Haring H. F., Thomas U. B. The Electrochemical Behavior of Lead, Lead-Antimony and Lead-Calcium Alloys in Storage Cells. *Trans. Electrochem. Soc.*, 1935, vol. 68, pp. 293–307.

3. Thomas U. B., Forster A., Haring H. E. Corrosion and growth of lead-calcium alloy storage battery grids as a function of calcium content. *J. Electrochem. Soc.*, 1947, vol. 92, pp. 315–325.

4. Mao G. W., Larson J. G., Rao P. Microstructure of lead alloys. *Metallography*, 1969, vol. 1, pp. 399–423.

5. Burbank J., Simon A. C., Willihnganz E. The Lead-Acid Cell. In: *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*. Ed. C. W. Tobias. New York, London, Sydney, Toronto, Wiley-Interscience, 1971, vol. 8, pp. 157–164.

6. Bohmann J., Hullmeine U., Voss E., Winsel A. *Varta Batterie AG, ILZRO Project LE-277 Active material structure related to cycle life and capacity, Final Report 1 July 1982 to December 1982*, International Lead Zinc Research Organization, Inc., Research Triangle Park, NC, USA, 1983.

7. Schumacher E. E., Phipps G.S. Some Physical and Metallurgical Properties of Lead-Calcium Alloys for Storage Cell Grids and Plates. *Trans. Electrochem. Soc.*, 1935, vol. 68, pp. 309–319.

8. Hollenkamp A.F. Premature capacity loss in lead / acid batteries: a discussion of the antimony-free effect and related phenomena. *J. Power Sources*, 1991, vol. 36, pp. 567–585.

9. Fuchida K., Okada K., Hattori S., Kono M., Yamane M., Takayama T., Yamashita J. Nakayama Y. *Yuasa Battery Co., ILZRO Project LE-276 Antimony-free grids for deep discharge, Final Report 1 January 1978 to 31 December 1981*, International Lead Zinc Research Organization, Inc., Research Triangle Park, NC, USA, 1982.

10. Takehara Z., Kanamura K., Kawanami M. The Oxidation Reaction of Lead Sulfate Formed at the Interface between the Lead Plate and the Porous Active Material of a Lead Acid Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, pp. 800–804.

11. Wolf E. F., Bonilla C. F. Formation of Lead Monoxide as a Cable Sheath Corrosion Product. *J. Electrochem. Soc.*, 1941, vol. 179, pp. 307–329.

12. Lander J. J. Some Preliminary Studies of Positive Grid Corrosion in the Lead-Acid Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1951, vol. 98, pp. 220–224.

13. Lander J. J. Further Studies on the Anodic Corrosion of Lead in H₂SO₄ Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1956, vol. 103, pp. 1–8.

14. Burbank J. The Anodic Oxides of Lead. *J. Electrochem. Soc.*, 1959, vol. 106, pp. 369–376.

15. Ruetschi P., Cahan B. D. Discussion of «The Anodic Oxides of Lead». *J. Electrochem. Soc.*, 1959, vol. 106, pp. 1079–1081.

16. Pavlov D. Processes of formation of divalent lead oxide compounds on anodic oxidation of lead in sulphuric acid. *Electrochim. Acta*, 1968, vol. 13, pp. 2051–2061.

17. Pavlov D., Popova R. Mechanism of passivation processes of the lead sulphate electrode. *Electrochim. Acta*, 1970, vol. 15, pp. 1483–1491.

18. Pavlov D., Iordanov N. Growth processes of the anodic crystalline layer on potentiostatic oxidation of lead in sulphuric acid. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, pp. 1103–1109.

19. Ruetschi P. Ion Selectivity and Diffusion Potentials in Corrosion Layers PbSO₄ Films on Pb in H₂SO₄. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, pp. 331–336.

20. Winsel A., Voss E., Hullmeine U. The aggregate-of-spheres ('Kugelhaufen') model of the PbO₂ / PbSO₄ electrode. *J. Power Sources*, 1990, vol. 30, pp. 209–226.

21. Caldwell T.W., Sokolov U. S. Effect of Base Lead Composition on Metallurgical Properties of Maintenance-Free Battery Alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, vol. 123, pp. 972–977.

22. Nelson R. F., Wisdom D. M. Pure lead and the tin effect in deep-cycling lead / acid battery applications. *J. Power Sources*, 1991, vol. 33, pp. 165–185.

23. Miraglio R., Albert L., Ghachcham A. El., Steinmetz J. Passivation and corrosion phenomena on lead-calcium-tin alloys of lead / acid battery positive electrodes. *J. Power Sources*, 1995, vol. 53, pp. 53–61.

24. Simon P., Bui N., Dabosi F. An in situ study of the effect of tin on the passivation of lead-tin alloys. *J. Power Sources*, 1994, vol. 50, pp. 141–152.

25. Simon P., Bui N., Dabosi F. In situ redox conductivity, XPS and impedance spectroscopy studies of passive layers formed on lead-tin alloys. *J. Power Sources*, 1995, vol. 53, pp. 163–173.

26. Burashnikova M. M., Zotova I. V., Kazarinov I. A., L'vov A. L., Zakharevich A. M., Gorbachjova N. F. Sostav i struktura passivirujushih slojov na poverhnosti svinca v 4.8 M rastvore sernoj kisloty [Composition and structure of passive layers on lead and multicomponent lead alloys surface under the anodic oxidation in 4.8 M sulfuric acid solution]. *Elektrokhimicheskaya*

energetika [Elektrochemical energetics], 2011, vol. 11, no. 4, pp. 213–222 (in Russian).

27. Salmi K., Sundholm G. The anodic behaviour of tin and a lead-tin alloy in sulfuric acid. *J. Power Sources*, 1992, vol. 40, pp. 217–224.

28. Petersson I., Ahlberg E. Oxidation of electrodeposited lead-tin alloys in 5 M H₂SO₄. *J. Power Sources*, 2000, vol. 91, pp. 143–149.

29. Moseley P. T., Prengaman R. D. In pursuit of high specific energy, high specific power valve-regulated lead-acid batteries. *J. Power Sources*, 2002, vol. 107, pp. 240–244.

30. Albert L., Chabrol A., Torcheux L., Steyer Ph., Hilger J. P. Improved lead alloys for lead / acid positive grids in electric-vehicle applications. *J. Power Sources*, 1997, vol. 67, pp. 257–265.

31. Prengaman R. D. The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids. *J. Power Sources*, 1997, vol. 67, pp. 267–287.

32. Prengaman R. D. Wrought lead calcium tin alloys for tubular lead-acid-battery grids. *J. Power Sources*, 1995, vol. 53, pp. 207–214.

33. 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, pp. 666–675.

34. Slavkov D., Haran B. S., Popov B. N., Fleming F. Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes in lead acid batteries. *J. Power Sources*, 2002, vol. 112, pp. 199–208.

35. Kamenev Yu. B., Kiselevich A. V., Ostapenko E. I., Skachkov Yu. V. Bessur'mjanye splavy dlja bezuhodnyh (germetizirovannyh) svincovyh akkumuljatorov [Antimony-free alloys for maintenance-free lead batteries]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 75, no. 4, pp. 562–565.

36. Simon P., Bui N., Pebere N., Dabosi F., Albert L. Characterization by electrochemical impedance spectroscopy of passive layers formed on lead-tin alloys, in tetraborate and sulfuric acid solutions. *J. Power Sources*, 1995, vol. 55, pp. 63–71.

37. Pavlov D., Monahov B., Maja M., Penazzi N. Mechanism of action of Sn on the passivation phenomena in the lead-acid battery positive plate (Sn-free effect). *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, pp. 27–33.

38. Doering H., Garche J., Dietz H., Wiezener K. Currentless passivation of the PbO₂ electrode with respect to the influence of tin. *J. Power Sources*, 1990, vol. 30, pp. 41–45.

39. Garche J. Passivation of the positive electrode of the lead / acid battery: a consequence of self-discharge. *J. Power Sources*, 1990, vol. 30, pp. 47–54.

40. Pavlov D. Semiconductor mechanism of the processes during electrochemical oxidation of PbO to PbO₂. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, vol. 118, pp. 167–185.

41. Mattesco P., Bui N., Simon P. Effect of polarisation mode, time and potential on the properties of the passive layer on lead-tin alloys. *J. Power Sources*, 1997, vol. 64, pp. 21–27.

42. Liu H., Yang Ch., Liang H. The mechanisms for the growth of the anodic Pb(II) oxides films formed on Pb-Sb and Pb-Sn alloys in sulfuric acid solution. *J. Power Sources*, 2002, vol. 103, pp. 173–179.

43. Burashnikova M. M., Kazarinov I. A., Zotova I.V. Nature of contact corrosion layers on lead alloys: a study by impedance spectroscopy. *J. Power Sources*, 2012, vol. 207, pp. 19–29.

44. Mao G. W., Rao P. The mechanism of inhibitory actions of additives on the anodic corrosion of Ag alloy Pb +4,5% Sb. *Br. Corros. J.*, 1971, vol. 6, no. 5, pp. 122–128.

45. Pavlov D., Botton M., Stojanova M. Anodnaja korrozija Pb-Sb-splava s dobavkoj Ag [Anodic corrosion of a Pb-Sb alloy with the addition of Ag]. *Izvestija instituta fizicheskoj himii Bolgarskoj Akademii Nauk*, 1965, vol. 5, pp. 55–59 (in Russian).

46. Lander J. J. Silver, Cobalt, and Positive-Grid Corrosion in the Lead-Acid Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 1958, vol. 105, pp. 289–292.

47. Gillian W. New lead alloys for high-performance lead-acid batteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 116, pp. 185–192.

48. Jun Furukawa, Tomohiro Hiraki, Yutaka Mori, Yasuyuki Nehyo. *Lead-based alloy for lead-acid battery, grid for lead-acid battery and lead-acid battery*. Pat. EP1496556B1, 2008.

49. Luis David Silva-Galvan, Luis Francisco Vazquez Del Mercado. *Silver-barium lead alloy for lead-acid battery grids*. Pat. EP1264907A1. Also published as US20020182500, US20050142443, 2002.

50. Luc Albert, Bertrand Madelin. *Method for the continuous manufacture of positive battery grids and positive grids obtained by said method*. Pat. EP0996987A1, 2000.

51. J. Furukawa, Y. Nehyo, M. Ozaki. *Lead-based alloy for lead-acid battery grid* (text from WO2004104244A1). Pat. EP1629132A1, 2006.

52. Burashnikova M. M., Kazarinov I. A., Zotova I. V. Jelektrohimicheskoe povedenie Pb-Sn-Ca-Al-Ba splavov v rastvore sernoj kisloty [Electrochemical behavior of Pb-Sn-Ca-Al-Ba alloys in a solution of sulfuric acid]. *Elektrohimicheskaya energetika [Elektrochemical energetics]*, 2012, vol. 12, no. 4, pp. 185–193 (in Russian).

53. Burashnikova M. M., Zotova I. V., Kazarinov I. A. Pb-Ca-Sn-Ba grid alloys for valve-regulated lead acid batteries. *Engineering*, 2013, vol. 5, pp. 9–15.

54. Liu H., Yang J., Liang H., Zhuang J., Zhou W. Effect of cerium on the anodic corrosion of Pb-Ca-Sn alloy in sulfuric acid solution. *J. Power Sources*, 2001, vol. 93, pp. 230–233.

55. Li D. G., Zhou G. S., Zhang J., Zheng M.S. Investigation on characteristics of anodic film formed on PbCaSnCe alloy in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 52, pp. 2146–2152.

56. Zhong S., Liu H. K., Dou S. X., Skyllas-Kazacos M. Evaluation of lead-calcium-tin-aluminium grid alloys for valve-regulated lead / acid batteries. *J. Power Sources*, 1996, vol. 59, pp. 123–129.

57. Zhao S., Lu Y., Zhang Z., Jiang Z. A new lead-calcium alloy for maintenance-free lead / acid batteries. *J. Power Sources*, 1990, vol. 31, pp. 163–168.

58. Li S., Chen H. Y., Tang M. C., Wei W. W., Xia Z. W., Wu Y. M., Li W. S., Jiang J. X. Electrochemical behavior of lead alloys in sulfuric and phosphoric acid electrolyte. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, pp. 914–919.

59. Shervedani R. K., Isfahani A. Z., Khodavisy R., Hatefi-Mehrjardi A. Electrochemical investigation of the anodic corrosion of Pb-Ca-Sn-Li grid alloy in H₂SO₄ solution. *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, pp. 890–895.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бурашникова Марина Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: 8452-51-64-13, e-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Зотова Ирина Викторовна – аспирант кафедры физической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: 8452-51-64-13, e-mail: 88zotovairina91@mail.ru