

УДК 541.136

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ШУНТИРОВАНИЯ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

И.А.Казаринов, М.М.Бурашникова

Саратовский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 18.10.2000 г.

Проанализированы механизмы шунтирования никель-кадмиевых аккумуляторов кадмием. Показано, что основной причиной, приводящей к короткому замыканию источника тока, является перенос активной массы отрицательного электрода в межэлектродное пространство. Полное или частичное ее катодное восстановление приводит к потере сепаратором электроизоляционных свойств и, как следствие, к внутреннему замыканию электродов.

В качестве эффективного способа защиты аккумуляторов от внутреннего короткого замыкания предложено нанесение на поверхность неформированных кадмиевых электродов никелевых барьерных покрытий толщиной 5-15 мкм. На основании экспериментальных данных предложен механизм их защитного действия.

The possible mechanisms of cadmium shunting in nickel-cadmium batteries are analyzed. The transfer of the negative electrode active mass to the interelectrode gap is shown to be the main cause leading to a short circuit. The complete or partial cathodic reduction of this mass results in the separator losing its insulating ability and in an internal short circuit.

In order to protect batteries from an internal short circuit, the deposition of 5-15 mcm nickel barrier coatings onto the surface of half-finished cadmium electrodes is proposed. A mechanism of their protecting action is hypothesized on the basis of experimental data.

### ВВЕДЕНИЕ

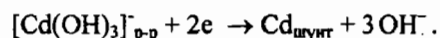
Внутреннее короткое замыкание никель-кадмиевых аккумуляторов (НКА) является одной из основных причин, снижающих ресурс работы источников тока. Особенно остро эта проблема проявляется в НКА, предназначенных для работы в условиях длительного циклирования и длительного хранения в заряженном состоянии. Для успешного ее решения прежде всего необходимо изучить природу процессов шунтообразования в НКА и на основании этого разработать эффективные методы защиты источника тока от внутреннего короткого замыкания. Настоящее исследование и посвящено решению указанных выше проблем.

#### 1. ПРИРОДА ПРОЦЕССОВ ШУНТООБРАЗОВАНИЯ В НКА

В литературных источниках [1-12] в основном обсуждаются два механизма шунтирования НКА кадмием. Первый механизм связан с ростом на кадмиевом электроде дендритов металлического кадмия, "прошивающих" насквозь сепаратор. Второй механизм затрагивает процессы миграции активной массы кадмиевого электрода в межэлектродное пространство, в результате чего происходит накопление соединений кадмия в поровом пространстве сепаратора. Частичное или полное восстановление оксидных соединений кадмия делает сепарационный материал электропроводящим, а это, в свою очередь, приводит к замыканию отрицательного и положительного электродов – так называемому "мягкому" короткому замыканию. Рас-

смотрим аргументы в пользу того и другого механизма шунтирования НКА.

"Дендритный" механизм связан с ростом дендритов металлического кадмия на активных участках поверхности кадмиевого электрода по реакции восстановления гидроксокадматных ионов:



Этот механизм хорошо изучен для случая шунтирования никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторов дендритами цинка [13-16]. В основе данного механизма лежит образование дендритов как специфической морфологической разновидности кристаллов металлов, рост которых осуществляется при вполне определенных условиях [1-2]. Исследования по кинетике дендритообразования на кадмиевом электроде показали [3-5], что такой механизм шунтирования НКА маловероятен. Во-первых, в данных условиях мы имеем дело с очень низкой концентрацией растворимых продуктов (даже в концентрированных растворах щелочи концентрация гидроксокадматных комплексов не превышает  $10^{-4}$  моль/л). Во-вторых, основным фактором, способствующим дендритообразованию, является высокий уровень катодной поляризации ( $\eta_{\text{кр}} \geq 200$  мВ). При заряде НКА уровень поляризации кадмиевого электрода не превышает 20-50 мВ. В-третьих, рост дендритов из щелочных гидроксокадматных растворов начинается только после очень длительной катодной поляризации (свыше 6 суток), что нереализуемо при эксплуатации НКА.

Реализация механизма "мягкого" короткого замыкания прежде всего связана с возможностью переноса соединений кадмия (гидроксокадматных

ионов, микрочастиц кадмия и гидроксида кадмия) в межэлектродное пространство. Среди многих механизмов переноса выделим следующие:

1) конвективный перенос соединений кадмия с потоком щелочного электролита при интенсивном газовыделении;

2) конвективный перенос соединений кадмия с потоком щелочного электролита при специфических объемных изменениях в активной массе, имеющих место при заряде и разряде;

3) непосредственный контакт активной массы кадмиевого электрода с сепаратором;

4) миграция и диффузионный перенос отрицательно заряженных гидроксокадматных комплексов;

5) электрофоретический перенос коллоидных отрицательно заряженных частиц гидроксида кадмия.

Неоспоримым аргументом в пользу первого механизма переноса является тот факт, что шунтирование НКА кадмием чаще всего наблюдается при использовании режимов эксплуатации с длительными перезарядками [2, 6, 7].

Конвективный перенос соединений кадмия с потоком электролита может быть вызван также специфическими объемными изменениями активной массы электрода [8]. Во время разряда металлический кадмий ( $\rho_{\text{Cd}} = 8,2 \text{ г/см}^3$ ) превращается в гидроксид кадмия ( $\rho_{\text{Cd(OH)}_2} = 4,81 \text{ г/см}^3$ ), что приводит к увеличению объема активной массы и выдавливанию электролита из порового пространства электрода в межэлектродное пространство. Интенсивность работы такого "конвективного насоса" зависит от режима циклирования: плотности зарядного и разрядного токов, глубины разряда и заряда, т.е. от факторов, которые оказывают влияние на скорость изменения пористости электрода [17].

Очевидным является также и третий механизм переноса соединений кадмия. При непосредственном контакте отрицательного электрода с сепаратором (это особенно характерно для аккумуляторов с плотной сборкой электродов) происходит вдавливание активной массы в поры сепаратора. Естественно, при заряде источника эта активная масса также будет восстанавливаться до металлического состояния.

Так как и анодный и катодный процессы на кадмиевом электроде протекают с участием растворимых промежуточных продуктов – тригидроксокадматных комплексов –  $[\text{Cd(OH)}_3]^-$  [18], концентрация которых в приэлектродном слое может превышать равновесную растворимость гидроксида кадмия в несколько раз [19-21], то миграционный и диффузионный механизмы переноса соединений кадмия в виде растворимых продуктов также должны вносить свой определенный вклад. Следует отметить, что образующиеся пересыщенные по гидроксокадматным комплексам щелочные растворы неустойчивы, и их распад будет приводить к осаждению гидроксида кадмия в межэлектродном пространстве и в порах сепаратора.

В работах [9-11] обсуждается вопрос электрофоретического переноса коллоидных частиц гидроксида кадмия. Однако низкие значения электрофоретических подвижностей отрицательно заряженных частиц гидроксида кадмия [10,11] позволяют сделать вывод о том, что этот механизм переноса в процессах шунтирования источника тока решающего значения не имеет.

Наличие в межэлектродном зазоре соединений кадмия может приводить к шунтированию источника тока по двум моделям:

- рост "миграционных" зон на поверхности кадмиевого электрода [8,12];

- фронтальное загрязнение (забивка пор) сепарационного материала гидроксидом кадмия с последующим восстановлением его до металлического состояния [19].

Использование микрофотосъемки [8] позволило установить принципиальное различие между этими моделями шунтирования.

"Миграционные зоны" формируются преимущественно на зародышеобразующих участках поверхности кадмиевого электрода и состоят из смеси аморфного кадмия и гидроксида кадмия. Металлический кадмий в виде нитеобразных кристаллов всегда присутствует в миграционной зоне, так как при разряде происходит его самопассивация. Миграционные области являются выступающими структурами, которые по мере циклирования источника возрастают, проникают внутрь сепаратора и в итоге приводят к замыканию источника тока.

Таким образом, анализ показывает, что шунтирование НКА кадмием является следствием переноса соединений кадмия в межэлектродное пространство. Поэтому наиболее перспективным способом устранения процессов шунтообразования в источнике тока является метод защиты, в основу которого положено снижение скорости переноса соединений кадмия по всем перечисленным выше механизмам. Одним из таких универсальных способов является формирование на поверхности кадмиевого электрода защитного барьерного слоя из металлического никеля [22-28].

## 2. ОЦЕНКА БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КАДМИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА И МЕХАНИЗМ ИХ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ

Никелевые покрытия толщиной 10-20 мкм наносились на поверхность неформированных кадмиевых электродов по специально разработанной двухстадийной методике. Первая стадия – формирование на поверхности кадмиевого электрода электропроводного слоя методом химического никелирования кадмиевого электрода из борогидридных растворов, или катодным восстановлением оксиднокадмиевого электрода в холостом электролите никелирования (не содержащем ионы никеля (II)). Вторая стадия – гальваническое нанесение никелевого

покрытия из стандартных электролитов никелирования. Такая методика позволяла наносить на поверхность кадмиевого электрода блестящие никелевые покрытия с оптимальной пористостью и хорошей адгезией, не оказывающие негативного влияния на работоспособность кадмиевого электрода.

Оценка защитных барьерных свойств никелевых покрытий проводилась по определению концентрации гидроксокадматных комплексов в межэлектродном пространстве, а также по содержанию кадмия в порах сепаратора.

### 2.1. Концентрация гидроксокадматных комплексов в межэлектродном пространстве

Определение концентрации гидроксокадматных ионов в межэлектродном пространстве проводилось по методике, приведенной в работе [21]. Она основана на регистрации кривых спада тока процесса катодного восстановления гидроксокадматных ионов на кадмиевом микроэлектроде, находящемся в межэлектродном зазоре макета электродного блока, состоящего из кадмиевого (рабочего) электрода и двух симметрично расположенных оксидно-никелевых электродов, после включения потенциала, соответствующего области предельного диффузионного тока. Генерирование растворимых продуктов – гидроксокадматных ионов – осуществлялось анодным окислением рабочего кадмиевого электрода в гальваностатических условиях.

На рис. 1 представлены хроноамперограммы процесса катодного восстановления растворимых продуктов на кадмиевом микроэлектроде, находящемся в межэлектродном зазоре, при скорости анодного окисления рабочего кадмиевого электрода  $10 \text{ mA/cm}^2$ . В соответствии с закономерностями нестационарной диффузии все хроноамперограммы, независимо от скорости окисления, характеризуются монотонным снижением тока во времени, а в координатах  $i - 1/\sqrt{t}$  данная зависимость имеет прямолинейный вид и экстраполируется в начало коор-

динат. Из угловых наклонов линейных участков  $i, 1/\sqrt{t}$ -зависимостей были рассчитаны концентрации гидроксокадматных комплексов в межэлектродном зазоре (рис.2, а). Как видно из этого рисунка, концентрация гидроксокомплексов кадмия в межэлектродном зазоре зависит от скорости анодного окисления кадмиевого электрода. Однако в электродных блоках, в которых рабочий кадмиевый электрод предварительно покрывался никелевой барьерной пленкой, концентрация гидроксокадматных комплексов в межэлектродном пространстве в 1,5-2 раза ниже. Следует отметить, что значение концентрации гидроксокадматных комплексов в межэлектродном пространстве и в первом, и во втором случаях значительно превышает величину равновесной концентрации гидроксокомплексов кадмия в  $8,1 \text{ M}$  растворе  $\text{KOH}$ , равную  $1,3 \times 10^{-7} \text{ моль/см}^3$  [29]. Величина пересыщения зависит также и от степени разряженности кадмиевого электрода (рис. 2, б). Высокие значения пересыщений щелочного электролита по гидроксокадматным ионам (в некоторых условиях достигающие семнадцатикратных) делают эти растворы неустойчивыми, а их распад приведет к осаждению в межэлектродном зазоре, в том числе и в порах сепаратора, гидроксида кадмия. Однако практически во всех исследуемых условиях никелирование поверхности кадмиевого электрода приводит к снижению степени пересыщения, а следовательно, и количества гидроксида кадмия, находящегося в порах сепаратора.

### 2.2. Влияние никелевых барьерных покрытий на содержание кадмия в порах сепаратора

Оценка барьерных свойств никелевых покрытий проводилась также по определению содержания кадмия в порах сепарационного материала. Количество кадмия определялось фотоколориметрически с использованием в качестве индикатора сульфарсазена [30]. Испытания проводились как на макетах, так и непосредственно в НКА на различных этапах их работы.

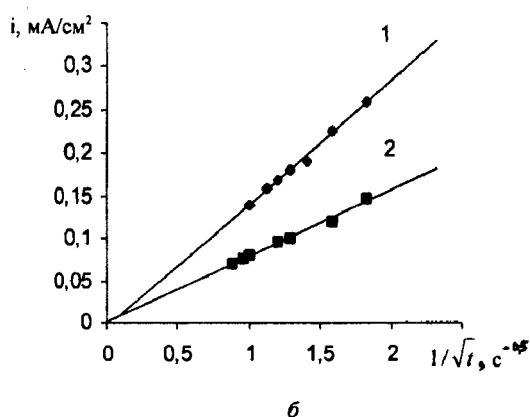
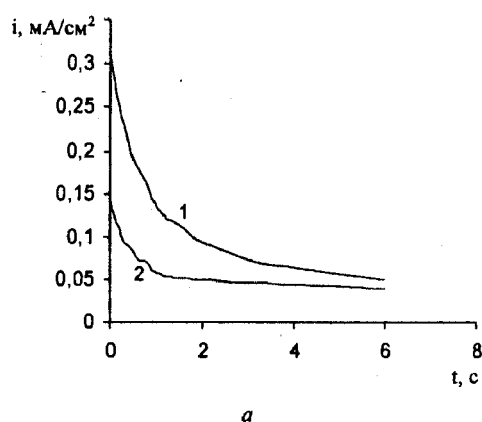


Рис.1. Хроноамперограммы (а) и  $i, 1/\sqrt{t}$ -зависимости (б) процесса катодного восстановления гидроксокадматных комплексов на кадмиевом микроэлектроде при скорости анодного окисления рабочего кадмиевого электрода  $10 \text{ mA/cm}^2$ , время анодного окисления 2 мин.; 1 – исходный, 2 – никелированный кадмиевые электроды

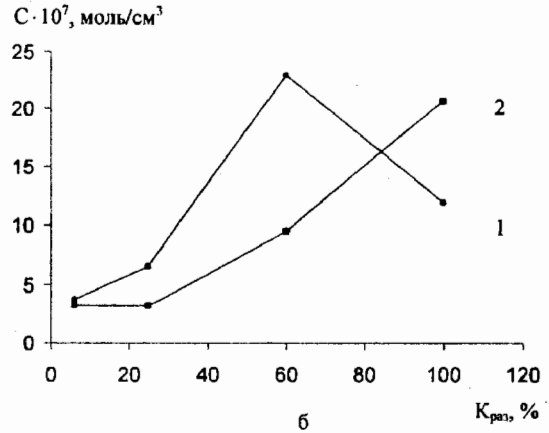
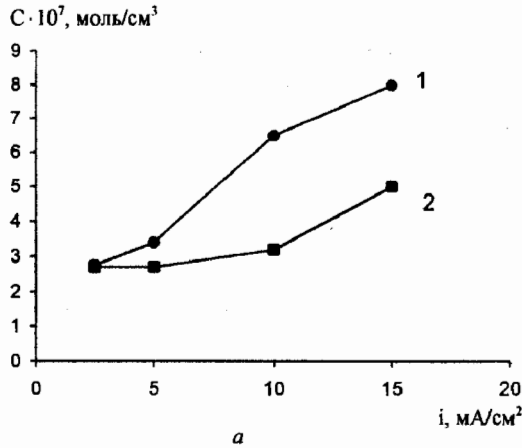


Рис. 2. Зависимость концентрации гидросокомплексов кадмия в межэлектродном зазоре от скорости анодного окисления (а) и от степени разряженности рабочего кадмиевого электрода (б); 1 – исходный, 2 – никелированный кадмиевые электроды

2.2.1. *Макеты НКА.* Были изготовлены макеты НКА трех вариантов, в которых использовались пресованные кадмиевые электроды толщиной 0,35 мм без никелевого покрытия (вариант 1), кадмиевые электроды с никелевым покрытием 5 мкм (вариант 2) и 10 мкм (вариант 3). Перед сборкой макетов НКА кадмиевые электроды заворачивались в два слоя сепаратора типа ФПП. Циклирование макетов НКА осуществлялось стандартным режимом при плотностях зарядного и разрядного токов 30 мА/см<sup>2</sup>. После 40-го цикла проводился химический анализ сепарационного материала на содержание в нем кадмия. Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание кадмия в сепарационном материале после формирования макетов НКА (стандартный режим формирoвки)

Номер варианта электрода	Толщина никелевого покрытия, мкм	Масса кадмия, мг на 10 мг сепаратора	
		1-й слой сепаратора	2-й слой сепаратора
1	-	1.31±0,07	0.03±0,01
2	5	0.89±0,01	0.03±0,01
3	10	0.40±0,07	0.02±0,01

Из представленных данных видно, что нанесение на поверхность кадмиевого электрода никелевого барьерного покрытия толщиной 10 мкм приводит к снижению содержания кадмия в сепараторе (прилегающий слой) приблизительно в 3 раза. Во втором слое сепаратора содержание кадмия на уровне фона и практически не зависит от толщины никелевого покрытия.

Известно, что шунтирование НКА чаще всего наблюдается при циклировании аккумуляторов в режиме перезаряда [6, 7]. В связи с этим была проведена оценка защитных свойств никелевых барьерных пленок на поверхности кадмиевых электродов в исследуемых макетах НКА, формирование которых проводилось в условиях перезаряда:

$i_{\text{зар.}} = i_{\text{раз.}} = 30 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{\text{зар.}} = 3,2 \text{ ч}$ ,  $t_{\text{раз.}} = 3 \text{ мин. } 48 \text{ с}$ . После 30-го цикла был проведен химический анализ сепаратора на содержание в нем кадмия. Результаты химического анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание кадмия в сепарационном материале после формирования макетов НКА в условиях перезаряда

Номер варианта электрода	Толщина никелевого покрытия, мкм	Масса кадмия, мг на 10 мг сепаратора	
		1-й слой сепаратора	2-й слой сепаратора
1	-	3,5±0,4	0,12±0,03
2	5	1,1±0,1	0,03±0,01
3	10	0,36±0,03	0,03±0,01

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что для макетов НКА с кадмиевыми электродами 1-го варианта (без никелевого покрытия) при данном режиме формирования количество кадмия в первом слое сепаратора возросло почти в 3 раза по сравнению с макетами НКА, формируемыми стандартным режимом (ср. табл. 1 и табл. 2). Это лишнее подтверждает, что перезаряд НКА является одной из наиболее существенных причин, приводящих к заполнению пор сепаратора соединениями кадмия. В то же время в макетах НКА с никелированными кадмиевыми электродами (вариант 3) количество кадмия в сепараторе снизилось на порядок.

Таким образом, никелевые барьерные покрытия на поверхности кадмиевого электрода эффективно препятствуют переносу активной массы кадмиевого электрода в межэлектродное пространство, даже в условиях циклирования источника в режиме длительного перезаряда.

2.2.2. *Никель-кадмиевые аккумуляторы типа НКГК-33СА.* Оценка эффективности защитных свойств никелевых барьерных покрытий была проведена также в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах типа НКГК-33СА. Формировка аккумуляторов как опытных, так и контрольных прово-

дидась по стандартной технологии, оптимизированной по предельному снижению газовыделения. Толщина никелевых покрытий на кадмиевом электроде опытной серии НКА составляла 15-20 мкм.

После завершения формировки была проведена разборка по одному аккумулятору каждого варианта для определения содержания кадмия в сепараторе. Для этого отбирались по два отрицательных электрода с прилегающим к ним сепарационным материалом: один электрод из центра блока, другой – второй по счету – от стенки корпуса. При этом контроль содержания кадмия в сепараторе проводился на трех уровнях по высоте пластин (табл.3).

Как видно из данных, приведенных в табл.3, никелевое покрытие на поверхности кадмиевого электрода позволяет значительно снизить содержание кадмия в сепарационном материале на этапе формировки исследуемых герметичных аккумуляторов. Это свидетельствует о высоких защитных свойствах покрытий из никеля, обеспечивающих практически полное исключение выброса активной массы в поры сепаратора.

Следует также отметить, что при разборке аккумуляторов с никелированными кадмиевыми электродами их поверхность имела блестящее никелевое покрытие с сеткой мелких трещин.

### 2.3. Термодинамический и кинетический аспекты защитного действия никелевых покрытий

В предыдущих разделах было показано, что никелевые покрытия, нанесенные на поверхность кадмиевых электродов, играют роль своеобразного дополнительного барьерного слоя, препятствующего переносу активного материала в межэлектродный зазор. Однако в механизме защитного действия никелевых покрытий очень важную роль должен играть и термодинамический фактор, так как шунтирование источника тока в условиях разомкнутой цепи связано с процессами восстановления оксидных фаз кадмия на поверхности заряженного кадмиевого электрода. Для уточнения механизма защитного действия никелевого покрытия были проведены потенциометрические исследования исходных и никелированных кадмиевых электродов

(кадмиевые электроды изготавливались по прессованной технологии). Потенциалы измерялись относительно оксидно-ртутного электрода сравнения в том же растворе щелочи (8,1 М КОН), снабженного капилляром Лугина. Потенциометрические измерения проводились как на полностью заряженных, так и на полностью разряженных электродах. Предварительно электроды подвергались электрохимической формировки в течение 4-х циклов при плотности разрядного и зарядного токов 30 мА/см<sup>2</sup>.

В табл. 4 представлены результаты потенциометрических измерений кадмиевых электродов с различной толщиной никелевого покрытия как в заряженном, так и в разряженном состояниях.

Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что нанесение на поверхность кадмиевых электродов никелевых покрытий приводит к смещению потенциала поверхности электродов в положительную сторону. Это смещение происходит тем сильнее, чем больше толщина никелевого покрытия. Такое “облагораживание” поверхности кадмиевого электрода естественно приведет к термодинамическим затруднениям процесса восстановления гидроксида кадмия до металлического состояния. Особая значимость этих результатов связана с тем, что при хранении источника тока в условиях разомкнутой цепи переход окисленных соединений кадмия в металлическое состояние происходит на активных участках поверхности электрода вблизи равновесного потенциала системы Cd / Cd(OH)<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>. В этих условиях даже незначительное смещение потенциала в положительную сторону приведет к термодинамическому запрету процесса восстановления гидроксида кадмия, гидроксида кадматных ионов до металлического состояния и, как следствие, к резкому снижению вероятности шунтирования источника тока.

В этом плане интересно проанализировать и кинетический аспект процесса катодного восстановления гидроксида кадматных ионов на поверхности кадмиевого электрода. На рис. 3 представлены потенциодинамические поляризационные кривые процесса катодного восстановления гидроксида кадматных ионов на вращающихся дисковых

Таблица 3

Содержание кадмия в сепарационном материале после формировки аккумуляторов НКГК-33СА (в мг/0,1г сепаратора)

Серия аккумуляторов	Центр			Край		
	Верх	Середина	Низ	Верх	Середина	Низ
Контрольная	0.17±0,01	0.11±0,01	0.19±0,01	0.23±0,01	0.15±0,01	0.25±0,01
Опытная	0,004±0,001	0.008±0,001	0.006±0,002	0.012±0,001	0.009±0,002	0.008±0,002

Таблица 4

Результаты потенциометрических измерений кадмиевых электродов с различной толщиной никелевого покрытия

-E <sub>орз</sub> , В	Состояние электрода	Толщина никелевого покрытия, мкм			
		-	10	15	30
	заряженное	0,908±0,001	0,906±0,001	0,904±0,001	0,902±0,001
	разряженное	0,902±0,001	0,898±0,001	0,895±0,001	0,892±0,001

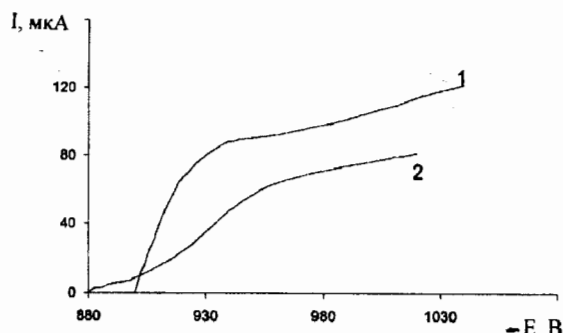


Рис. 3. Поляризационные кривые катодного восстановления гидроксокадматных комплексов на кадмиевом (1) и никелированном кадмиевом (2) электродах в 8.1М растворе КОН при скорости вращения электрода 2900 об/мин

электродах из кадмия (кривая 1) и никелированного кадмиевого электрода (кривая 2) в 8,1 М растворе КОН при скорости вращения электрода 2900 об/мин. Сравнение показывает, что скорость катодного восстановления гидроксокадматных ионов на никелированной поверхности, особенно в области потенциалов, близких к значению равновесного потенциала системы  $Cd/Cd(OH)_2, OH^-$ , значительно ниже, чем на дисковом электроде из кадмия.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что наряду с термодинамическими затруднениями процесс катодного восстановления гидроксокадматных комплексов на никелированной поверхности кадмиевого электрода происходит и со значительными кинетическими затруднениями. Это, в свою очередь, приведет к замедлению скорости катодного восстановления гидроксидных фаз, находящихся в порах сепаратора, при протекании через электрод катодного тока и, как следствие, к снижению вероятности образования шунтирующих мостиков при формировке и заряде НКА.

Авторы выражают благодарность В.В.Теньковцеву за проведение испытаний защитных свойств никелевых покрытий непосредственно в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Шунтирование НКА кадмием происходит по механизму "мягкого" короткого замыкания, который связан с переносом активной массы отрицательного электрода в межэлектродное пространство. Постепенное заполнение пор сепаратора гидроксидом кадмия и полное либо частичное его катодное восстановление приводит к потере электроизоляционных свойств сепаратора и, как следствие, к внутреннему замыканию источника тока.

Эффективным способом защиты НКА от внутреннего короткого замыкания является нанесение на поверхность неформированных кадмиевых электродов никелевых барьерных покрытий толщиной 5-15 мкм. Механизм их защитного действия прежде всего связан со снижением скорости

переноса соединений кадмия в межэлектродное пространство, а также с термодинамическими и кинетическими затруднениями процесса восстановления гидроксида кадмия на поверхности никелированного кадмиевого электрода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diggle J.W., Despic A.R., Bockris J.O'M. // J. Electrochem. Soc. 1969. V.116, №11. P.751.
2. Despic A.R., Popov K.I. // Modern Aspect of Electrochemistry. №7 / Eds. B.E.Conwy, J.O'M Bockris. N.Y.: Pergamon Press, 1972, Ch.4. P.199.
3. Barnard R. // J. Appl. Electrochem. 1983. V.13, №6. P.751.
4. Armstrong R.D., Churchouse S.J. // Electrochim. Acta. 1983. V.28, №2. P.185.
5. Теньковцев В.В., Борисов Б.А., Ткачева А.М. // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергоатомиздат, 1989. С.59.
6. Dick K.L. et al. // Power Sources 7. London: Academic Press, 1979. P.195.
7. Назарова Т.М., Абахаев М.Г. // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1974. Вып.3. С.42.
8. Fritts D.H., Dueber R.E. // J. Electrochem. Soc. 1985. V.132, №9. P.2039.
9. Mayer S.W. // J. Electrochem. Soc. 1976. V.123, №2. P.159.
10. James S.D. // J. Electrochem. Soc. 1976. V.123, № 12. P.1857.
11. James S.D., Neihof R.A. // J. Electrochem. Soc. 1977. V.124, №7. P.1057.
12. Dueber R.E., Fritts D.H. // J. Electrochem. Soc. (Ext. Abst.). 1983. V.83, №9-14. P.9.
13. Дмитренко В.Е., Никитина З.Я., Залкинд Д.И. // Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока. 1972. Вып.1(9). С.3.
14. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. М.: Радио, 1978. 260 с.
15. Шапот М.В., Левенфиш М.Г., Левин Н.И., Кочетова Т.Н. // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1970. Вып.5. С.124.
16. Диггл Д.У., Дамьянович А. // Электрохимия. 1971. Т.7, вып.8. С.1107.
17. Казьмин В.В. Структурные и электрохимические характеристики пористых кадмиевых электродов: Автореф. дис... канд. хим. наук. Саратов, 1999. 18 с.
18. Казаринов И.А. Физико-химические основы теории кадмиевого электрода и механизм влияния комбинированных активирующих добавок на его работу: Автореф. дис... д-ра хим. наук. М., 1992. 40 с.
19. Теньковцев В.В., Борисов Б.А., Надеждина Л.С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т.68, №7. С.1126.
20. Надеждина Л.С., Борисов Б.А., Теньковцев В.В. // Химические источники тока. СПб.: НПО Источник, 1991. С.38.
21. Дмитриенко Т.Г., Хомская Е.А., Бурданова Н.Ф. // Электрохимия. 1997. Т.33, №8. С.985.
22. Заявка 290461 Япония / Кайя Хидзо, Ямасита Кацуми, Кусака Масако; Мацусита дэнки сангэ к.к. №63241317; Заявл. 27.09.88; Опубл. 29.03.90; Кокай токко кохо. Сер. 7(1). 1990. 32. С.401-410; РЖЭ. 1991. №9.
23. Пат. 4938780 США, МКИ<sup>3</sup> H01M 4/26 / Kaiya Hideo, Jamashita Katumi, Kusaka Masako (Япония); Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. №407750; Заявл. 15.09.89; Опубл. 03.07.90; №63241317 (Яп.); МКИ 29/623.5; РЖЭ. 1991. №12.
24. А.с. №999130 ЧССР, МКИ H01M4/30. Способ изготовления двухслойных отрицательных электродов для герметически закрытых электрохимических источников тока / Мрга И., Индра И. (ЧССР); Заявл. 29.08.80; Опубл. 23.02.83; Бюл. изобр. 1983, №7. С.287.
25. Sathyanarayana S. // Power Sources 7. London: Academic Press, 1979. P.149.

26. Пат. 1248465 Япония, МКИ Н01М 4/26 / Иваки Цугому, Гомо Такадзи, Мориваки Иосио, Арая Акио (Япония); Мацусита дэнки сангё к.к. №6376708; Заявл. 30.03.88; Оpubл. 04.10.89; Кокай токке кохо. Сер.7(1). 1989. С.313.

27. Заявка 1-260760 Япония, МКИ Н01М 4/24 / Кайа Хидэо, Ямасита Кацуми, Кусака Масако (Япония); Мацусита дэнки сангё к.к. №6388707; Заявл. 11.04.88; Оpubл. 18.10.89; Кокай токке кохо. Сер.7(1). 1989. С.321.

28. Заявка 1-260761 Япония, МКИ Н01М 4/26 / Кайа Хидэо, Ямасита Кацуми, Кусака Масако (Япония); Мацусита дэнки сангё к.к. №6388708; Заявл. 11.04.88; Оpubл. 18.10.89; Кокай токке кохо. Сер.7(1). 1989. С.327.

29. *Объедков Ю.И., Львова Л.А., Казаринов И.А.* // Электрохимия. 1975. Т.11, №8. С.1247.

30. *Кадникова Н.В., Пенькова Л.И., Казаринов И.А.* // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1980. Вып.7. С.35.