

## **О противоречиях в теории работы свинцового кислотного аккумулятора**

к.т.н., проф. Кочуров А.А.

*Рязанский военный автомобильный институт*

Разработка эффективных методов и режимов хранения, способов восстановления аккумуляторных батарей базируется на глубоком понимании процессов, протекающих на их электродах. Однако с момента изобретения французским ученым G. Plante в 1859 г. свинцового кислотного аккумулятора и разработки в 1882 г. английскими исследователями Gladstone и Tribe химической теории, описывающей токообразующие реакции, протекающие на электродах свинцового аккумулятора при его разряде и заряде, известной как теория "двойной сульфатации", и до настоящего времени предпринимались неоднократные попытки пересмотреть эту теорию, предложить иной механизм протекания реакций.

Причины такого положения заключаются в том, что, не взирая на общее признание исследователями теории "двойной сульфатации" наиболее точно теоретически описывающей термодинамические процессы в свинцовом аккумуляторе, до настоящего времени существуют противоречия в количественной оценке веществ, участвующих в токообразующих реакциях, оценке состава веществ, образующихся на положительном электроде при разряде аккумулятора, а также в описании механизма протекания реакций на электродах аккумулятора.

Разработкой и изучением теоретических вопросов работы свинцового аккумулятора в разное время занимались Планте (Plante), Гладстон (Gladstone), Трайб (Tribe), Томсон (Thomson), Чельцов (Tscheltzow), Штрейнц (Streintz), Эльбс (Elbs), Даррье (Darrieus), Жюмо (Jumau), Долецалек (Dolezalek), Ризенфельд (Riesefeld), Засс (Sass), Фери (Fery), Кособрюхов, Лоренц, Кабанов, Дасоян, Агуф, Багоцкий, Скундин, Варыпаев и многие другие исследователи.

По многим вопросам у исследователей отсутствует единая точка зрения. Отдельные вопросы теории аккумулятора вообще должным образом не освещены. При этом, по мнению Дасояна [1], результаты исследований, посвященных различным аспектам работы свинцового аккумулятора, широко обсуждаются в современной технической литературе, но теорию свинцового аккумулятора нельзя считать завершенной, а изложенные авторами положения по многим вопросам ни в коей мере не могут рассматриваться как нечто бесспорное и окончательное.

Первое системное изложение теории свинцового аккумулятора выполнено Долецалекком в 1900 г. в труде «Теория свинцового аккумулятора», который был переведен на русский язык в 1934 г. [2]. В нем Долецалек обосновывает теоретические положения, по его мнению, подтверждающие справедливость теории "двойной сульфатации" для описания процессов, протекающих в свинцовом кислотном аккумуляторе:

- а) пропорциональность изменения плотности электролита при разряде аккумулятора степени его разряженности;
- б) подчинение токообразующих химических реакций законам Фарадея;
- в) образование продуктов химической реакции на электродах вследствие протекания первичной токообразующей реакции в аккумуляторе;
- г) соответствие термодинамических значений ЭДС аккумулятора, полученных на основе расчета с использованием механизма протекания химической реакции "двойной сульфатации", экспериментальным значениям.

Вместе с тем, именно в сформулированных Долецалекком положениях и скрыты основные противоречия в теории работы свинцового аккумулятора.

Так пропорциональность изменения плотности электролита степени разряженности аккумулятора действительно имеет место. Однако количество образующихся при этом

веществ – кислоты и воды – отличается от их количества, предполагаемого теорией "двойной сульфатации" (рисунок 1, 2).

Определение фактического расхода кислоты и образования воды при разряде аккумулятора можно выполнить, используя таблицы весового процентного содержания кислоты [3] в составе электролита известной плотности.

Принимая тот факт, что снижение плотности электролита в процессе разряда аккумулятора на величину, равную  $\Delta\rho_{уд} = 0,01$  г/см<sup>3</sup>, приводит к снижению его емкости на (5–6)% от номинального значения [4], удельный расход кислоты  $m_{к\ уд}$  и образования воды  $m_{в\ уд}$  в пересчете на 1(А·ч) емкости аккумулятора составит

$$m_{к\ уд} = \frac{\Delta m_{к\ 1,2}}{\Delta C_{1,2}} = \frac{\Delta m_{к\ 1,2} \cdot \Delta \rho_{уд}}{C_{ном} \cdot K_c \cdot \Delta \rho_{1,2}}, \quad (1)$$

$$m_{в\ уд} = \frac{\Delta m_{в\ 2,1}}{\Delta C_{1,2}} = \frac{\Delta m_{в\ 2,1} \cdot \Delta \rho_{уд}}{C_{ном} \cdot K_c \cdot \Delta \rho_{1,2}}, \quad (2)$$

где  $\Delta C_{1,2}$  – величина изменения емкости аккумулятора при его разряде, А·ч;

$\Delta m_{к\ 1,2}$  – изменение количества кислоты в электролите при разряде аккумулятора,

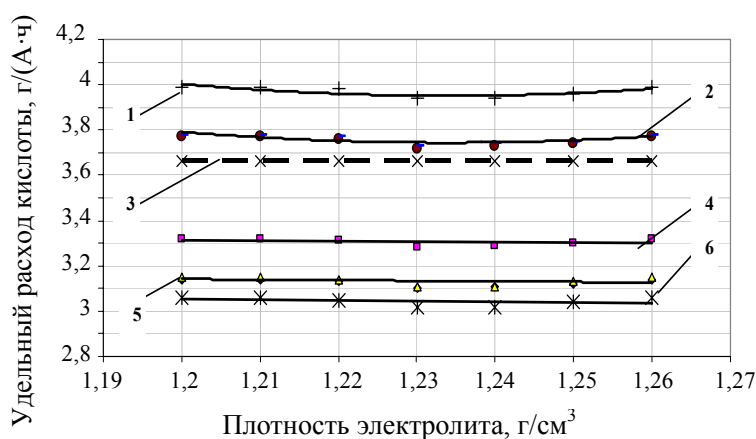
г;

$\Delta m_{в\ 2,1}$  – изменение количества воды в электролите при разряде аккумулятора, г;

$K_c = 0,05 \div 0,06$  – коэффициент, учитывающий величину снижения емкости аккумулятора от номинального значения при снижении плотности электролита в нем на величину  $\Delta\rho_{уд} = 0,01$  г/см<sup>3</sup>.

Используя зависимости (1) и (2), нами были выполнены расчеты изменения удельных показателей расхода кислоты и воды в аккумуляторах разных типов при их разряде, графики которых представлены на рисунках 1 и 2.

Выполненные расчеты изменения количества кислоты в составе электролита при разряде для аккумуляторов разных типов показали (рисунок 1), что средние значения фактического удельного расхода кислоты изменяются в пределах от 3.05 до 3.95 г/(А·ч) против 3.66 г/(А·ч) по теории, что не вполне согласуется с теорией.

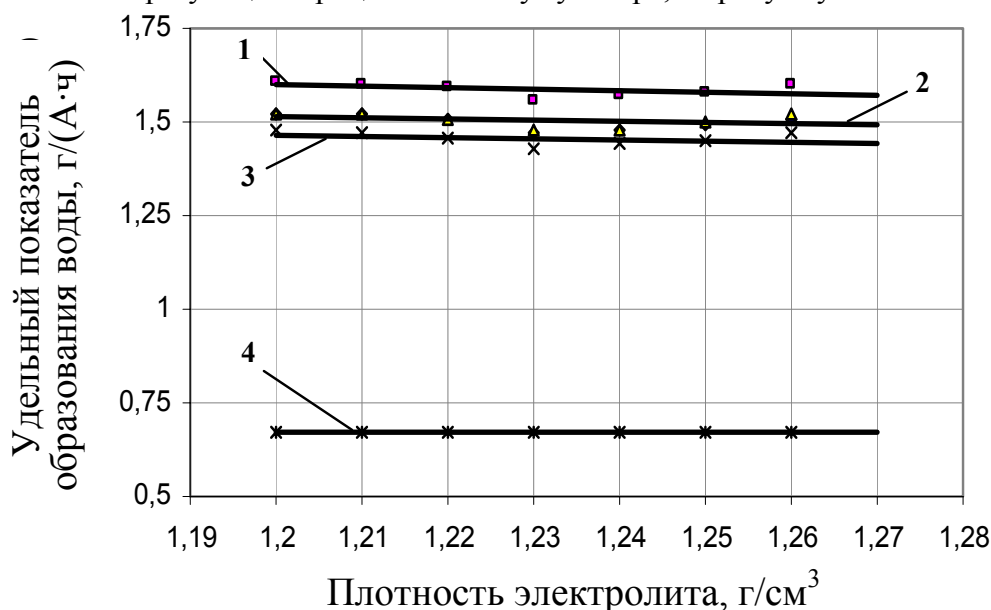


**Рисунок 1 – Изменение величины удельного расхода кислоты при разряде аккумуляторных батарей разных типов**

**1, 2 –  $m_{к\ уд}$  аккумуляторов 6СТ- 90, 6СТ-190 при  $K_c = 0,05$ ; 3 –  $m_{к\ теор}$ ; 4, 5, 6 –  $m_{к\ уд}$  аккумуляторов 6СТ- 90, 6СТ-190, 6МТС-9 при  $K_c = 0,06$**

Вместе с тем, анализ изменения удельных показателей образования воды  $m_{в\ уд}$  при разряде аккумуляторов разных типов (рисунок 2) показал, что фактические их значения в  $2,5 \div 3$  раза превышают величину теоретического, составляющего  $m_{в\ теор} = 0,67$  г/(А·ч),

что также свидетельствует о существующем противоречии, имеющем место в объяснении токообразующих процессов в аккумуляторе по механизму теории "двойной сульфатации" и реальным токообразующим процессом в аккумуляторе, и требует уточнения.



**Рисунок 2 – Изменение величины удельного показателя образования воды тв уд при разряде аккумуляторных батарей разных типов**

**1 – тв уд в аккумуляторе 6СТ- 90 при  $K_c = 0,055$ ; 2 – тв уд в аккумуляторах 6СТ- 60, 6СТ- 190  $K_c = 0,055$ ; 3 – тв уд в аккумуляторе 6МТС- 9 при  $K_c = 0,055$ ; 4 – теоретический показатель тв теор**

Кроме того, согласно теории "двойной сульфатации" продуктом токообразующей химической реакции при разряде аккумулятора на положительном электроде является нерастворимое химическое вещество  $PbSO_4$ , осаждаемое на поверхности активной массы в количествах, обеспечивающих отдачу аккумулятором номинальной емкости.

Вместе с тем, выполненные нами расчеты [5] показали, что при таком механизме протекания токообразующей реакции уже при разряде аккумулятора на 1А·ч емкости поверхность его положительных электродов должна быть покрыта не менее чем 2 монослоями сульфатов свинца  $PbSO_4$ , размер кристаллов которых [1] сопоставим с диаметром пор в активной массе. В результате этого свободный доступ молекул кислоты из состава электролита через поры к активной массе положительного электрода затруднится, в связи с чем химическая реакция разряда должна будет прекратиться, чего на самом деле не происходит.

Полученная при расчётах интенсивность сульфатации электродов свинцового аккумулятора при его разряде на величину номинальной емкости оказалась слишком высокой, составляет десятки и сотни монослоев, что свидетельствует о том, что поверхностный процесс зарядообразования, протекающий согласно общепринятой теории "двойной сульфатации", не обеспечивает фактическую ёмкость реального аккумулятора. Это означает, что в случае протекания химических реакций при разряде в свинцовом аккумуляторе в соответствии с теорией "двойной сульфатации" при снижении емкости на величину, не более 1 – 2% от номинальной, происходил бы его полный разряд.

В целях экспериментального исследования процесса образования сульфата свинца ( $PbSO_4$ ) на поверхности активной массы электродов аккумуляторов нами были спланированы и выполнены экспериментальные исследования.

На первом этапе были отобраны образцы электродов из аккумуляторных батарей 6СТ-60, характеристика которых представлена в таблице, а анализ состава активной

массы осуществлялся по методике определения фазового состава активной массы электродов аккумулятора применением селективных растворителей [6]. Результаты исследования состава активной массы образцов аккумуляторных электродов, полученные при реализации предложенной методики, представлены на рисунке 3.

Следует отметить, что опытные образцы электродов после разборки свинцового аккумулятора подсушивались на воздухе и не промывались в дистиллированной воде.

В результате анализа состава активной массы положительных электродов аккумуляторов 6СТ-60, имеющих различные сроки хранения и эксплуатации и различные степени заряженности, по методике [6] установлено, что во всех исследуемых образцах отмечается наличие в составе активной массы значительного количества сульфатов свинца ( $PbSO_4$ ), которое возрастает с 0,75 до 48 % по мере увеличения срока эксплуатации или хранения батарей, а также степени их разряженности (рисунок 3).

Таблица 1 – Характеристика образцов аккумуляторных электродов

| № образца | Характеристика образца                                                                                             |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1         | Активная масса положительного электрода (не работавшего)                                                           |
| 2         | Активная масса положительного электрода, разрушенного в результате коррозии решетки токоотвода, срок службы 3 года |
| 3         | Активная масса положительного электрода, полностью разряженного, срок службы более 5 лет                           |
| 4         | Активная масса положительного электрода, полностью разряженного, срок службы более 6 лет                           |
| 5         | Порошок из активной массы положительного электрода, выслужившего установленный срок службы (более 7 лет)           |

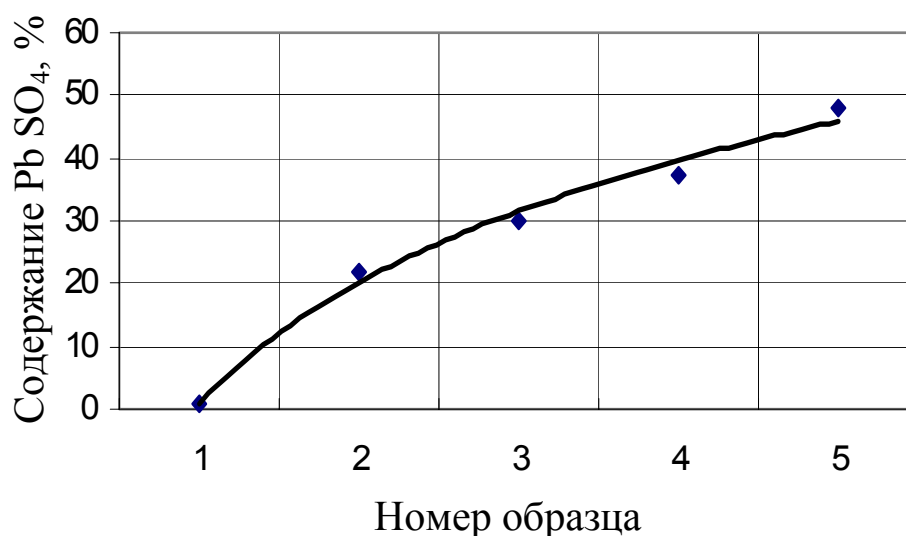


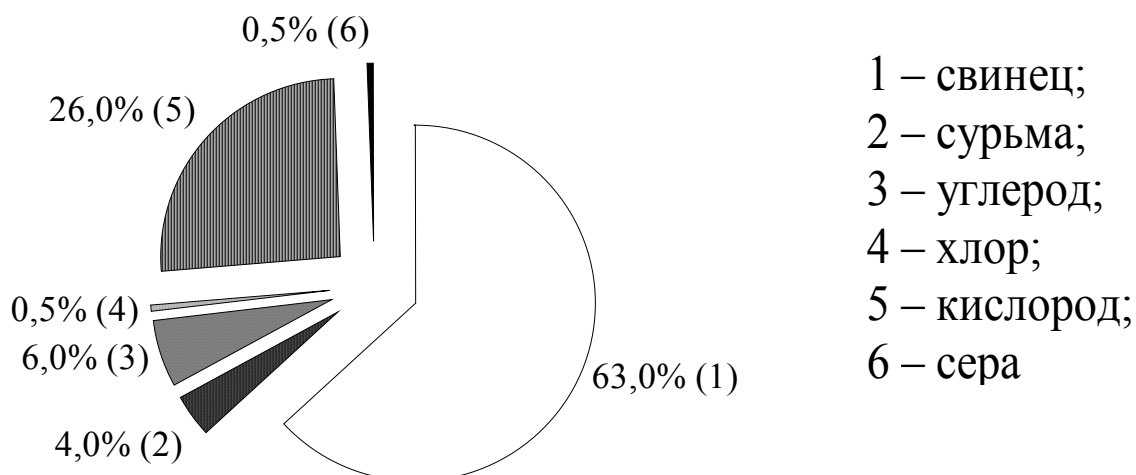
Рисунок 3 – Изменение содержания  $PbSO_4$  в составе активной массы положительных электродов аккумулятора

На втором этапе экспериментальные исследования элементного состава поверхности положительных электродов выполнялось методами атомно-эмиссионной спектроскопии [7]. Установлено, что содержание серы, как на поверхности, так и в объеме активной массы положительных электродов, в среднем составляет приблизительно 4% независимо от степени разряженности и срока службы аккумулятора (рисунок 4).

Следует отметить, что опытные образцы активной массы исследуемых методами атомно-эмиссионной спектроскопии электродов сразу после разборки аккумулятора предварительно подвергались тщательной промывке в дистиллированной воде, что в

итоге могло повлиять на результаты исследований, которые противоречат результатам, полученным на первом этапе по методике [6].

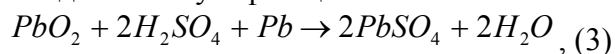
Таким образом, полученные результаты исследования элементного состава активной массы положительных электродов аккумулятора ставят под сомнение справедливость предлагаемого теорией "двойной сульфатации" механизма протекания электродного процесса на положительном электроде при разряде аккумулятора. Следовательно, теория "двойной сульфатации" не полностью объясняет протекание процессов зарядо- и токообразования, саморазряда в свинцовом кислотном аккумуляторе и требует уточнения.



**Рисунок 4 – Усредненное относительное содержание активных элементов на поверхности активной массы положительных электродов аккумуляторов батареи 6СТ-75 после пяти лет эксплуатации**

Анализ протекания электродных процессов при разряде аккумулятора в соответствии с общепринятой теорией "двойной сульфатации", схематическое изображение которых представлено на рисунке 5 [8], показал, что имеет место нарушение принципа сопряженности электродных реакций [9].

Так, при разряде аккумулятора в соответствии с токообразующей химической реакцией "двойной сульфатации"



в электродной реакции на отрицательном электроде при освобождении 2-х электронов участвуют ион  $Pb^{2+}$  и ион  $SO_4^{2-}$ . В то же время, в электродной реакции на положительном электроде при переносе 2-х электронов с отрицательного электрода участвуют ион  $Pb^{4+}$ , четыре иона  $(OH)^-$ , четыре иона  $H^+$  и ион  $SO_4^{2-}$ .

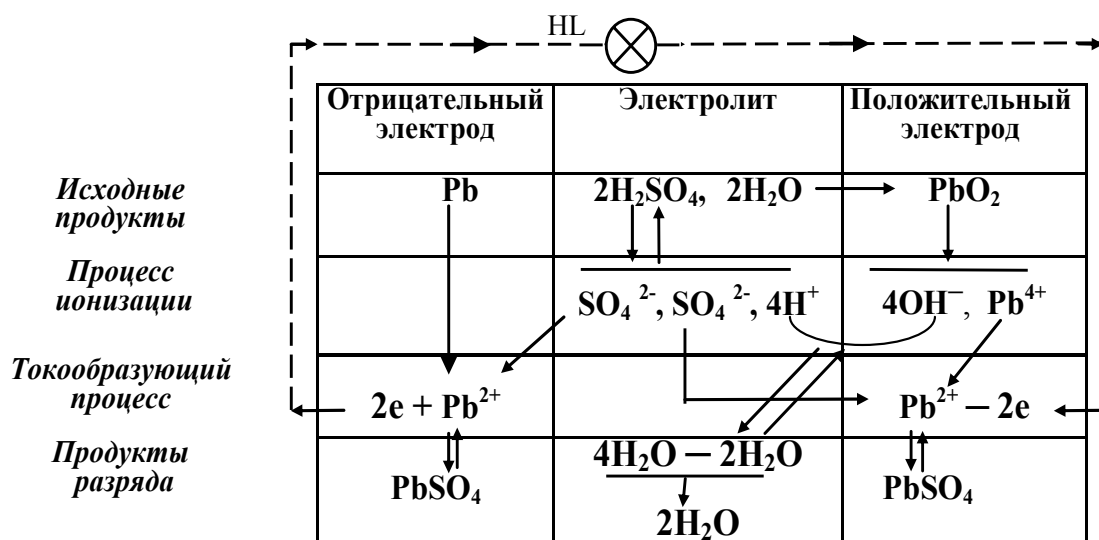


Рисунок 5 – Схема электрохимических процессов при разряде свинцового аккумулятора

Исходя из того, что при протекании тока в электролите продуктами токообразующей реакции должны быть вещества, образовавшиеся в результате взаимодействия ионизированных молекул активной массы электродов и ионов, обеспечивающих электрический ток в электролите, получается, что ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  в электролите одновременно должны перемещаться как к положительному, так и к отрицательному электродам, образуя на их поверхности  $\text{PbSO}_4$ . А это представляется невозможным при протекании первичной токообразующей реакции, т. к. в одном электрическом поле одноименные ионы, направленное движение которых создает электрический ток в электролите, не могут двигаться одновременно к разноименным полюсам.

По этим соображениям законы Фарадея не могут быть непосредственно применены к химической реакции (3) "двойной сульфатации" как к первичной токообразующей реакции.

Вместе с тем, даже признавая отмеченные уже ранее противоречия, большинство исследователей, в том числе и в настоящее время, признают механизм протекания химической реакции "двойной сульфатации" соответствующим реальным процессам в аккумуляторе и широко используют его для выполнения расчетов аккумулятора [1]. При этом убедительным для всех аргументом является то, что расчетные значения термодинамического ЭДС аккумулятора, полученные на основе вычислений с использованием уравнения химической реакции "двойной сульфатации", оказываются наиболее близкими к экспериментальным значениям.

При этом следует отметить, что большинство исследователей, для выполнения этих расчетов использовали величины теплот поглощаемых и выделяемых в процессе химической реакции. Сами же значения теплот, полученные экспериментально разными авторами, значительно различаются, что приводило как к подтверждению теории двойной сульфатации, так и к ее опровержению [2, 10].

Пытаясь установить истину, ревизию этих расчетов провел в 1939 г. Лоренц [10]. Он проанализировал результаты расчетов ЭДС аккумулятора, выполненных разными исследователями, вскрыл ошибки и неточности при их проведении, и пришел к выводу, что термодинамические расчеты, выполненные с использованием химической реакции "двойной сульфатации", позволяют получить расчетным путем значения ЭДС аккумулятора, близкие к экспериментальным значениям, что подтверждает корректность выполнения термодинамических расчетов с использованием этого уравнения.

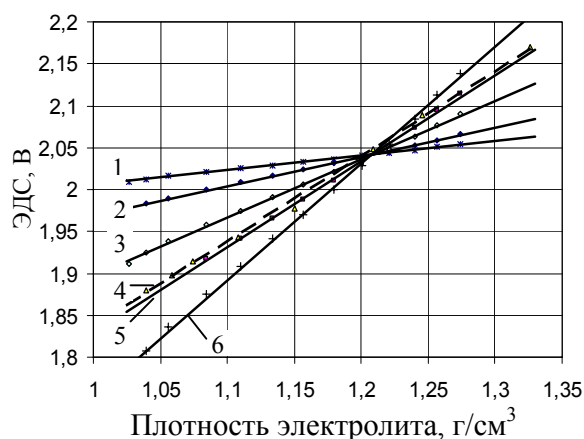
Вместе с тем, в своих выводах он отмечает, что результаты расчетов ЭДС аккумулятора имеют хорошую сходимость с экспериментом только при условии полного преобразования теплот в процессе реакции без образования электрического тока, что делает эту реакцию необратимой, каковой она не является в реальном аккумуляторе. При этом в своей работе [10] Лоренц делается вывод о том, что химическая реакция в обратимо действующем свинцовом аккумуляторе протекает в соответствии с уравнением (3), "... однако этот вывод совершенно не дает оснований утверждать, что и реальный процесс обычного разряда свинцового аккумулятора тоже сопровождается химической реакцией (3)".

Кроме того, выполненные нами исследования показали, что при термодинамическом расчете ЭДС на основе химической реакции "двойной сульфатации" по уравнению Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{a_{H_2SO_4}^{v_x}}{a_{H_2O}^{v_y}} \quad (4)$$

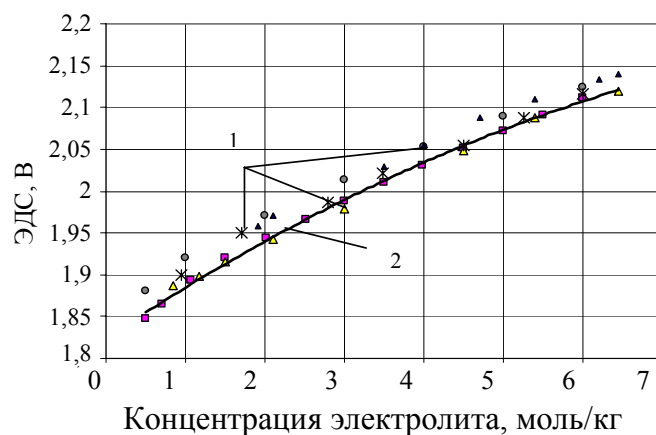
имеет место хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений только при отношении активностей кислоты и воды близком к единице. При этом при изменении плотности электролита в аккумуляторе во всем диапазоне имеют место значительные расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями ЭДС.

С целью проверки справедливости применения уравнения Нернста для расчета ЭДС аккумулятора во всем диапазоне изменения плотности электролита в нем, нами были выполнены расчеты, при которых варьировались стехиометрические коэффициенты  $v$  участвующих в реакции химических веществ (рисунок 6а). Было установлено, что хорошую сходимость расчетные и экспериментальные значения ЭДС аккумулятора имеют при использовании стехиометрических коэффициентов кислоты  $v_x$  и воды  $v_y$  равных 6 (рисунок 6б).



а)

1, 2, 3, 5, 6 – расчетные зависимости (при значениях  $v_x = v_y$  и равных 1, 2, 4, 6 и 8 соответственно); 4 – экспериментальная зависимость



б)

1 – экспериментальные значения ЭДС; 2 – расчетная зависимость ЭДС (при значениях  $v_x = v_y$  и равных 6)

Рисунок 6 – Изменение ЭДС аккумулятора в зависимости от плотности электролита

Таким образом, полученные результаты исследования еще раз обозначили противоречия, имеющие место в теории работы свинцового аккумулятора.

Для уточнения механизма протекания токообразующей реакции в свинцовом

аккумуляторе при его разряде нами были спланированы и проведены экспериментальные исследования, целью которых ставилось получить ответы на следующие вопросы:

- образуются ли сульфаты свинца на обоих электродах при разряде аккумулятора и в каких количествах;
- являются ли образующиеся сульфаты свинца продуктом химической реакции "двойной сульфатации", прочно связанными с поверхностью активной массы электродов аккумулятора;
- являются ли образующиеся сульфаты свинца продуктом первичной токообразующей реакции в аккумуляторе.

В результате исследования установлено следующее.

Поверхностный слой активной массы положительных электродов формируется в результате протекания токообразующей электрохимической реакции при разряде аккумулятора. Причем этот слой не имеет прочной связи с поверхностью электрода и легко удаляется с поверхности при промывке электрода даже методом «полоскания» в дистиллированной воде или электролите. При этом количество смытого с поверхности электродов вещества пропорционально степени разряженности аккумулятора.

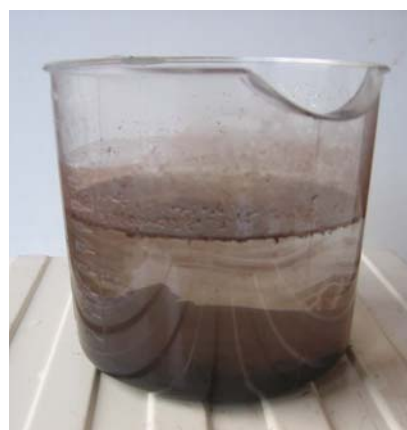
Особенностью вещества, составляющего поверхностный слой активной массы положительного электрода, является то, что при помещении его в емкость с электролитом и активном перемешивании раствора электролит приобретает яркий темно-коричневый цвет (рисунок 7а), а его плотность повышается пропорционально массе внесенного вещества (зависимость 1 рисунок 8). Но после отстаивания раствора, в течение 30 мин, цвет электролита становится прозрачным, а плотность возвращается к исходному значению (рисунок 7б).

Исследование изменения плотности электролита при перемешивании в нем паст, приготовленных из различных компонентов активной массы электродов аккумулятора (Pb, PbSO<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>), показало, что их активность в электролите различна (рисунок 8).

Большую активность (зависимость 2) имеет активная масса из пассивированной части положительного электрода, которая сформировалась в нижней части электродов и при разборке аккумуляторных электродов отделилась от решеток в виде пасты. По внешним признакам эта активная масса аналогична пасте, используемой для последующего формирования активной массы положительного электрода при его изготовлении.



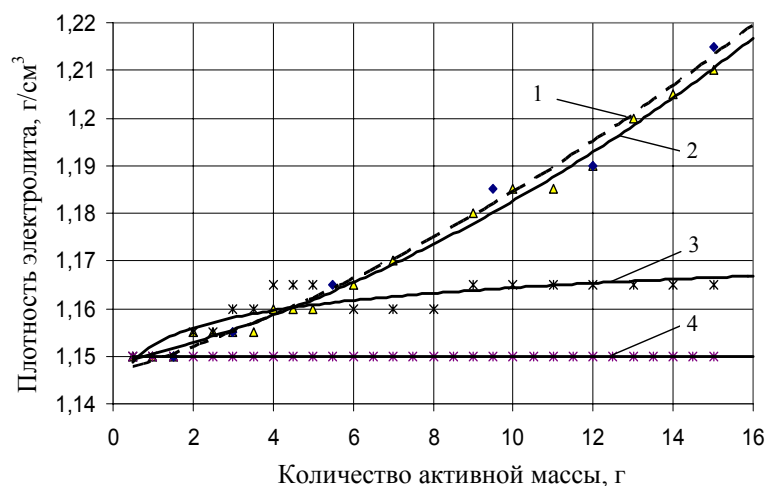
а) – при перемешивании раствора;



б) – после осаждения осадка

**Рисунок 7 – Раствор активной массы положительного электрода в электролите**





**Рисунок 8 – Изменение плотности электролита при перемешивании активной массы электродов в нем**

**1 – активная масса поверхностного слоя положительного электрода; 2 – активная масса из пассивированной части положительного электрода, отслужившего установленные сроки службы (отделившаяся от решеток в виде пасты); 3 – паста из активной массы положительного электрода (PbO<sub>2</sub>); 4 – паста из активной массы отрицательного электрода (Pb, PbSO<sub>4</sub>)**

Перемешивание в электролите пасты, приготовленной из диоксида свинца (PbO<sub>2</sub>) положительного электрода (зависимость 3), повышает плотность электролита менее активно и при введенной массе пасты, близкой к 30 г, достигает предельного значения.

Перемешивание в электролите пасты, приготовленной из активной массы отрицательного электрода (Pb, PbSO<sub>4</sub>), практически не вызывает повышения плотности электролита (зависимость 4).

Таким образом, по результатам выполненных экспериментов можно утверждать, что смытый с поверхности разряженных положительных электродов аккумулятора слой активной массы образуется на поверхности электродов в результате протекания токообразующей электрохимической реакции в аккумуляторе, но не имеет прочной химической связи с ней, а его масса пропорциональна степени разряженности аккумулятора.

При этом по составу он не является химическим веществом PbO<sub>2</sub>, Pb или PbSO<sub>4</sub> в чистом виде, а его активность при разведении в электролите сопоставима с активностью выработавшей установленный ресурс активной массы положительного электрода, потерявшей механическую прочность и перешедшей в состояние пасты, состав которой предположительно аналогичен составу пасты, приготовленной для последующего формирования положительных электродов при их изготовлении.

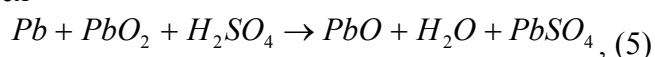
На наш взгляд результаты экспериментов показали, что при протекании первичной токообразующей электрохимической реакции в свинцовом кислотном аккумуляторе продуктом первичной токообразующей электрохимической реакции на положительном электроде предположительно является окись свинца PbO, которая в последующем при протекании вторичных реакций в аккумуляторе, взаимодействуя с электролитом, сольватируется с образованием основных сульфатов типа 4PbO·PbSO<sub>4</sub>, осаждаемых на поверхности положительных электродов, но не имеющих прочной химической связи с их активной массой. На отрицательных электродах при этом образуется сульфат свинца PbSO<sub>4</sub>.

Данный вывод согласуется с результатами исследований [1], посвященных изучению основных сульфатов, в соответствии с которыми они образуются в процессе

приготовления электродной пасты, используемой для последующего формирования активной массы электродов при их изготовлении, а также в активной массе положительных электродов и в процессе работы аккумулятора.

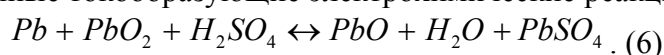
Кроме того, следует отметить, что еще Ризенфельд и Засс в 1933 году, исследуя состав активной массы "свежезаряженных" положительных электродов аккумулятора установили, «...что, во всяком случае, непосредственный переход от PbO<sub>2</sub> к PbSO<sub>4</sub>, как это требует классическая теория "двойной сульфатации", не имеет места» [2]. По их мнению, первоначально в процессе разряда на положительном электроде сульфат свинца образуется не сразу, а вначале образуются основные сульфаты "изменчивого" состава, переходящие затем в нормальный сульфат под действием электролита.

С учетом полученных результатов выполненных исследований считаем, что первичной токообразующей электрохимической реакцией при разряде аккумулятора является



после чего на поверхности положительных электродов образуются, как продукт вторичной реакции, основные сульфаты типа 4PbO·PbSO<sub>4</sub>.

В этом случае в общем виде протекающие в аккумуляторе обратимые сопряженные первичные токообразующие электрохимические реакции можно выразить уравнением



Такое протекание процесса объясняет прохождение тока по замкнутому контуру в аккумуляторе при его разряде и не противоречит законам физики.

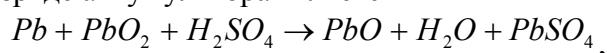
#### Выводы.

1. Поверхностный механизм протекания химической реакции "двойной сульфатации" не обеспечивает фактическую ёмкость реального аккумулятора, не в полной мере объясняет количественные характеристики образования воды и расхода кислоты из состава электролита при разряде аккумулятора, не отвечает принципу сопряженности электродных реакций и не соответствует реальным токообразующим процессам в аккумуляторе.

2. Непосредственного образования сульфатов свинца на поверхности положительных электродов при протекании первичной токообразующей реакции в аккумуляторе не происходит. Образующееся на поверхности положительных электродов при разряде аккумулятора вещество не является химическим веществом PbO<sub>2</sub>, Pb или PbSO<sub>4</sub>, легко смывается с поверхности электрода дистиллированной водой или электролитом, изменяет плотность электролита при перемешивании в нем. Предположительно - это основные сульфаты, являющиеся продуктом вторичной химической реакции взаимодействия окиси свинца с электролитом.

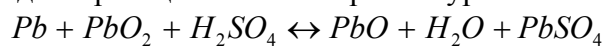
3. Уравнение Нернста (4) применимо для термодинамических расчетов ЭДС свинцового кислотного аккумулятора во всем диапазоне изменения плотности электролита в нем при условии использования значений стехиометрических коэффициентов кислоты  $\nu_x$  и воды  $\nu_y$ , равных 6.

4. Предположительно первичной токообразующей электрохимической реакцией при разряде аккумулятора является



после чего на поверхности положительных электродов образуются как продукт вторичной химической реакции основные сульфаты типа 4PbO·PbSO<sub>4</sub>.

В этом случае в общем виде протекающие в аккумуляторе обратимые сопряженные электродные реакции можно выразить уравнением



## Литература

1. Дасоян, М.А. Современная теория свинцового аккумулятора [Текст] / М.А. Дасоян, И.А. Агуф. – Л.: «Энергия», 1975. – 312 с.
2. Долецалек, Ф. Теория свинцового аккумулятора [Текст] / Ф. Долецалек. – М. – Л.: ОНТИ «Энергоиздат», 1934. – 155 с.
3. Никольский, Б.П. Справочник химика [Текст]. В 5 т. Т. 3 / Б. П. Никольский. – М.: "Химия", 1965. – 1008 с.
4. Свинцовые стартерные аккумуляторные батареи [Текст]: руководство. – М.: Воениздат, 1983. – 170 с.
5. Кочуров, А.А. Теоретические основы решения проблемы увеличения сроков службы аккумуляторных батарей при хранении и повышения эффективности способов их восстановления [Текст]: монография / А.А. Кочуров, Н.П. Шевченко, В.Ю. Гумелев; под общ. ред. А.А. Кочурова. – Рязань: РВАИ, 2009. – 249 с.
6. ОСТ 16 0.686.354-76 ЕСТП. Аккумуляторы кислотные. Анализ материалов, растворов и электролитов [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1976.
7. Волков, С.С. Диагностика элементного состава и структуры поверхности. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Эллипсометрия [Текст]: уч. пособие / С.С. Волков, М.А. Невдах, Н.П. Шевченко. – Рязань: РВАИ, 2005. – 102 с.
8. Болотовский, В.И. Эксплуатация, обслуживание и ремонт свинцовых аккумуляторов [Текст] / В.И. Болотовский, З.И. Вайсгант. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1988. – 208 с.
9. Багоцкий, В.С. Химические источники тока [Текст] / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
10. Лоренц, А.К. К вопросу о термодинамическом обосновании теории двойной сульфатации [Текст]: сб. науч.-исслед. раб. по химич. источн. тока / А.К. Лоренц. – М. – Л.: ЦАЛ, 1939. – Вып. 4. – С. 35–54.