

Оригинальная статья / Original article

УДК 538.975

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-181-194>

Коррозионная стойкость токоотводов с магнетронным покрытием из Ti на положительных электродах свинцово-кислотных аккумуляторов

А.П. Кузьменко^{1✉}, В.В. Родионов¹, А.И. Колпаков¹, Е.А. Гречушников^{1,2},
М.А. Пугачевский¹, А.В. Kochura¹

¹ Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российской Федерации

² Курский аккумуляторный завод
пр-т Ленинского Комсомола, д. 40, г. Курск 305026, Российской Федерации

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Комплексная характеризация положительных электролов свинцово-кислотного аккумулятора с двухсторонним коррозионностойким магнетронным покрытием из титана.

Методы. Магнетронное распыление особо чистой мишени из Ti на обе стороны серийных типоразмеров токоотводов положительных электролов 2-вольтовой модельной ячейки свинцово-кислотного аккумулятора (два токоотвода отрицательных и между ними один положительный электрод) осуществлялось при мощности $P = 300 \text{ Вт}$ в течение $t = 10 \text{ мин}$. Характеризация магнетронных пленок проводилась методами рентгенофазового анализа, сканирующей (растровой) электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа. Сравнивались коррозионная устойчивость и электрические характеристики 2-вольтовых модельных ячеек с токоотводами положительных электролов с покрытием из Ti и без него.

Результаты. По результатам рентгенофазового анализа в магнетронных титановых покрытиях обнаружено формирование оксидной пленки из диоксида титана, которая не изменяла измеряемые электрические характеристики и играла роль дополнительной химической пассивации. Емкости полностью заряженных 2-вольтовых модельных ячеек, определенные в испытаниях при разряде током 20-часового режима $0,75 \text{ А}$ и током холодной прокрутки 50 А при температурах минус 18°C и минус 30°C , были сопоставимы с серийно выпускаемыми аккумуляторами.

Заключение. Свинцовые токоотводы положительных пластин с магнетронным покрытием титана показали высокую коррозионную стойкость по сравнению с серийно выпускаемыми свинцово-кислотными аккумуляторами после 26-дневного нагрева при 60°C , в том числе при заряде при постоянном напряжении $2,33 \text{ В}$ в течение 13 суток без изменения первоначальных электрических характеристик. После проведенных испытаний модельных ячеек по визуальному сравнению токоотводов положительных электролов с покрытием из Ti и без него отмечено отсутствие разрывов в сегментах решеток и повышенная развитость поверхностей, что свидетельствует о повышении их коррозионной стойкости, что крайне важно при производстве таких аккумуляторов.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор; коррозионная стойкость; токоотводы; положительные электролды; магнетронное распыление.

Финансирование: Статья подготовлена в рамках государственного задания на 2025 год № 075-03-2025-526.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Коррозионная стойкость токоотводов с магнетронным покрытием из Ti на положительных электродах свинцово-кислотных аккумуляторов / А.П. Кузьменко, В.В. Родионов, А.И. Колпаков, Е.А. Гречушников, М.А. Пугачевский, А.В. Kochura // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 181–194. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-181-194>.

Поступила в редакцию 19.08.2025

Подписана в печать 03.09.2025

Опубликована 30.09.2025

Corrosion resistance of current leads of positive electrodes with a Ti magnetron coating of lead-acid batteries

Aleksander P. Kuzmenko^{1✉}, Vladimir V. Rodionov¹, Artem I. Kolpakov¹,
Evgeny A. Grechushnikov^{1,2}, Maksim A. Pugachevskii¹, Aleksey V. Kochura¹

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

² Kursk Battery Plant
40 Leninskogo Komsomola Ave., Kursk 305026, Russian Federation

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Abstract

Purpose of the research. Comprehensive characterization of lead-acid battery positive electrodes with a double-sided corrosion-resistant Titanium magnetron coating.

Methods. Magnetron sputtering of a high-purity Ti target onto both sides of standard-sized positive electrode current leads of a 2-volt model cell of the lead-acid battery (two negative current leads and one positive electrode between them) was performed at a power of $P = 300 \text{ W}$ for $t = 10 \text{ min}$. Magnetron films were characterized using X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and energy-dispersive analysis. The corrosion resistance and electrical characteristics of 2-volt model cells with positive electrode current leads coated with and without Ti were compared.

Results. X-ray diffraction analysis revealed the formation of a titanium dioxide oxide film in the magnetron titanium coatings. This film did not alter the measured electrical characteristics and acted as additional chemical passivation. The capacities of fully charged 2-volt model cells, determined in tests under 20-hour discharge conditions with a 0.75 A current and a 50 A cold cranking current at temperatures of -18°C and -30°C, were comparable to those of commercially available batteries.

Conclusion. Lead current leads of positive plates with a titanium magnetron coating demonstrated high corrosion resistance compared to commercially available lead-acid batteries after 26 days of heating at 60°C, including charging at a constant voltage of 2.33 V for 13 days without changing their initial electrical characteristics. Following testing of 2-volt model cells, visual comparison of positive electrode current leads with and without a Ti coating revealed no discontinuities in the grid segments and increased surface development, indicating increased corrosion resistance, which is crucial for the production of such batteries.

Keywords: lead-acid battery; corrosion resistance; positive electrode; current leads; magnetron sputtering.

Funding: The article was prepared as part of the state assignment for 2025 No. 075-03-2025-526.

Conflict of interest: The Authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Kolpakov A.I., Grechushnikov E.A., Pugachevskii M.A., Kochura A.V. Corrosion resistance of current leads of positive electrodes with a Ti magnetron coating of lead-acid batteries. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2025;15(3):181-194. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-181-194>.

Received 19.08.2025

Accepted 03.08.2025

Published 30.09.2025

Введение

Стarterные свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) являются наиболее востребованными и широко распространенными вторичными источниками питания и обладают множеством преимуществ, среди которых можно выделить технологичность производства [1], высокую безопасность эксплуатации [2], работоспособность при низких температурах, степень переработки (более 99%) и низкую себестоимость [3]. С быстрым развитием возобновляемых источников энергии [4] (таких как солнечная и ветровая энергия [5]) и электромобилей [6] растет спрос на надежные и долговечные аккумуляторные батареи для хранения энергии [7]. Однако срок службы СКА резко уменьшается после глубоких циклов заряда-разряда [8] вследствие плохой коррозионной стойкости (КС) [9] сплава токоотвода положительного электрода (ТПЭ) [10]. Во время процесса зарядки СКА положительный электрод с диоксидом свинца поляризуется до более высокого потенциала, в результате чего положительный электрод из свинцового сплава как основного тела окисляется до оксида свинца. Это приводит к коррозии и повреждению решётки ТПЭ, что делает ее неспособной поддерживать активный материал [11]. В настоящее время сплавы свинца с сурьмой (Pb–Sb) и свинца с кальцием (Pb–Ca) являются основными материалами положительного электрода, используемыми в СКА [12]. Сплавы Pb–Sb обладают хорошими механическими свойствами и эффективностью в циклах глубокого заряда-разряда. Однако Sb растворяется в электролите и осаждается на отрицательном электроде [13], что приводит к выделению водорода, а затем к потере воды аккумулятором и снижению емкости [14].

Перспективным подходом к повышению срока эксплуатации СКА является замена обычных свинцовых токоотводов на более легкие металлы: Mo, Zr, Ti и Al, а также углерод с полу- или металлической проводимостью. Для имитации токоотвода из свинцового сплава на углеродные подложки [15], включая вспененный углерод [16], сотовый углерод [17], сетчатый стекловидный углерод [18] и графит [19], наносят свинцовый слой. Хотя материалы на основе углерода демонстрируют хорошую электропроводность, они обладают низкой механической прочностью. Кроме того, даже при гальваническом покрытии слоем свинца положительные решётки на основе углерода подвержены окислению. Опыт показывает, что использование токоотводов из металлов, отличных от свинца, сильно удорожает конечную продукцию. Таким образом, проблема типовых СКА, связанная с низкой КС ТПЭ, требует существенных изменений в технологическом процессе и(или) химическом составе сплавов с разработкой соответствующих мер, включая изготовление этих электродов из металлов с высокой стойкостью к коррозии даже в кислотной среде.

Титан привлекателен такими физико-химическими свойствами, как металлическая электропроводность, механическая прочность, электрохимическая стойкость к коррозии и легкость, однако его применение для изготовления ТПЭ достаточно затратно, поэтому применяют тонкие фольги из Ti [20]. Формирование защитного слоя из титана на поверхности электрода из Pb ($T_{пл} = 327^{\circ}\text{C}$) методом окунания в расплавленную массу Ti ($T_{пл} = 1668^{\circ}\text{C}$) исключено [21].

В данной работе комплексно изучена КС серийных ТПЭ на 2-вольтовых модельных ячейках (МЯ) СКА в составе:

один ТПЭ с пленочным титановым покрытием (ПТП) или без него и два токоотвода отрицательных электродов (ТОЭ). Покрытия из Ti наносились методом магнетронного распыления (МР). По результатам испытаний, предусмотренных для стартерных батарей по ГОСТ Р 53165-2020 (МЭК 60095-1) проведено сравнение КС и рабочих характеристик МЯ СКА с ПТП и без покрытия.

Материалы и методы

Серийно выпускаемые СКА (ООО «Курский аккумуляторный завод») отрицательные и положительные электроды, изготавливаемые методом гравитационного литья из свинцово-сурьмянистого сплава (с содержанием Sb 1,8%, Sn 0,3%), имели характерные размеры 142, 135, 1,15 мм без учёта части токоотвода, не погруженного в электролит ($H_2O + H_2SO_4$). Двустороннее магнетронное покрытие из Ti на всю рабочую поверхность ТПЭ наносилось на малогабаритной вакуумной установке «МВУ ТМ – Магна Т» с распылением титановой мишени (99,99 %) диаметром 10 см. Время МР при мощности 300 Вт составляло 10 мин, что обеспечило формирование сплошного ПТП на поверхности токоотвода. Усредненная по всей поверхности электрода толщина покрытия составляла порядка 1,5 мкм. Оно имело радиально-осевую симметрию относительно центра и параболически убывало на краях ТПЭ. Перед нанесением защитного покрытия их поверхности тщательно промывались изопропиловым спиртом и осушались. При МР не применялся ИК-нагрев и ионная очистка поверхности из-за низкой $T_{пл}$ свинца.

Морфология и структура поверхности ТПЭ с ПТП исследовалась с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM6610LV,

энергодисперсионного анализа (ЭДА) Oxford Instruments X-Max 20 mm^2 , рентгенофазового анализа (РФА) GBC EMMA. Для измерения их толщины, ЭДА и металлографического анализа готовились попечевые шлифы из токоотводов ПТП. После горячей запрессовки (200°C, 250 бар) на установке Opal 460 они полировались до 13 квалитета по шероховатости поверхности по методике, применяемой для сплавов из Pb.

Для проведения испытаний, исследований и сравнения всех изменений в МЯ СКА обоих типов в заводских условиях методом одностороннего пастирования на полуавтоматической линии наносились положительный и отрицательный электродные материалы, используемые в серийном производстве СКА. Положительный электродный материал состоял из порошка оксида свинца, воды, серной кислоты и органических волокон. Отрицательный электродный материал, кроме указанных компонентов, также содержал технический углерод, барий сернокислый и органический расширитель. Созревание и сушка осуществлялись в промышленных климатических камерах в соответствии с действующими на заводе технологическими режимами, способствующими формированию трехосновного сульфата свинца $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$. Каждая МЯ СКА состояла из положительного электрода (анода) в полиэтиленовом сепараторе и двух серийных отрицательных электродов (катоды). Массы активного материала электродов в обоих модельных ячейках с титановым напылением и без него были равными. Все испытания и измерения 2-вольтовых аккумуляторов производились параллельно на парах МЯ (с серийными анодом и с анодом с ПТП и двумя катодами), как в испытательной заводской лаборатории, так и в Региональ-

ном центре нанотехнологий. Формирование аккумуляторов выполнено ступенчатым зарядным током 1, 3, 5, 4, 3 и 2 А в течение 2, 1, 3, 6, 6 и 2 ч до стабилизации напряжения $U = 2,66$ В. Выполнено 3 цикла 20-часового разряда до программно заданного напряжения $U = 1,75$ В на постоянной нагрузке и восстановление зарядкой до первоначального напряжения. Проведены испытания на высокотоковый разряд (ток холодной прокрутки) после 24-часового охлаждения полностью заряженных МЯ в климатической камере СМ-75/180-74 при температурах -18°C и -30°C , имитирующие запуски автомобильного стартера при низких температурах окружающей среды [22] с разрядом до напряжения $U = 1,0$ В.

В наших условиях были частично выполнены испытания МЯ СКА на устойчивость к коррозии, включающие 13-суточный заряд при постоянном напряжении $U = 2,33$ В в водяной горячей ванне при 60°C и такой же продолжительности их нахождения при разомкнутых контактах СКА. После 20-часовой паузы при $T = 25^{\circ}\text{C}$ выполнены 6-часовой заряд до $U = 2,66$ В и последующая 20-часовая выдержка этого U в таких же условиях. На этом этапе испытания были остановлены с последующим анализом поэлементных и структурных изменений поверхности ТПЭ методами СЭМ и ЭДА. Сравнение внешнего вида электродов МЯ СКА проводилось до и после испытаний высокими токами и КС. Следует отметить, что полный цикл испытаний МЯ СКА в соответствии с требованиями ГОСТ Р 53165-2020 (МКЭ 60095-1:2018) в настоящее время продолжается в испытательной заводской лаборатории.

Результаты и их обсуждение

Общий вид ТПЭ с нанесенным магнетронным покрытием из титана в исходном состоянии представлен его фотографией (рис. 1). На ней отмечены отдельные фрагменты токоотводов, на которых были получены СЭМ-изображения поверхностей, представленные на вставках с I по VI. На вставке I приведено микроэлектронное изображение поверхности магнетронной пленкой из Ti на ПТП, полученное в режиме вторичной эмиссии с увеличением $1,5 \times 10^5$ раз, с размерами нанокластеров в интервале от 50 до 150 нм. Из вставки II с поверхности фрагмента ПТЭ можно видеть, что его морфология характеризуется высокой сплошностью покрытия естественных неровностей, характерной для гравитационного литья ТПП СКА. На вставке III приведено СЭМ-изображение этой же области с твердофазными включениями Sb по данным ЭДА, что отвечает Pb-Sb сплаву ТПЭ. На вставках IV – VI показаны СЭМ-изображения и ЭДА распределения Ti и Pb в поперечном шлифе фрагмента токоотвода. Следует отметить, что MP обеспечивает сплошное заполнение не только неровностей, но и пор.

По вставке V на рисунке 1 были измерены толщины ПТП, покрывающей обе поверхности ТПЭ. Толщина ПТП, определенная по отношению интенсивностей линий Ti и Pb на ЭДА спектре, изменилась от 0,9 мкм на краях электрода до 1,85 мкм в точке, смещённой вправо от геометрического центра на 24 мм (рис. 2). Наблюданное неравномерное распределение толщины ПТП обусловлено режимами распыления мишени с диаметром (100 мм) меньшим размеров решётки (~ 140 мм), а также асимметричным расположением в ТМ-МАГНА положительного электрода из свинцово-сурьмянистого сплава.

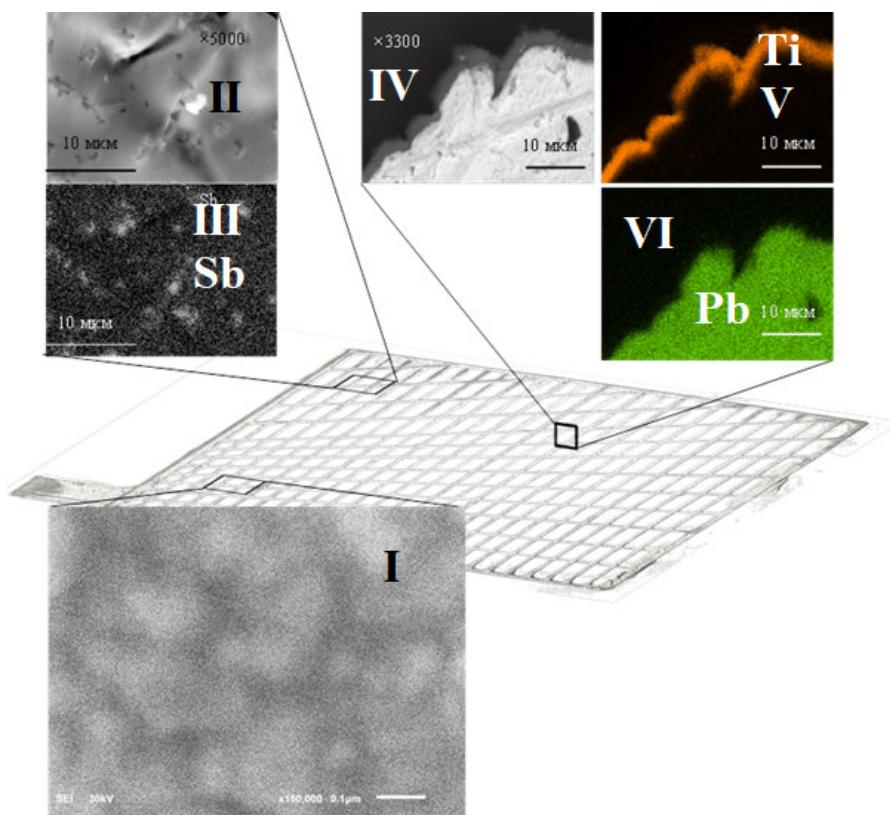


Рис. 1. Токоотвод положительного электрода с магнетронным пленочным титановым покрытием и его СЭМ-изображения: I – титановой магнетронной пленки ($\times 1,5 \cdot 10^5$); II и III – морфология поверхности ($\times 5 \cdot 10^3$) с ЭДА распределением сурьмы; IV – VI – поперечное сечение токоотвода с титановой магнетронной пленкой ($\times 3,3 \cdot 10^3$) и ЭДА распределением титана и свинца

Fig. 1. Current collector of the positive electrode with a magnetron film titanium coating SEM images:
I - titanium magnetron film ($\times 1.5 \cdot 10^5$); II and III - surface morphology ($\times 5 \cdot 10^3$) with EDA distribution of antimony; IV - VI - cross-section of the current collector with a titanium magnetron film ($\times 3.3 \cdot 10^3$) and EDA distribution of titanium and lead

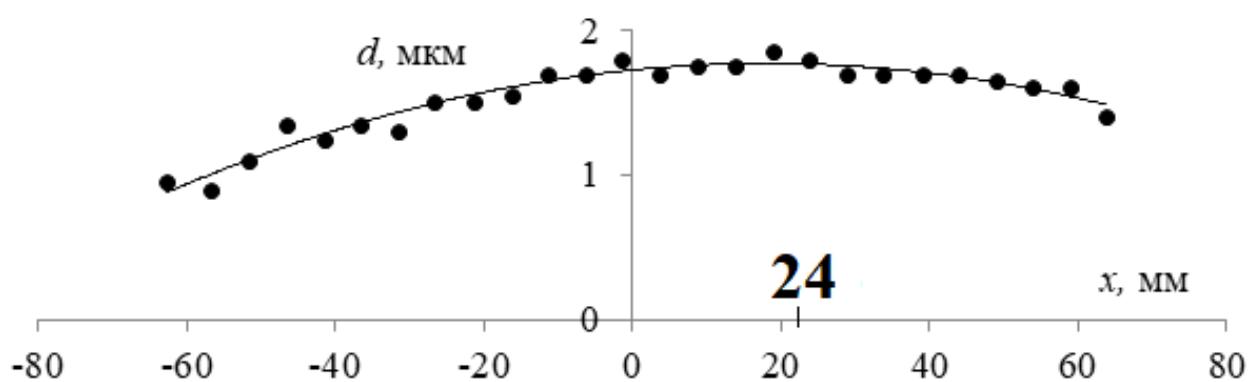


Рис. 2. Измеренные изменения толщины магнетронной пленки из титана на поверхности пленочного титанового покрытия на токоотводе положительного электрода СКА с параболической аппроксимацией

Fig. 2. Measured changes in the thickness of the titanium magnetron film on the surface of the titanium coating on the current collector of the positive electrode of the SKA with parabolic approximation

Значения толщины титанового магнетронного покрытия согласовывались с расчётом максимальной глубины генерации характеристического рентгеновского излучения Pb в рамках скорректированного выражения Канайа – Окаяма [23]

$$R_x = \frac{0.0276 \cdot A \cdot (E_0^{1,67} - E_c^{1,67})}{\rho \cdot Z^{0.889}}, \quad (1)$$

где A и Z – атомные масса и номер Ti; E_0 и E_c – энергии первичного пучка электронов и M -серии Pb, кэВ; ρ – плотность титана, г/см³. При ускоряющем напряжении 30 кВ и энергиях характеристического рентгеновского излучения $K\alpha_1(Ti)$ 4,511 кэВ и $M\alpha_1(Pb)$ 2,345 кэВ максимально возможная толщина ПТП, рассчитанная по (1), равна 5,4 мкм, что почти в 3 раза превышает наибольшее экспериментально измеренное 1,85 мкм (см. рис. 2). Таким рас-

хождением подтверждается применимость моделирования с помощью программного обеспечения «Casino v2.48».

Формирование ПТП на поверхности ТПЭ подтверждено РФА. На дифрактограмме (рис. 3), помимо рефлексов Pb от плоскостей (111), (200), (202), (311) и (222), наблюдался Ti (002), а также его оксидные фазы в виде рутила (110) и анатаза (101). Образование пассивирующих пленок из диоксидов титана на поверхности ТПЭ, с одной стороны, может выступать в качестве дополнительного ингибирующего фактора, однако, с другой стороны, ухудшать электропроводность. Наблюдавшаяся толщина возникающей диэлектрической оксидной пленки на титановом покрытии с микронной толщиной, очевидно, минимальна, что не должно существенно влиять на рост сопротивления ТПЭ.

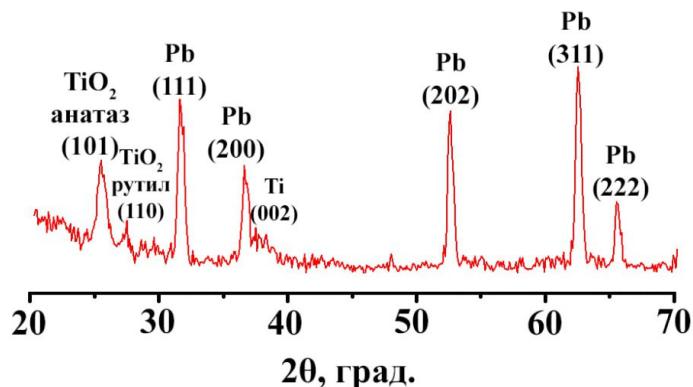


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ на поверхности пленочного титанового покрытия на токоотводе положительного электрода СКА

Fig. 3. X-ray phase analysis of the surface of the titanium coating on the current collector of the positive electrode of a lead-acid battery

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик вторичных источников электрической энергии является электрическая ёмкость, характеризующая максимальный объём электрической энергии, передаваемый устройством потребителю при контролируемом разряде постоянным током до установленного нижнего предела напряжения. Определение величины указанной ёмкости проводится в строгом соответствии с требованиями ГОСТ Р

53165-2020 (МКЭ 60095-1:2018), согласно которому осуществляется предварительный заряд МЯ до заданного значения напряжения 2,66 В перед проведением измерений. Значение номинальной ёмкости испытуемых элементов рассчитывалось по результатам 20-часового разряда до напряжения 1,75 В, которое составило 15,5 А·ч в МЯ СКА с серийными (обозначим его «1») и ТОЭ и 15,2 А·ч – для анало-

гичных образцов отрицательных электротов и с ПТП, нанесенном на ТПЭ (обозначим «2»). Высотоковые испытания, имитирующие холодную прокрутку автомобильного двигателя стартером, МЯ СКА «1» и «2» при низких температурах -18°C

и -30°C [24] согласно ГОСТ Р 53165-2020 (МКЭ 60095-1:2018) проводились в два этапа разрядами длительностью 10 с при токе 70 А и через стабилизированную нагрузку до напряжения 1 В.

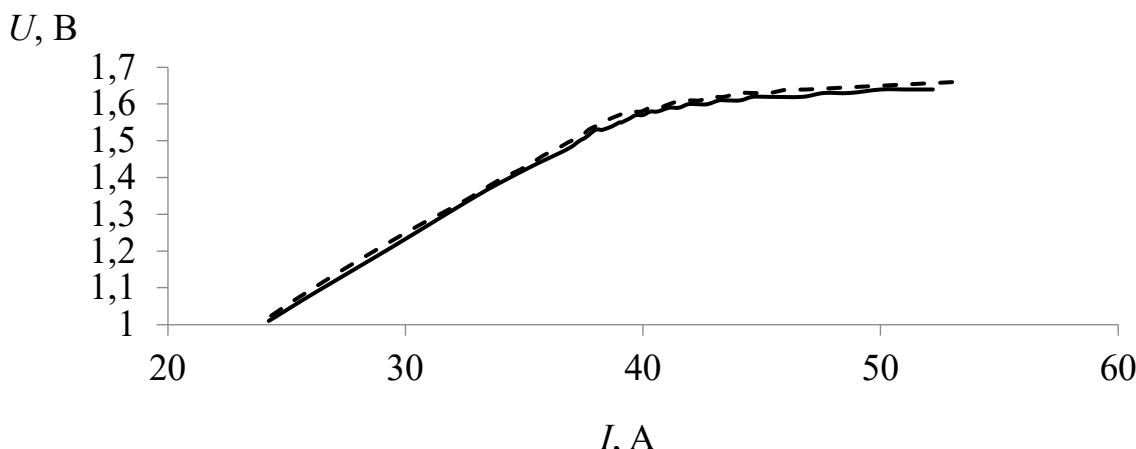


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики разряда стабилизированной нагрузкой ячеек СКА без напыления (сплошная) и с напылением (штриховая)

Fig. 4. Volt-ampere characteristics of discharge with a load of LAB cells without (solid) and with sputtering (dashed)

Полученные вольт-амперные характеристики разряда стабилизированной нагрузкой МЯ СКА без (рис. 4, сплошная) и с напылением (рис. 4, штриховая) имели два участка. Первый продолжался примерно 300 с и сопровождался постепенным уменьшением U от начального значения 1,64 В до конечного 1,44 В для МЯ «1» и от 1,66 В до 1,43 В – для МЯ «2». Параллельно измерялась динамика снижения силы тока (I) при разряде обоих МЯ на стабилизированной нагрузке. Наблюдалось уменьшение амплитуды I в диапазоне от исходных значений 52,2 А и 53,0 А до конечных 24,25 А и 24,07 А соответственно. На этом этапе испытаний емкость МЯ СКА составила в «1» – 4,0 А·ч, а в «2» – 3,9 А·ч. Следует отметить, что аналогичные результаты на этом же этапе, полученные в испытательной заводской лаборатории в соответствии с применяемыми

техническими условиями, по величине емкости оказались следующими: «1» – 3,7 А·ч, а в «2» – 4,1 А·ч.

После завершения электрических испытаний проводился визуальный осмотр поверхностей рабочих пластин МЯ СКА «1» и «2», внешний вид которых приведен на рисунке 5.

Поверхностные слои серийных ТПЭ «1» оказались интенсивно окисленными, содержали слои PbO_2 с характерным коричневатым оттенком (рис. 5, а). Напротив, образцы «2» с ПТП сохранили ярко выраженный металлический блеск и гладкую структуру, т. е. на нем отсутствовали признаки электрохимического разрушения металла под действием кислорода, серной кислоты и окислительного потенциала при комнатной температуре (рис. 5, б).

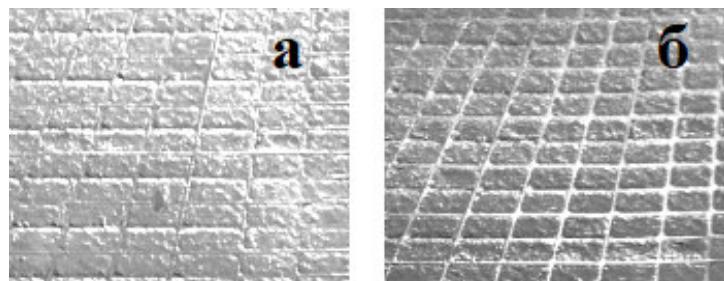


Рис. 5. Внешний вид токоотводов положительных электродов макетной ячейки свинцово-кислотного аккумулятора после высокотокового разряда: а – «1»; б – «2»

Fig. 5. External view of the positive electrode leads of a prototype lead-acid battery cell after a high-current discharge: a – “1”; b – “2”

После проведения испытаний на устойчивость к коррозии ТПЭ очищались от активного материала. Токоотводные жилки ТПЭ с титановым покрытием ПТП (рис. 6, а и б) сохранили свой первоначальный поперечный размер вплоть до 1,3 мм и целостность по сравнению с серийными ТПЭ (рис. 6, в и г), на которых

отмечено их утонение в среднем на 20% и возникли разрывы. Развитость поверхности у обоих типов ТПЭ обеспечивала удержание активной массы. Однако ТПЭ с ПТП характеризовался явно более высокой коррозионной стойкостью после частичных испытаний в критических условиях работы СКА.

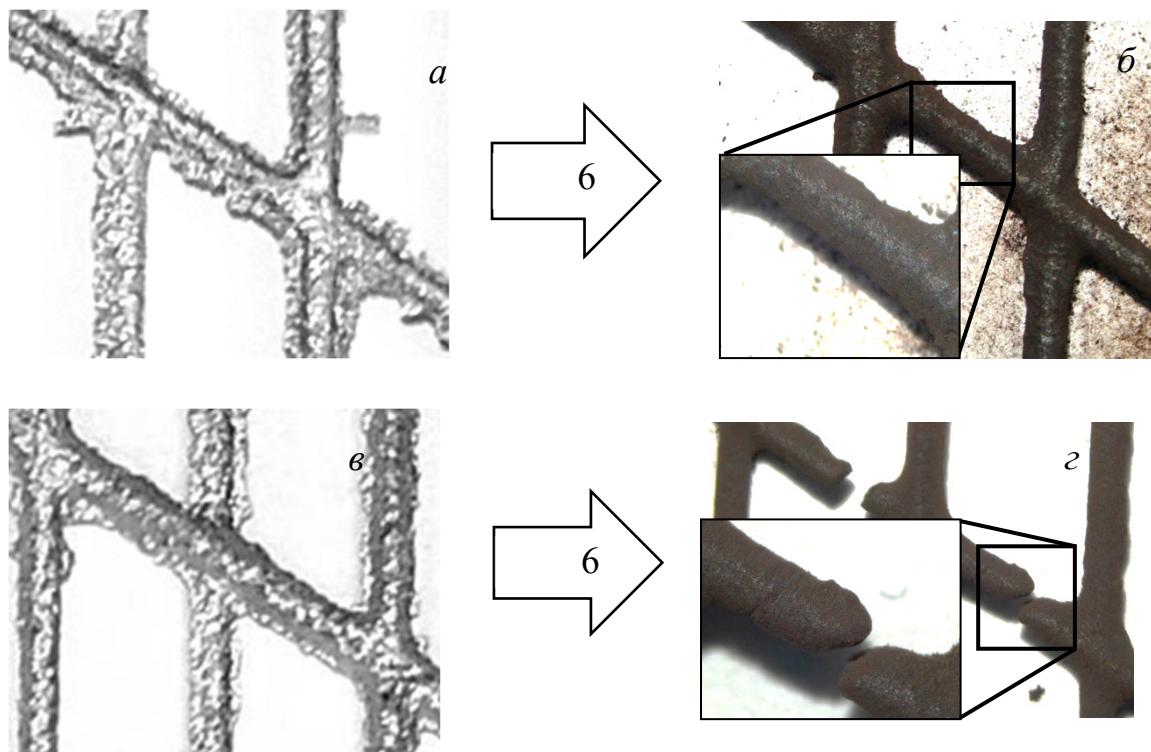


Рис. 6. Внешний вид токоотводов положительных электродов с пленочным титановым покрытием и без него в исходном состоянии (а) и (в) и после 26-суточного нагрева при 60°C (б) и (г)

Fig. 6. External view of positive electrode current leads with and without a titanium coating in the initial position (a) and (c) and after 26 days of heating at 60°C (b) and (d)

Продолжающиеся испытания в заводских условиях после этапа холодной прокрутки при -30°C по величине емкости составили для: «1» – 2,1 А·ч, а в «2» – 2,6 А·ч. Это прямо указывает на повышение на 25% уровня сохранения емкости 2-вольтовой МЯ из ТПЭ с ПТП «2» по сравнению с «1».

Выводы

Токоотвод положительного электрода на основе Pb-Sb сплава с пленочным титановым покрытием сохранил исходную форму и целостность, не изменил толщину, что свидетельствует о достигнутом повышении его коррозионной стойкости и сохранении положительного активного материала. При испытаниях 2-вольтовой модельной ячейки свинцово-кислотного

аккумулятора в составе токоотвода положительного электрода с пленочным титановым покрытием и двумя серийными токоотводами отрицательных электродов при разрядах током 0,75 А до 1,75 В и высоким 50 А до 1,00 В наблюдалось совпадение вольт-амперных характеристик с полностью серийными электродами. Поверхности серийного токоотвода положительного электрода при долгосрочном испытании в водяной ванне при температуре 60°C и постоянном высоком потенциале подверглись интенсивной коррозии вплоть до разрушения ее отдельных элементов, со снижением на 25% электроемкости по сравнению с токоотводом положительного электрода с пленочным титановым покрытием, где морфология их поверхности не изменилась.

Список литературы

1. Oxygen-functionalized defect engineering of carbon additives enable lead-carbon batteries with high cycling stability / J. Yin, W. Zhang, G. Sun, S. Xiao, H. Lin // Journal of Energy Storage. 2021. Vol. 43. P. 103205. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103205>.
2. Hierarchical porous carbon@PbO_{1-x} composite for high-performance lead-carbon battery towards renewable energy storage / J. Yin, N. Lin, Z.Q. Lin, Y. Wang, C.L. Chen, J. Shi [et al.] // Energy. 2020. Vol. 193. P. 116675. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116675>.
3. Towards renewable energy storage: understanding the roles of rice husk-based hierarchical porous carbon in the negative electrode of lead-carbon battery / J. Yin, N. Lin, Z.Q. Lin, Y. Wang, J. Shi, J.P. Bao [et al.] // Journal of Energy Storage. 2019. Vol. 24. P.100756. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100756>.
4. Lopes P.P., Stamenkovic V.R. Past, present, and future of lead-acid batteries // Science. 2020. Vol. 369, no. 6506. P. 923–924. <https://doi.org/10.1126/science.abd3352>.
5. Pavlov D. Lead-acid batteries: science and technology. Elsevier, 2011. 656 p.
6. Lead-acid battery use in the development of renewable energy systems in China / Y. Chang, X. Mao, Y. Zhao, S. Feng, H. Chen, D. Finlow // Journal of Power Sources. 2009. Vol. 191, no. 1. P. 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.030>.
7. Divya K.C., Østergaard J. Battery energy storage technology for power systems—an overview // Electric Power Systems Research. 2009. Vol. 79, no. 4. P. 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.epsr.2008.09.017>.
8. Study of PCL mechanism: Influence of grid/PAM state on PCL / M. Shiomi, Y. Okada, Y. Tsuboi, S. Osumi, M. Tsubota // Journal of Power Sources. 2003. Vol. 113, no. 2. P. 271–276. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00522-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00522-0).
9. The application of rice husk-based porous carbon in positive electrodes of lead acid batteries / J. Shi, N. Lin, Y. Wang, D. Liu, H. Lin // Journal of Energy Storage. 2020. Vol. 30. P. 101392. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101392>.

10. Dimitrov M.K., Pavlov D. Location of the phenomena of premature capacity loss during cycling of lead/acid batteries with lead grids // Journal of Power Sources. 1993. Vol. 46, no. 2–3. P. 203–210. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)90018-V](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)90018-V).
11. Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries: effect of composition, metallographic state and voltage conditions / E. Rocca, G. Bourguignon, J. Steinmetz // Journal of Power Sources. 2006. Vol. 161, no. 1. P. 666–675. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.140>.
12. Lead/acid battery technology / J.E. Manders, L.T. Lam, K. Peters, R.D. Prengaman, E.M. Valeriote // Journal of Power Sources. 1996. Vol. 59, no. 1–2. P. 199–207. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(96\)02323-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(96)02323-3).
13. Electrochemical characteristics of Pb–Sb alloys in sulfuric acid solutions / T. Hirasawa, K. Sasaki, M. Taguchi, H. Kaneko // Journal of Power Sources. 2000. Vol. 85, no 1. P. 44–48. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00380-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00380-8).
14. Julian E., Albert L., Caillerie J.L. New lead alloys for high-performance lead–acid batteries // Journal of Power Sources. 2003. Vol. 116, no. 1–2. P. 185–192. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00705-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00705-X).
15. Effect of carbon foams as negative current collectors on partial-state-of-charge performance of lead acid batteries / Y. Chen, B.Z. Chen, L.W. Ma, Y. Yuan // Electrochemistry Communications. 2008. Vol. 10, no. 7. P. 1064–1066. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.009>.
16. Influence of pitch-based carbon foam current collectors on the electrochemical properties of lead acid battery negative electrodes / Y. Chen, B.Z. Chen, L.W. Ma, Y. Yuan // Journal of Applied Electrochemistry. 2008. Vol. 38, no. 10. P. 1409–1413. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9580-9>.
17. Kirchev A., Kircheva N., Perrin M. Carbon honeycomb grids for advanced lead-acid batteries. Part I: proof of concept // Journal of Power Sources. 2011. Vol. 196, no. 20. P. 8773–8788. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.021>.
18. Czerwiński A., Obrebowski S., Rogulski Z. New high-energy lead-acid battery with reticulated vitreous carbon as a carrier and current collector // Journal of Power Sources. 2012. Vol. 198. P. 378–382. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.081>.
19. Hariprakash B., Gaffoor S.A. Lead-acid cells with lightweight, corrosion-protected, flexible-graphite grids // Journal of Power Sources. 2007. Vol. 173, no. 1. P. 565–569. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.056>.
20. Lang X., Wang D., Zhu J. Modified titanium foil's surface by high temperature carbon sintering method as the substrate for bipolar lead-acid battery // Journal of Power Sources. 2014. Vol. 272. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.072>.
21. Development of titanium-based positive grids for lead acid batteries with enhanced lightweight, corrosion resistance and lifetime / D. Liu, N. Lin, W. Zhang, Y. Wang, Q. You, Z. Liu [et al.] // Journal of Energy Storage. 2023. Vol. 73. P. 108880. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108880>.
22. Comparing the cold-cranking performance of lead-acid and lithium iron phosphate batteries at temperatures below 0°C / S. Bauknecht, F. Watzold, A. Schlosser, J. Kowal // Batteries. 2023. Vol. 9, no. 3. P. 176. <https://doi.org/10.3390/batteries9030176>.
23. Septiyanto R.F., Affifah I. Monte Carlo simulation on TiO₂: water thickness determination and electron scattering study on wet material // Gravity: Jurnal Ilmiah Penelitian dan Pembelajaran Fisika. 2021. Vol. 7, no. 2. P. 78–84. <http://dx.doi.org/10.30870/gravity.v7i2.11592>.
24. Кузьменко А.П., Родионов В.В., Колпаков А.И. Изучение распределения толщины титанового магнетронного покрытия на свинцовой сетке // Fundamental and applied approaches to solving scientific problems: сборник научных статей по материалам XVIII Международной научно-практической конференции. Ч. 1. Уфа: Вестник науки, 2025. С. 7–11.

References

1. Yin J., Zhang W., Sun G., Xiao S., Lin H. Oxygen-functionalized defect engineering of carbon additives enable lead-carbon batteries with high cycling stability. *Journal of Energy Storage*. 2021;43:103205. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103205>.
2. Yin J., Lin N., Lin Z.Q., Wang Y., Chen C.L., Shi J., et al. Hierarchical porous carbon@PbO_{1-x} composite for high-performance lead-carbon battery towards renewable energy storage. *Energy*. 2020;193:116675. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116675>.
3. Yin J., Lin N., Lin Z.Q., Wang Y., Shi J., Bao J.P., et al. Towards renewable energy storage: understanding the roles of rice husk-based hierarchical porous carbon in the negative electrode of lead-carbon battery. *Journal of Energy Storage*. 2019;24:100756. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100756>.
4. Lopes P.P., Stamenkovic V.R. Past, present, and future of lead-acid batteries. *Science*. 2020;369(6506):923-924. <https://doi.org/10.1126/science.abd3352>.
5. Pavlov D. Lead-acid batteries: science and technology. Elsevier, 2011. 656 p.
6. Chang Y., Mao X., Zhao Y., Feng S., Chen H., Finlow D. Lead-acid battery use in the development of renewable energy systems in China. *Journal of Power Sources*. 2009;191(1):176-183. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.030>.
7. Divya K.C., Østergaard J. Battery energy storage technology for power systems—an overview. *Electric Power Systems Research*. 2009;79(4):511-520. <https://doi.org/10.1016/j.epsr.2008.09.017>.
8. Shiomi M., Okada Y., Tsuboi Y., Osumi S., Tsubota M. Study of PCL mechanism: Influence of grid/PAM state on PCL. *Journal of Power Sources*. 2003;113(2):271-276. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00522-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00522-0).
9. Shi J., Lin N., Wang Y., Liu D., Lin H. The application of rice husk-based porous carbon in positive electrodes of lead acid batteries. *Journal of Energy Storage*. 2020;30:101392. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101392>.
10. Dimitrov M.K., Pavlov D. Location of the phenomena of premature capacity loss during cycling of lead/acid batteries with lead grids. *Journal of Power Sources*. 1993;46(2-3):203-210. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)90018-V](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)90018-V).
11. Rocca E., Bourguignon G., Steinmetz J. Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries: effect of composition, metallographic state and voltage conditions. *Journal of Power Sources*. 2006;161(1):666-675. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.140>.
12. Manders J.E., Lam L.T., Peters K., Prengaman R.D., Valeriote E.M. Lead/acid battery technology. *Journal of Power Sources*. 1996;59(1-2):199-207. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(96\)02323-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(96)02323-3).
13. Hirasawa T., Sasaki K., Taguchi M., Kaneko H. Electrochemical characteristics of Pb-Sb alloys in sulfuric acid solutions. *Journal of Power Sources*. 2000;85(1):44-48. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00380-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00380-8).
14. Jullian E., Albert L., Caillerie J.L. New lead alloys for high-performance lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*. 2003;116(1-2):185-192. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00705-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00705-X).
15. Chen Y., Chen B.Z., Ma L.W., Yuan Y. Effect of carbon foams as negative current collectors on partial-state-of-charge performance of lead acid batteries. *Electrochemistry Communications*. 2008;10(7):1064-1066. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.009>.
16. Chen Y., Chen B.Z., Ma L.W., Yuan Y. Influence of pitch-based carbon foam current collectors on the electrochemical properties of lead acid battery negative electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008;38(10):1409-1413. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9580-9>.

17. Kirchev A., Kircheva N., Perrin M. Carbon honeycomb grids for advanced lead-acid batteries. Part I: proof of concept. *Journal of Power Sources*. 2011;196(20):8773-8788. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.021>.
18. Czerwiński A., Obrebski S., Rogulski Z. New high-energy lead-acid battery with reticulated vitreous Carbon as a carrier and current collector. *Journal of Power Sources*. 2012;198:378-382. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.081>.
19. Hariprakash B., Gaffoor S.A. Lead-acid cells with lightweight, corrosion-protected, flexible-graphite grids. *Journal of Power Sources*. 2007;173(1):565-569. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.056>.
20. Lang X., Wang D., Zhu J. Modified titanium foil's surface by high temperature Carbon sintering method as the substrate for bipolar lead-acid battery. *Journal of Power Sources*. 2014;272:176-182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.072>.
21. Liu D., Lin N., Zhang W., Wang Y., You Q., Liu Z., et al. Development of Titanium-based positive grids for lead acid batteries with enhanced lightweight, corrosion resistance and lifetime. *Journal of Energy Storage*. 2023;73:108880. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108880>.
22. Bauknecht S., Watzold F., Schlosser A., Kowal J. Comparing the cold-cranking performance of lead-acid and Lithium iron phosphate batteries at temperatures below 0°C. *Batteries*. 2023;9(3):176. <https://doi.org/10.3390/batteries9030176>.
23. Septiyanto R.F., Affifah I. Monte Carlo simulation on TiO₂: water thickness determination and electron scattering study on wet material. *Gravity: Jurnal Ilmiah Penelitian dan Pembelajaran Fisika*. 2021;7(2):78-84. <http://dx.doi.org/10.30870/gravity.v7i2.11592>.
24. Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Kolpakov A.I. Study of the thickness distribution of Titanium magnetron coating on a lead grid. In: *Fundamental and applied approaches to solving scientific problems: sbornik nauchnykh statei po materialam XVIII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii = Fundamental and applied approaches to solving scientific problems: collection of scientific articles based on the materials of the XVIII International scientific and practical conference*. Pt. 1. Ufa: Vestnik nauki; 2025. P. 7-11. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the Authors

Кузьменко Александр Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: apk3527@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7089-0692

Aleksander P. Kuzmenko, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: apk3527@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7089-0692

Родионов Владимир Викторович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Vladimir V. Rodionov, Candidate of Science (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Колпаков Артём Игоревич, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru, ORCID: 0009-0004-8571-8544

Artem I. Kolpakov, Postgraduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru, ORCID: 0009-0004-8571-8544

Гречушников Евгений Александрович, главный инженер, Курский аккумуляторный завод, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: g321kstu@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8603-6482,

Evgeny A. Grechushnikov, Chief Engineer, Kursk Battery Plant, Kursk, Russian Federation, e-mail: g321kstu@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8603-6482

Пугачевский Максим Александрович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

Maksim A. Pugachevskii, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

Кочура Алексей Вячеславович, кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: akochura@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7941-8404

Aleksey V. Kochura, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Deputy Director of the Regional Center for Nanotechnology, Kursk, Russian Federation, e-mail: akochura@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7941-8404