

Pb 기판/활물질 계면의 부식층형성에 미치는 합금원소영향

오세웅^a, 최한철^{b*}

^a세방전지기술연구소, ^b조선대학교 치과대학

Effects of Alloying Elements on the Corrosion Layer Formation of Pb-Grid/Active Materials Interface

Se-Woong Oh^a, Han-Cheol Choe^{b*}

^aInstitute of Battery Technology, Sebang Global Battery Co., Ltd., Gwangju, 502-250, Korea

^bDepartment of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials, College of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received August 30, 2007 ; accepted October 17, 2007)

Abstract

Effects of alloying elements on the corrosion layer formation of Pb-grid/active materials interface has been researched for improvement of corrosion resistance of Pb-Ca alloy. For this research, various amounts of alloying elements such as Sn, Ag and Ba were added to the Pb-Ca alloys and investigated their corrosion behaviors. Batteries fabricated by using these alloys as cathode grids were subjected to life cycle test. Overcharge life cycle test was carried out at 75°C, 4.5 A, for 110 hrs. with KS standard (KSC 8504). And then, after keeping the battery with open circuit state for 48 hr, discharge was carried out at 300 A for 30 sec. Corrosion morphology and interface between Pb-grid and active materials were investigated by using ICP, SEM, WDX, and LPM. Corrosion layer of Pb-Ca alloy got thicker with increasing Ca content. For Pb-Ca-Sn alloy, thickness of corrosion layer decreased as Sn and Ag content increased gradually. In case of Pb-Ca-Sn-Ba alloy, thickness of corrosion layer decreased up to 0.02 wt% Ba addition, whereas, it was not changed in case of above 0.02 wt% Ba addition.

Keywords : Lead-Calcium, Lead/acid batteries, Grid alloys, Life cycle, Corrosion layer

1. 서 론

전극기판에 Pb-Ca 합금을 사용하는 밀폐형 연축전지의 경우 양극기판의 부식이 전지의 수명의 주요인으로 되고 있다. 특히 자동차의 SLI용과 같은 고온, 중부하 및 고율방전이 요구되는 밀폐형 연축전지는 전도체 및 활성물질(active material)의 지지 역할을 하는 기판이 부식됨에 따르는 수명종료 현상이 큰 문제로 되어 이를 개선하기 위한 연구¹⁻³⁾가 활발히 진행되고 있다. 이러한 문제점은 연축전지의 양극판을 구성하는 기판합금의 특성, 기판과 활성물질 계면에 생성되는 부식층 및 활성물질 등에

의해 주로 영향을 받는데, 기판에 첨가되는 합금원소는 기판의 조직, 강도 및 내식성을 변화시켜 기판부식에 중대한 영향을 미치고 전지를 충방전하는 동안 양극 기판의 전위(potential)가 열역학적으로 불안정하기 때문에 부식층이 형성되며 충방전 시 기판의 조성에 따라 전기저항에 영향을 미치므로 전지의 수명에 가장 큰 영향을 주는 인자로 작용한다. 또한 양극 활성물질인 PbO₂는 방전하는 동안 PbSO₄로 바뀌고, 이 PbSO₄는 활성물질의 주된 구성요소인 PbO₂의 구조(structure)를 변형시켰다가 충전 시 대부분 다시 PbO₂로 회복된다. 그러나 이 과정이 항상 가역적이 아니기 때문에 PbO₂ 활성물질의 구조는 점차 파괴되고 결국 조기 용량감소 현상⁴⁾으로 나타나게 된다.

*Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

본 연구에서는 자동차 SLI용 밀폐형 MF 연축전지 기판의 내식성을 향상시키기 위하여 MF 전지의 기판합금으로 가장 많이 사용되고 있는 Pb-Ca 합금을 대상으로 여기에 Sn, Ag 및 Ba을 여러 가지 비율로 첨가시킨 각 기판합금을 사용하여 극판 및 전지를 제조하여 첫 충전(initial charge), 과충전수명 시험을 실시한 후 기판과 활성물질 사이의 계면에 나타나는 부식층을 관찰하여 비교 분석을 하였으며, 이상의 연구 결과로 Pb-Ca 합금 기판과 활성물질 사이의 전기화학적 거동에서 Sn, Ag 및 Ba 등의 첨가에 따른 영향을 검토하여 자동차 SLI용 연축전지의 성능향상에 미치는 합금원소의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 Pb에 Ca, Ca-Sn, Ca-Sn-Ag 및 Ca-Sn-Ba를 합금원소로 첨가하여 500°C에서 용해한 다음 10 mm의 두께로 주조한 Pb 합금을 0.9 mm로 압연하여 공랭하였으며, ICP를 사용하여 조사한 시편의 화학성분은 표 1과 같다. 이 시편을 사용하여 조립한 시험용 축전지에 1차로 25°C때의 비중이 1.150인 H₂SO₄를 주입하여 충전시키고 충전이 완료된 후에는 이 액을 버리고 2차로 25°C때의 비중이 1.290인 H₂SO₄를 주입하여 자동차용 전지에 적합한 25°C때의 비중이 1.280인 H₂SO₄로 조정한 후 순간적인 고울방전을 실시하여 전지의 충전상태, 단락 등의 조립불량을 조사함으로써 시험 제품의 신뢰성을 확보하는 첫 충전을 실시하였다. 완성된 전지는 과충전수명 시험(overcharge

Table 1. Chemical composition of samples

Samples	Content of alloy (wt.%)				
	Pb	Ca	Sn	Ag	Ba
C3	bal.	0.03	-	-	-
C6	bal.	0.06	-	-	-
C9	bal.	0.09	-	-	-
C9S6	bal.	0.09	0.6	-	-
C9S12	bal.	0.09	1.2	-	-
C9S18	bal.	0.09	1.8	-	-
C9S6A2	bal.	0.09	0.6	0.02	-
C9S6A4	bal.	0.09	0.6	0.04	-
C9S6A6	bal.	0.09	0.6	0.06	-
C9S18B1	bal.	0.09	1.8	-	0.01
C9S18B2	bal.	0.09	1.8	-	0.02
C9S18B3	bal.	0.09	1.8	-	0.03
C9S18B4	bal.	0.09	1.8	-	0.04

life cycle test)을 KS 규격(KSC 8504)에 따라 75°C에서 4.5 A로 110시간 충전한 다음 개회로(open circuit) 상태에서 48시간 방지하고 이를 300 A로 30초간 방전하는 것을 1 cycle로 하는 과정으로 진행하였다. 시료의 화학성분은 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(ICP)로 분석하였으며, 기판과 활물질 사이의 계면 및 극판 표면의 부식상태를 SEM, WDX, LPM을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 첫충전 후 부식계면의 특성 확인

3.1.1 Pb-Ca 합금의 부식 계면

사진 1은 Ca 함량을 달리한 Pb-Ca 합금으로 제작한 극판을 조립하여 첫 충전한 후 기판과 활물질

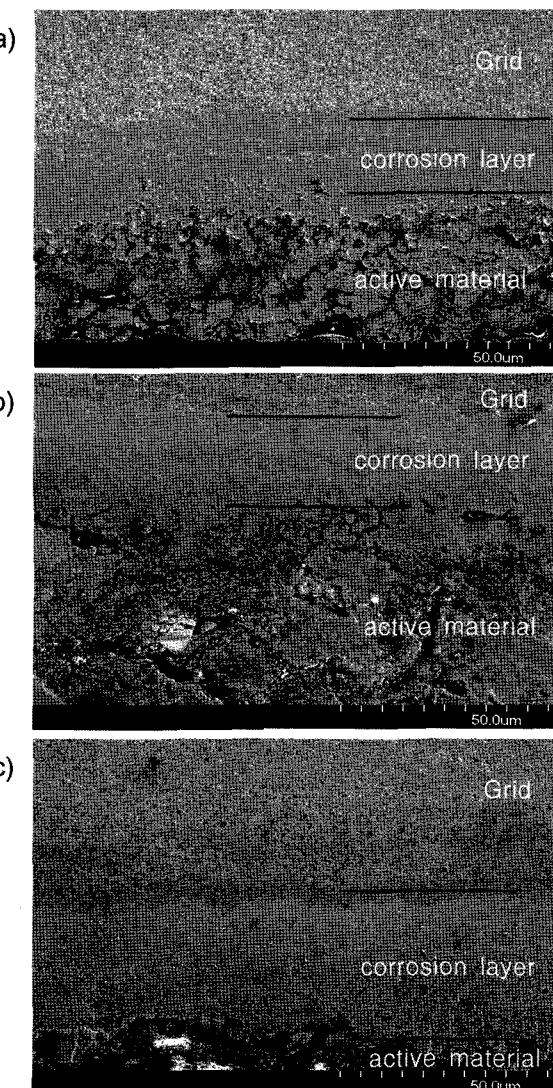


Photo 1. Corrosion layers formed at the interface of the Pb-Ca alloy grids and active material after the first charge: (a) Pb-0.03Ca, (b) Pb-0.06Ca, (c) Pb-0.09Ca.

사이의 부식계면을 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다. 여기에서 Ca 함량이 0.03에서 0.06 및 0.09 wt.%로 증가할수록 부식계면의 평균두께가 17.2에서 20.5 그리고 36.7 μm 로 점차적으로 두꺼워지고 있다. 즉 Ca 함량이 증가하면 부식층이 두꺼워짐을 알 수 있는데 이는 Ca 함량이 증가하면 결정립이 미세화하여 기계적 성질은 향상되지만 내식성은 저하하기 때문이다. 즉 Pb에 Ca을 첨가한 Pb-Ca 합금에서 Pb_3Ca 는 일련의 cellular 석출반응에 의해 고용체로부터 급속히 석출되고 시효경화되어⁵⁾ 부식층의 두께를 증가시키기 때문일 것으로 생각된다.

3.1.2 Pb-Ca-Sn 합금의 부식 계면

사진 2는 Pb-Ca 합금에 Sn을 첨가하여 제조한 기판과 활성물질 사이의 반응층을 나타낸 것이다. 여

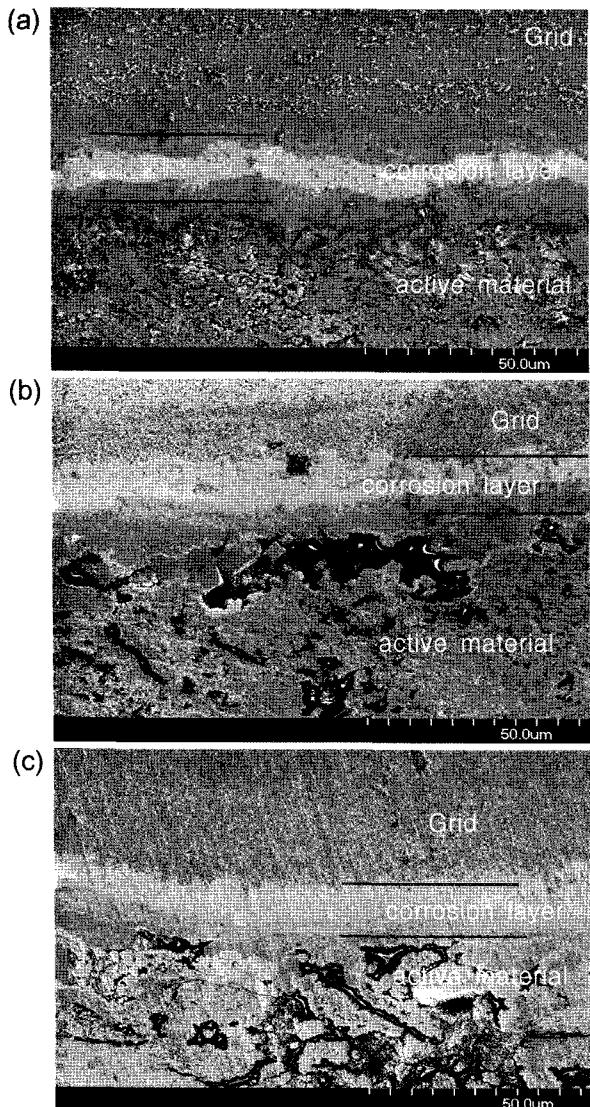


Photo 2. Corrosion layers formed at the interface of the Pb-Ca-Sn alloy grids and active material after the first charge: (a) Pb-0.09Ca-0.6Sn, (b) Pb-0.09Ca-1.2Sn, (c) Pb-0.09Ca-1.8Sn.

기에서 보면 Sn이 0.6에서 1.2 및 1.8 wt.%로 증가 할수록 부식계면의 평균두께는 16.1로부터 13.3 및 11.4 μm 로 점진적으로 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이는 Sn이 PbO가 $\text{PbOn}(1 < n < 2)$ 으로의 산화과정을 용이하게 하고 부식층에서 $2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}$, $2\text{PbO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Pb}(\text{OH})_2$, $2\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Pb}$ 의 반응에 의해 부도체인 PbO 층을 전도성이 좋은 Pb와 SnO_2 로 변화시켜 부식층의 두께가 Sn의 증가에 따라 감소한다고 보고한 T. Togachev⁶⁾의 연구 결과와 잘 일치한다.

3.1.3 Pb-Ca-Sn-Ag 합금의 부식 계면

사진 3은 Pb-Ca-Sn 합금에 Ag를 첨가하여 제조한 기판과 활성물질 사이의 반응층을 나타낸 것이다.

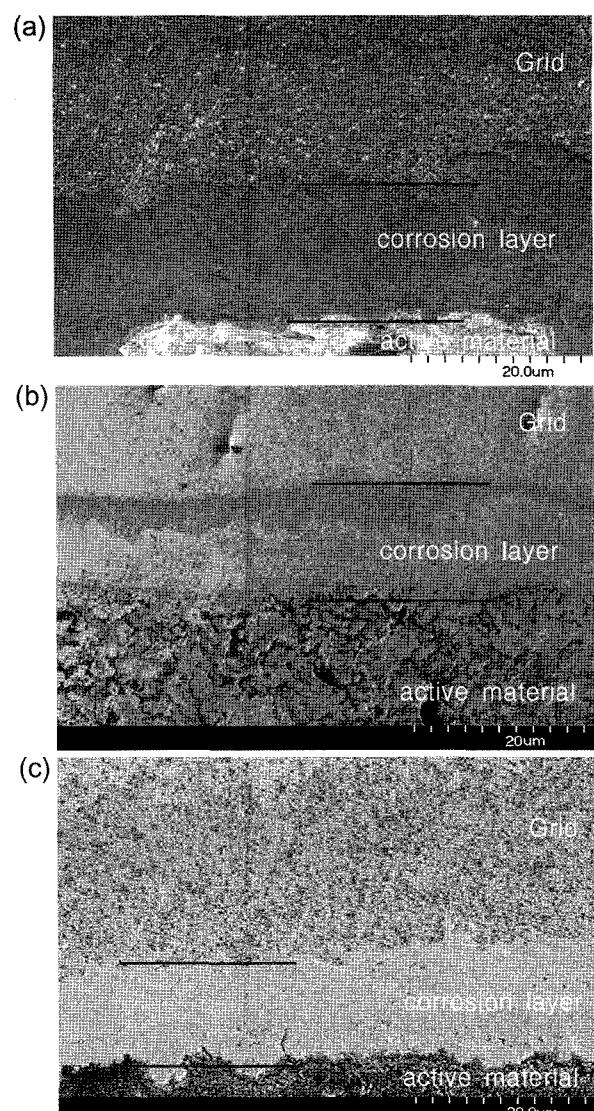


Photo 3. Corrosion layers formed at the interface of the Pb-Ca-Sn-Ag alloy grids and active material after the first charge: (a) Pb-0.09Ca-0.6Sn-0.02Ag, (b) Pb-0.09Ca-0.6Sn-0.04Ag, (c) Pb-0.09Ca-0.6Sn-0.06Ag.

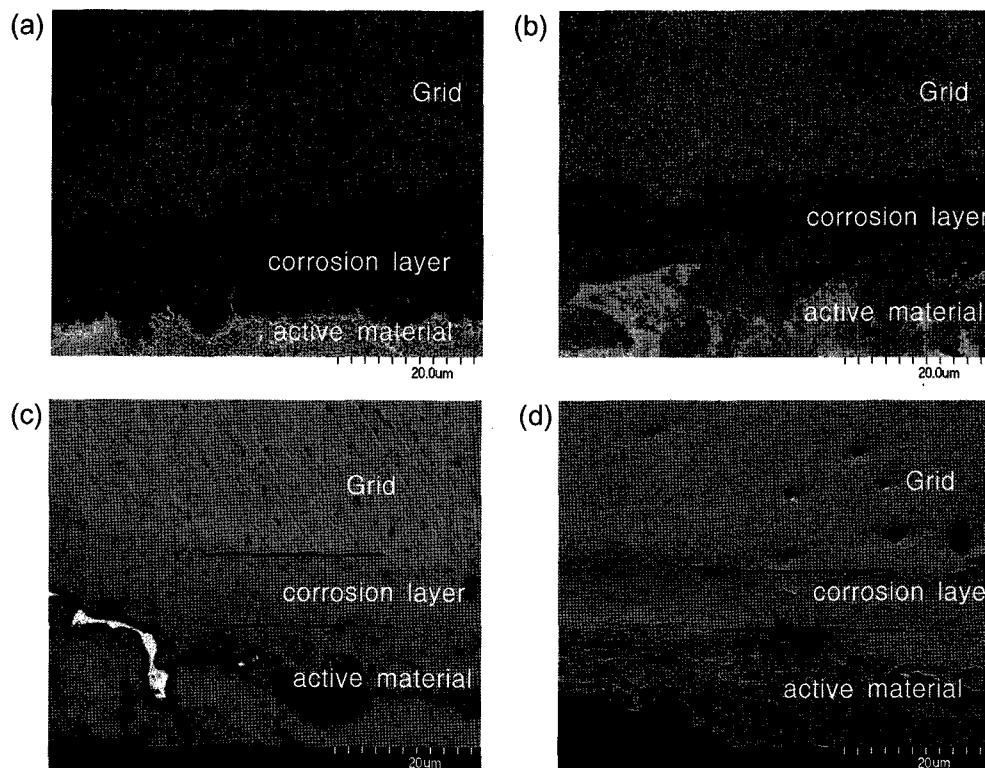


Photo 4. Corrosion layers formed at the interface of the Pb-Ca-Sn-Ba alloy grids and active material after the first charge: (a) Pb-0.09Ca-1.8Sn-0.01Ba, (b) Pb-0.09Ca-1.8Sn-0.02Ba, (c) Pb-0.09Ca-1.8Sn-0.03Ba, (d) Pb-0.09Ca-1.8Sn-0.04Ba.

다. 여기서 보면 Ag 함량이 0.02, 0.04 및 0.06wt.%로 증가할수록 기판과 활성물질 사이에 형성된 부식계면의 두께는 15.3에서 14.2 그리고 13.5 μm 로 감소된다. 이는 Ag가 합금원소로 첨가되면 기판과 활성물질간의 부식층을 감소시켜 전도성을 향상⁷⁾시키는 것으로 판단된다.

3.1.4 Pb-Ca-Sn-Ba 합금의 부식 계면

사진 4는 Pb-Ca-Sn 합금에 Ba을 첨가하여 제조한 극판을 첫 충전한 후에 부식계면을 촬영한 것이다. 이 또한 Sn이나 Ag의 경우와 마찬가지로 Ba 함량이 증가할수록 부식생성물 층의 두께가 감소하였지만 Ba의 함량이 0.02 wt.% 이상일 때는 큰 차이를 보이지 않는다.

표 2는 각 합금별 부식층 두께를 각각 3번씩 촬영한 SEM 사진으로부터 측정한 평균값이다. 여기에서 보면 Ca가 0.03에서 0.09 wt.%로 증가함에 따라 부식 반응층의 두께가 가장 현저하게 증가하였으며 Pb-0.09Ca에 Sn을 0.6부터 1.8%까지 첨가하였을 때 가장 효과적으로 부식 반응층의 두께가 감소함을 알 수 있다. Ag의 첨가에 의하여도 부식 반응층의 두께 감소가 관찰되었으나 Ba의 첨가에 의한 부식 반응층의 두께변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

Table 2. Thickness of corrosion layer formed at grid and active material after the first charge

Grid Alloys	Thickness of corrosion layer			Average
	1	2	3	
C3	17.23	17.00	17.46	17.23
C6	20.04	20.45	21.10	20.53
C9	38.25	37.17	34.59	36.67
C9S6	16.71	16.30	15.29	16.10
C9S12	13.33	13.27	13.39	13.33
C9S18	11.47	11.18	11.44	11.36
C9S6A2	15.30	15.70	15.00	15.33
C9S6A4	14.25	14.07	14.31	14.21
C9S6A6	13.27	14.11	13.20	13.52
C9S18B1	11.25	11.34	11.46	11.35
C9S18B2	11.13	11.22	11.46	11.27
C9S18B3	11.24	11.30	11.27	11.27
C9S18B4	11.12	11.42	11.16	11.23

3.1.5 첫 충전 후 합금별 WDX 결과

사진 5는 첫 충전후 각 합금별로 기판과 활성물질 사이에 형성된 부식층의 성분변화를 알아보기 위하여 WDX를 이용하여 Pb, O, Ca 및 S를 분석한 것이다. 여기에서는 각 합금원소별 대표적 합금인 (a) Pb-0.09Ca, (b) Pb-0.09Ca-1.8Sn, (c) Pb-

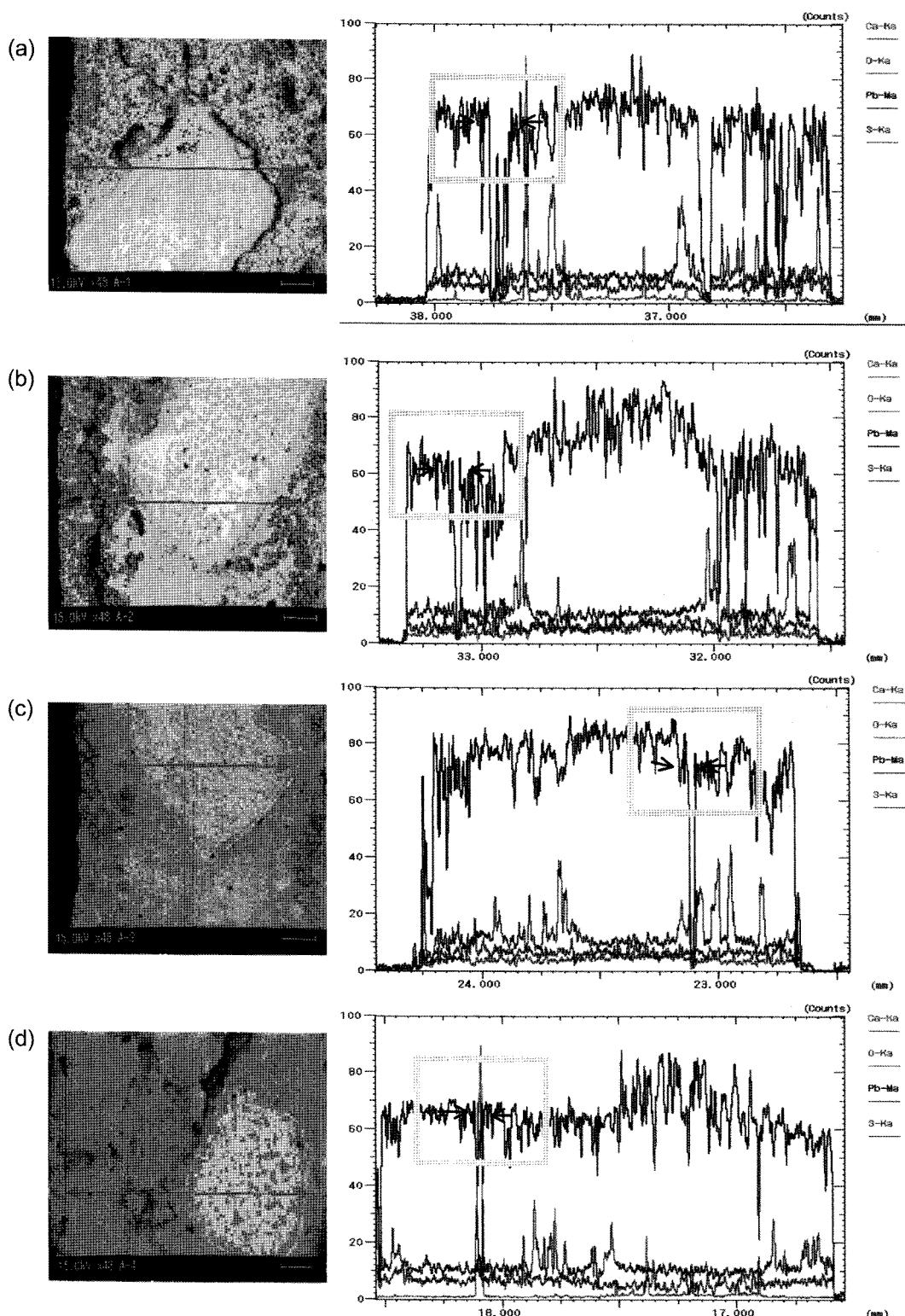
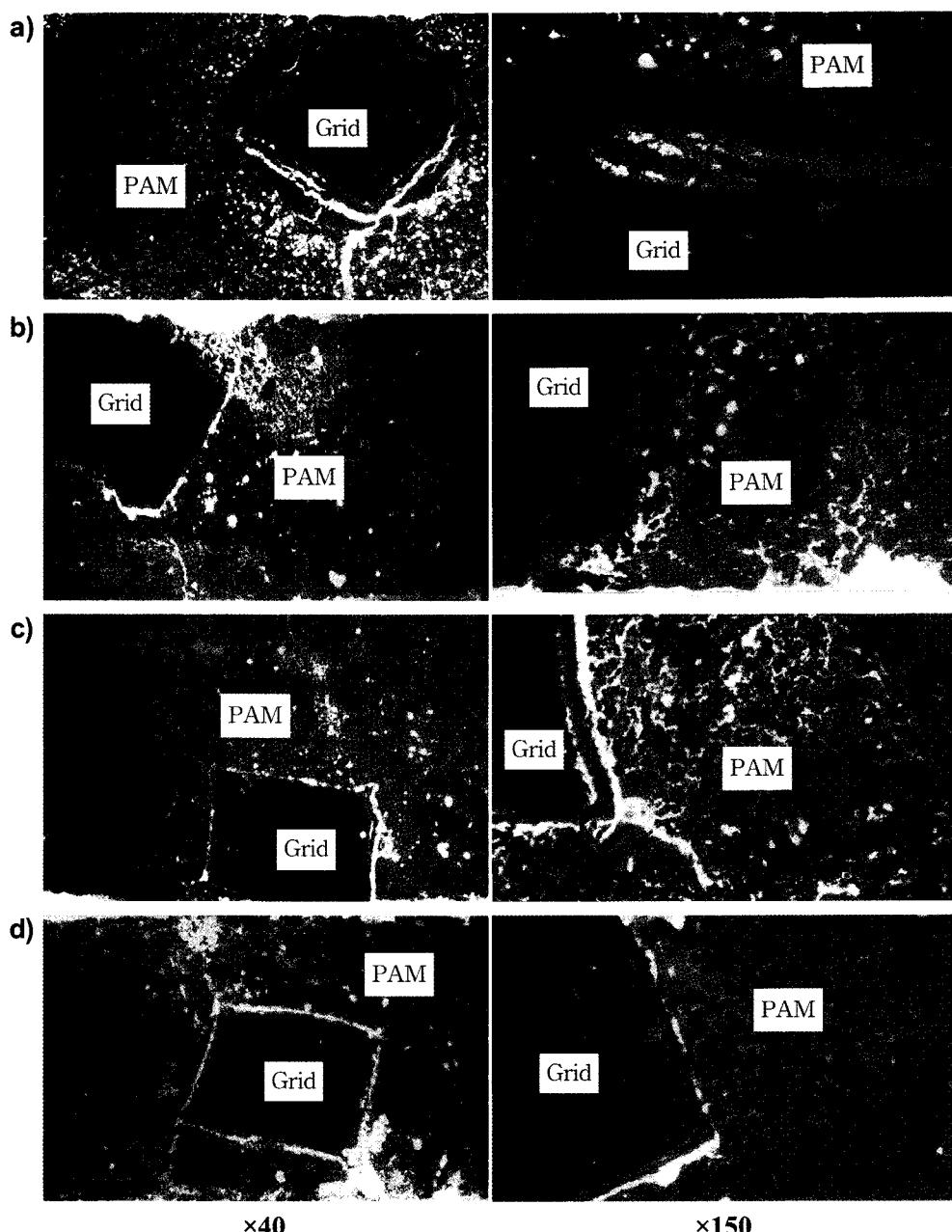


Photo 5. Results of WDX of Pb-alloys after the first charge: (a) Pb-0.09Ca, (b) Pb-0.09Ca-1.8Sn, (c) Pb-0.09Ca-0.6Sn-0.06Ag, (d) Pb-0.09Ca-1.8Sn-0.04Ba.

0.09Ca-0.6Sn-0.06Ag 및 (d) Pb-0.09Ca-1.8Sn-0.04Ba 으로 제조한 극판을 선택하여 조사하였으며 그 결과 Pb는 극판과 활성물질 사이의 계면에서 PbO나 PbSO₄로 산화함으로써 감소하는 경향을 나타내고 산소는 PbO의 생성에 따라 약간 증가하는 양상을

보이고 있다. 따라서 계면 간격은 부식층의 두께로 볼 수 있으며 Ca이 첨가된 경우에는 계면이 두껍게 나타났고 Ag, Sn 및 Ba 순으로 얇게 나타나 있으며 이들 합금원소의 첨가가 PbO의 생성을 억제 시켜 부식층이 얇게 나타난 것으로 판단된다.



*White: PbSO_4 , *Red: PbO_2 , *Yellow: PbO *Dark yellow: Corrosion layer

Photo 6. Polarized optical micrographs showing the interfaces between the grid and active material after the first charge: (a) $\text{Pb}-0.09\text{Ca}$, (b) $\text{Pb}-0.09\text{Ca}-1.8\text{Sn}$, (c) $\text{Pb}-0.09\text{Ca}-0.6\text{Sn}-0.06\text{Ag}$, (d) $\text{Pb}-0.09\text{Ca}-1.8\text{Sn}-0.04\text{Ba}$.

3.1.6 첫 충전 후 극판의 부식거동

첫 충전 후 활성물질과 기판사이의 부식거동을 살펴보기 위해서 편광현미경(LPM; Light polarization microscope)를 사용하여 계면상태와 각 생성물의 조성을 조사하였다.

사진 6은 각 합금으로 제조한 극판의 전지를 첫 충전한 후 활성물질과 기판 사이의 계면을 촬영하여 각 생성물을 색상별로 나타낸 사진이다. 여기서 (a)는 $\text{Pb}-0.09\text{Ca}$ 의 것이고 (b)는 $\text{Pb}-0.09\text{Ca}-1.8\text{Sn}$, (c)는 $\text{Pb}-0.09\text{Ca}-0.6\text{Sn}-0.06\text{Ag}$, d)는 $\text{Pb}-0.09\text{Ca}-1.8\text{Sn}-0.04\text{Ba}$ 의 계면사진이다. 이 사진을 각 합금별로 비

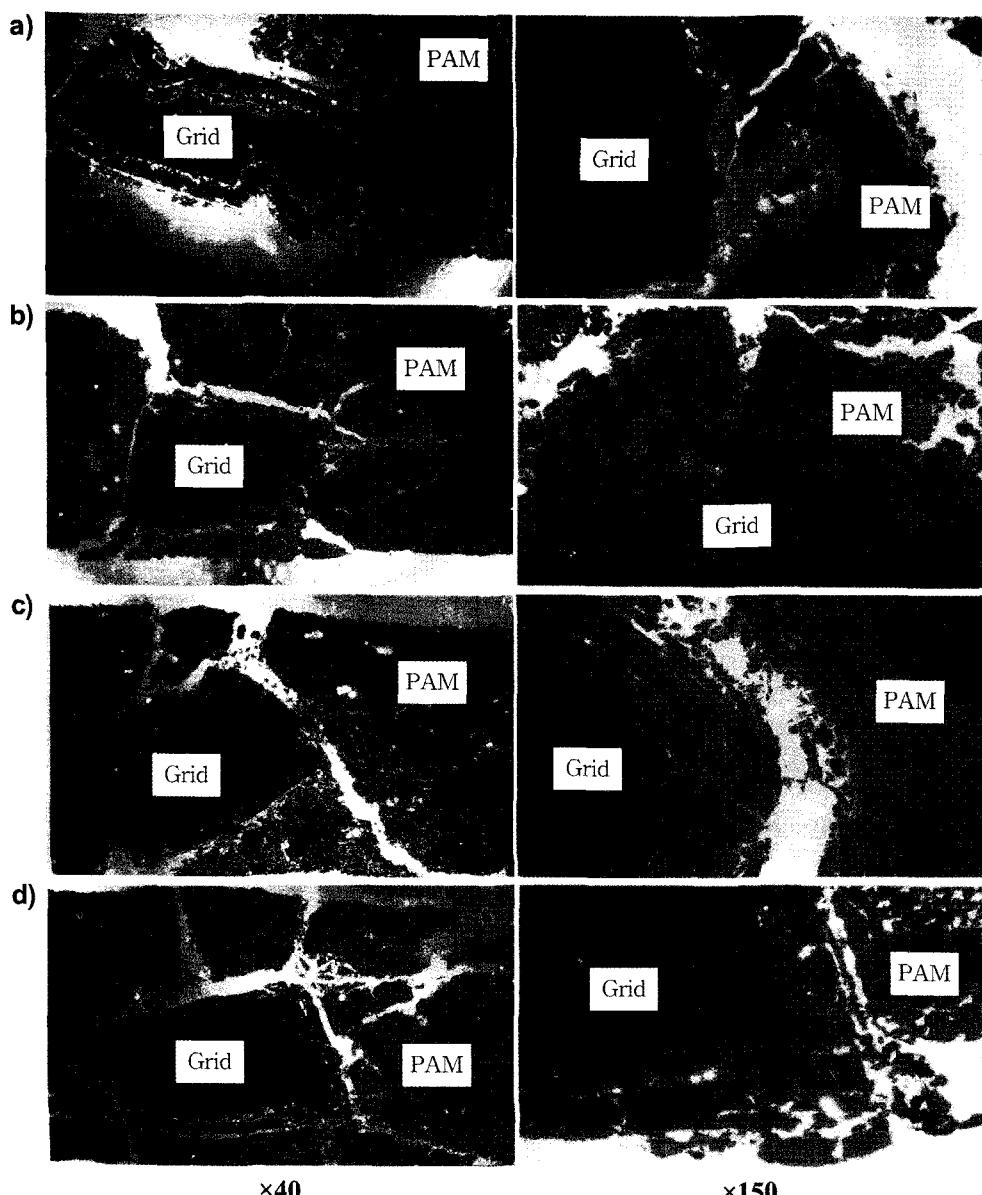
교해 보면 앞의 WDX 결과에서 고찰한바와 같이 Ca만 첨가된 (a)가 가장 많이 부식된 형태이고 이를 확대한 사진을 보면 PbO 층인 노란색부분이 가장 넓게 나타나 있다. 또 먼저 보고된 연구보고서⁵⁾에서 입계를 따라서도 부식된 양상을 보이고 있는데 이는 조직 미세화로 인해 입계의 면적이 증가하는데서 초래되는 현상으로 판단된다. 즉 입계에 Pb_3Ca 가 석출되어 그 부위에서 쉽게 부식이 발생하여 $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO}$ 로의 반응을 촉진시켜 다른 합금의 경우보다 PbO 의 양이 많이 생성된 것으로 판단된다. 이것은 활성물질과 기판사이의 계면을 촬영한 SEM

사진 분석결과인 사진 1~4를 더 명확하게 밝혀주고 있다. Sn이 첨가된 (b)는 Ca이 첨가된 경우보다 PbO층이 더 얇고 훨씬 안정된 계면 양상을 보이고 있으며 이는 Prengaman⁸⁾이 보고한 내용과 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 Sn이 Ca과 반응하여

Pb_3Ca 의 형태보다 더 안정한 $(PbSn)_3Ca-Sn_3Ca$ 석출물을 형성하여 내식성을 향상시키기 때문으로 판단된다. 또 Pb-Ca-Sn 합금에 Ag를 첨가한 c)는 Sn만 첨가하였던 경우보다는 PbO층이 약간 두껍지만 계면의 부식형태는 안정된 모습을 보이고 있다. 그

Table 3. Analysis, from the polarized optical micrographs, of the products formed at the interface between the grid and active material after the first charge

Samples	α -PbO ₂	β -PbO ₂	PbSO ₄	PbO	Pb
Pb-0.09Ca	5%	30%	7%	8%	50%
Pb-0.09Ca-1.8Sn	9%	31%	3%	3%	54%
Pb-0.09Ca-0.6Sn-0.06Ag	12%	33%	4%	4%	47%
Pb-0.09Ca-1.8Sn-0.04Ba	7%	28%	3%	3%	59%



*White: PbSO₄, *Red: PbO₂, *Yellow: PbO *Dark yellow: Corrosion layer

Photo 7. Polarized optical micrographs showing the interfaces between the grid and active material after 4 overcharge life cycle test: (a) Pb-0.09Ca, (b) Pb-0.09Ca-1.8Sn, (c) Pb-0.09Ca-0.6Sn-0.06Ag, (d) Pb-0.09Ca-1.8Sn-0.04Ba.

리고 Pb-Ca-Sn에 Ba을 첨가한 (d)는 위의 세 가지 경우보다 PbO층이 얇으며 계면도 가장 안정된 부식 양상을 보이고 있다.

표 3은 사진 6에서 관찰된 각 생성물을 나타낸 것이다. 이를 보면 Pb-Ca합금을 전극으로 사용한 경우의 PbO 생성량이 가장 많고 Sn, Ag 및 Ba을 첨가한 합금 극판에서는 PbO의 비율이 Pb-Ca 합금 경우의 절반이하로 낮게 나타났다. 이는 앞에서 고찰하였던 바와 같이 Ca은 Pb \rightarrow PbO의 반응을 촉진시키지만 내부에 아결정립계를 생성하게하는 Sn, Ag 및 Ba이 첨가된 합금은 PbO \rightarrow PbO_n 또는 PbO \rightarrow PbO₂로의 반응을 촉진시켜 기판의 내식성을 향상시킨다는 T. Rogachev의 보고^{9,10}와 일치한다.

3.2 75°C 과충전 수명 4 사이클 진행 후 극판의 부식 생성물

사진 7은 과충전 수명 4 사이클 후 활성물질과 기판 사이의 계면을 편광현미경으로 촬영하여 각 생성물을 색상별로 나타낸 사진이다. 여기에서 (a)는 Pb-0.09Ca이고 (b)는 Pb-0.09Ca-1.8Sn, (c)는 Pb-0.09Ca-0.6Sn-0.06Ag, (d)는 Pb-0.09Ca-1.8Sn-0.04Ba의 계면사진이다. 기판의 부식상태를 각 합금별로 비교해 보면 Pb 기판에 Ca만 첨가된 (a)는 기판 주위에 분포하고 있는 부식층이 기판의 내부로 성장되어 있어 이 사진만으로도 기판의 형상변형이 예상되고 부식 또한 가장 많이 진행되었음을 알 수 있으며 이를 확대한 사진을 보면 PbO층인 노란색 부분이 넓게 나타나 있어 기판 내부까지 입계부식이 진행된 것으로 생각할 수 있다⁹. 이런 양상은 다른 합금에 비해 특히 심하게 나타나 있다. Sn이 첨가된 (b)는 부식양상을 보이고 있지만 Pb-0.09Ca 합금 경우보다 PbO층이 더 얇으며 내부까지는 부식이 진행되어 있지 않다. 이는 Sn이 Ca과 반응하여 (PbSn)₃Ca 또는 Sn₃Ca를 형성하여 내식성을 향상시키기 때문이라는 보고^{11,12}와 일치되는 내용이다. 또 Pb-Ca-Sn 합금에 Ag를 첨가한 (c)는 PbO층이 Pb-0.09Ca 합금보다는 얕으며 계면의 부식형태도 비교적 안정된 모습을 보이고 부식이 기판 내부까지는 진행되지 않은 모습을 보이고 있다. Ba을

첨가한 (d)는 Sn을 첨가한 경우나 Ag를 첨가한 경우보다 더 안정된 부식특성을 보이고 있으며 계면도 가장 안정된 부식 양상을 보이고 있다.

표 4는 사진 7에서 검출된 각 생성물을 나타낸 것으로 이를 살펴보면 Pb-0.09Ca 합금 기판을 사용한 경우가 다른 합금 기판을 사용한 경우에 비해 PbO가 월등히 많이 나타나 있어 상대적으로 부식이 많이 진행되었음을 알 수 있다. 또 Sn을 단독 및 Ba와 복합 첨가한 합금들을 기판으로 사용한 경우는 PbO가 2%의 적은 량으로 비슷하게 나타났으며 이상의 결과로부터 Sn, Ag 및 Ba이 단독 또는 복합적으로 첨가된 합금 기판은 내식성을 향상시킨다는 사실을 입증할 수 있다.

5. 결 론

연축전지용 Pb 기판 합금의 기계적 특성과 내식성을 향상시키기 위하여 Pb에 Ca, Sn, Ag 및 Ba를 단독 또는 복합첨가한 합금으로 조립한 전지의 수명 시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Pb-Ca 합금에서 Ca 함량이 증가할수록 극판의 부식계면의 두께가 점차적으로 두꺼워졌다.
- 2) Pb-Ca-Sn 합금에서 Sn 함량이 증가할수록 부식계면의 평균두께는 점진적으로 감소하였다.
- 3) Ag 함량이 증가할수록 기판과 활성물질 사이에 형성된 부식계면의 두께는 감소되었다.
- 4) Pb-Ca-Sn 합금에 Ba 함량이 증가할수록 부식생성물 층의 두께가 감소하였지만 Ba의 함량이 0.02 wt.% 이상일 때는 큰 차이를 보이지 않았다.

참고문헌

1. E. Voss, A. Winsel, ILZRO Project LE-277, Progress Rep. No. 8, International Lead-Zinc Research Organization, Research Triangle park, NC (DEC. 31, 1981).
2. E. Voss, U. Hullmeine, J. Power Sources, 30 (1990) 209.
3. E. J. Ritchie, J. Burhank, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 299.

Table 4. Analysis, from the polarized optical micrographs, of the products formed at the interfaces between the grid and active material after 4 overcharge life cycle test

Samples	α -PbO ₂	β -PbO ₂	PbSO ₄	PbO	Pb
Pb-0.09Ca	3%	35%	6%	12%	44%
Pb-0.09Ca-1.8Sn	10%	45%	-	2%	43%
Pb-0.09Ca-0.6Sn-0.06Ag	11%	42%	-	-	47%
Pb-0.09Ca-1.8Sn-0.04Ba	8%	33%	2%	2%	55%

4. D. Pavlov, Journal of Power Sources, 53 (1995) 9.
5. S. W. Oh, H. C. Choe, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 39 (2006) 1.
6. D. Pavlov, B. Manhahov, Maha, N. Penazzo, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 27.
7. Rao. United States Patent. No; 5434025.
8. R. David Pregaman. The Battery Man, September (1997) 17.
9. T. Rogachev, Journal of Power Sources, 23 (1988) 331.
10. D. Pavlov, T. Togachev, Electrochim. Acta, 31 (1986) 241.
11. R. D. Pregaman, Journal of Power Sources, 53 (1995) 207.
12. J. Hertz, C. Fornasieri, J. P. Hilger, M. Notin, Proceedings LABAT '93, Varna, Bulgaria (1993) 42.