

УДК 544.651.23

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ(II), ФТОРИДА КОБАЛЬТА(II) И ОКСИДА МОЛИБДЕНА(VI) В ТЕРМОАКТИВИРУЕМОМ ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА

© 2023 г. О. В. Волкова^{a, *}, В. В. Захаров^a, С. В. Першина^a,
Б. Д. Антонов^a, А. А. Панкратов^a

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: olga@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 27.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Исследованы разрядные характеристики элементов термоактивируемого химического источника тока (ТХИТ), содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$. Установлено, что оксид молибдена стабилизирует разрядное плато и повышает напряжение разряда, при температурах выше 530°C . Разрядная кривая имеет ступенчатый характер. Количество ступеней разрядной кривой определяется условиями работы ТХИТ. Низковольтная ступень (менее 0.4 В), соответствует восстановлению молибдатов лития, которые образуются при взаимодействии оксида молибдена с продуктами восстановления галогенидов переходных металлов. Проведено исследование продуктов восстановления катодной смеси методами РФА, СТА и РЭМ. Установлено, что в процессе разряда элемента ТХИТ происходит восстановление исходных компонентов катодной смеси до металлов, которые формируют дендритную матрицу. ДСК кривые солевой фракции, образующейся в процессе электрохимических реакций, имеют ряд термоэффектов, соответствующих температурам совместного плавления тройной смеси галогенидов лития LiF--LiCl--LiBr и эвтектик двойных систем LiF--LiCl , $\text{LiCl--Li}_2\text{O}$, в которых растворены галогениды переходных металлов и молибдаты лития.

Ключевые слова: термоактивируемые химические источники тока, катод, фторид кобальта, хлорид никеля, оксид молибдена

DOI: 10.31857/S0235010623050110, **EDN:** YUNHEQ

ВВЕДЕНИЕ

Термоактивируемые химические источники тока (ТХИТ) зарекомендовали себя как компактные энергоустановки, обладающие высокой удельной мощностью, длительным сроком хранения и устойчивостью к различным внешним воздействиям [1–10]. Одно из направлений дальнейшего развития ТХИТ связано с увеличением времени их работы. Это позволило бы существенно расширить область применения ТХИТ как в спецоборудовании, так и для гражданских целей. Наиболее часто, рассматривая данную задачу, используют конструкционные решения, например, уменьшение площади поверхности корпуса батареи ТХИТ, включение в состав батареи дополнительных элементов ТХИТ, емкость которых расходуется на поддержание теплового баланса. Другим направлением решения тепловой задачи является расширение диапазона рабочих температур без потери мощностных характеристик ТХИТ. Для источников с удельной энергоемкости свыше $50 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$, как правило, используют электрохимическую пару LiB--NiCl_2 . Хлорид никеля обладает относительно невысокой теоретиче-

ской емкостью ($0.413 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), однако, благодаря высокому коэффициенту использования (до 80% от теоретической емкости), он успешно конкурирует с сульфидными катодными материалами (FeS ; FeS_2). Помимо этого, он обладает высокими значениями плотности токов обмена [11] и достаточно низкой коррозионной активностью. Применение литий–борного композита в качестве анодного материала ТХИТ, прежде всего, обусловлено его высокой емкостью (до $2.5 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), и низкой поляризацией (менее 250 мВ при плотности $100 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$, в расплаве LiF–LiCl–LiBr). Вместе с тем, данный материал обладает достаточно широким диапазоном рабочих температур. Так как структура литий–борного композита представляет собой тугоплавкую матрицу состава Li_7B_6 , заполненную литием, то нижняя граница его рабочего диапазона соответствует температуре плавления металлического лития 180.5°C . Верхний предел, определяет температура разрушения матрицы Li_7B_6 (760°C). Диапазон рабочих температур катодных материалов, как правило, лежит в области более высоких температур. В частности, для хлорида никеля, при плотности от $10 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$, он составляет $500\text{–}900^\circ\text{C}$. В результате, интервал рабочих температур элемента ТХИТ на основе LiB–NiCl_2 довольно узок, и составляет $500\text{–}700^\circ\text{C}$. При расширении диапазон рабочих температур ТХИТ, предпочтение отдается области более низких температур. Это позволяет существенно снизить затраты как на разогрев самого источника, так и на экранирование теплопередачи от нагревателей и элементов ТХИТ на корпус батареи, температура которого, обычно, не должна превышать $150\text{–}200^\circ\text{C}$. Ранее нами были исследованы разрядные характеристики ТХИТ на основе катодных смесей $\text{NiCl}_2\text{–CoF}_2$, $\text{NiCl}_2\text{–CoCl}_2$ [12, 13]. Было установлено, что добавка галогенидов кобальта позволяет снизить рабочую температуру источника. Однако, разрядные кривые, снятые при температуре выше 500°C и плотности тока более $0.5 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, теряли свою стабильность. В работах [14–16], было показано, что добавки оксидов переходных металлов могут оказывать стабилизирующее действие на работу ТХИТ на основе электрохимической пары LiB–NiCl_2 . Поэтому, представляет интерес исследование более многокомпонентных катодных смесей, содержащих галогениды и оксиды переходных металлов.

В данной работе проведено исследование разрядных характеристик и продуктов восстановления элементов ТХИТ на основе смесей хлорида никеля(II), фторида кобальта(II) и оксида молибдена(VI). Фториды переходных металлов способны образовывать пассивационную пленку на границе катод|сепаратор, что препятствует растворению активных катодных компонентов в электролите. Это позволяет замедлить процесс деградации электролита и потери емкости катода. Оксид молибдена(VI) в смеси с хлоридом никеля позволяет получать длительное разрядное плато при температурах выше 500°C .

Целью работы является исследование разрядные характеристики и продуктов восстановления ТХИТ на основе смесей хлорида никеля(II), фторида кобальта(II), оксида молибдена(VI). Определение механизма восстановления твердофазного катода. Понимание данного процесса существенно облегчит в дальнейшем выбор катодного материала для батарей ТХИТ с заданными характеристиками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении элементов ТХИТ были использованы реактивы марки “ч. д. а.”. Исходные навески хлорида никеля(II), фторида кобальта(II) и оксид молибдена(VI) гомогенизировали в агатовой ступке и спрессовывали в таблетки. При формировании элемента ТХИТ использовали токоотводы чашечной конструкции, в которые помещались активные электродные компоненты. В качестве отрицательного электрода использовали литий – борный композит с содержанием бора 24 мас. % [17]. Анодный материал брали в избыточном количестве, что гарантировало лимитирующую роль ка-

тода в разрядных характеристиках элемента ТХИТ. В качестве сепаратора применяли низкоплавкую смесь галогенидов лития $22\text{LiF}-31\text{LiCl}-47\text{LiBr}$ (мол. %) с температурой плавления 430°C , загущенную $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Все операции по изготовлению и исследованию элемента ТХИТ проводили в сухом аргоновом боксе.

Разряд электрохимических ячеек проводили в гальваностатическом режиме с помощью электрохимической рабочей станции “Zahner IM6”.

Морфологию продуктов восстановления катода исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с беззотным энергодисперсионным детектором X-Act ADD + JSM-5900LV (Jeol, Япония), пространственное разрешение 3 нм (2.5 нм с катодом LaB6).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре “Rigaku D/MAX-2200VL/PC” (Rigaku, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения в диапазоне брегговских углов 2θ от 10° до 85° с шагом 0.02° .

Для синхронного термического анализа (СТА) использовали термический анализатор “STA 449 F1 Jupiter” (NETZSCH). Измерения проводили в графитовых тиглях в интервале температур $35\text{--}650^\circ\text{C}$, скорость нагрева/охлаждения — $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Измерительную ячейку с образцом продували аргонном со скоростью 50 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения “NETZSCH Proteus”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ на основе твердофазных катодных смесей $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$ в токовом диапазоне $0.5\text{--}2\text{ А}/\text{см}^2$. Схема конструкции элемента ТХИТ представлена на врезке рис. 1. Ранее нами было показано, что добавка $10\text{--}20$ мас. % CoF_2 в хлорид никеля позволяет понизить значения диапазона рабочих температур элементов ТХИТ на $50\text{--}70^\circ\text{C}$ [12]. Нижняя граница температурного интервала элементов ТХИТ на основе двойных смесей $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$, позволяющего реализовать разрядное плато при плотностях тока $0.25\text{--}0.5\text{ А}/\text{см}^2$, составляет 460°C , верхняя 530°C . При более высоких температурах, разрядные кривые теряют свою стабильность и показывают более низкие электрические характеристики, чем ТХИТ на основе чистого хлорида никеля (рис. 1, кривые 2, 3). Мы считаем, что основной причиной подобного поведения разрядных кривых является изменение морфологии продуктов восстановления катода при введении в него фторида кобальта. Данная добавка способствует образованию, в процессе восстановления катода, более рыхлой металлической губкой с менее развитой поверхностью, частично заполненной литий-проводящей солевой фракцией. В результате возрастает удельное сопротивление катода и увеличивается вероятность нарушения контакта между восстановленной частью катода и его активными компонентами. Одним из решений данной проблемы может являться введение в состав солевой фракции продуктов восстановления катода, компонента обладающего смешенной проводимостью. Это повысит дисперсность, образующегося металлического осадка, и обеспечит снижение сопротивления продуктов восстановления. В качестве исходного материала для образования такого компонента нами был выбран оксид молибдена. Данное соединение, входя в состав катодных материалов на основе галогенидов переходных металлов, в процессе их восстановления, образуют расплавы галогенидов и молибдатов лития [9, 14]. Исследование разрядных характеристик элементов ТХИТ на основе тройных смесей $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$ показало, что данные материалы позволяют сохранить преимущества катодов $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ в температурном диапазоне $460\text{--}530^\circ\text{C}$, и обеспечивают более высокие, стабильные характеристики при температурах $550\text{--}600^\circ\text{C}$ (рис. 1, 2). При плотности тока менее $1\text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, длительность разрядного плато составляет порядка $0.7\text{C}/C_{\text{NiCl}_2}$. Разрядные кривые заканчиваются низковольтной ступенью (менее 0.4 В),

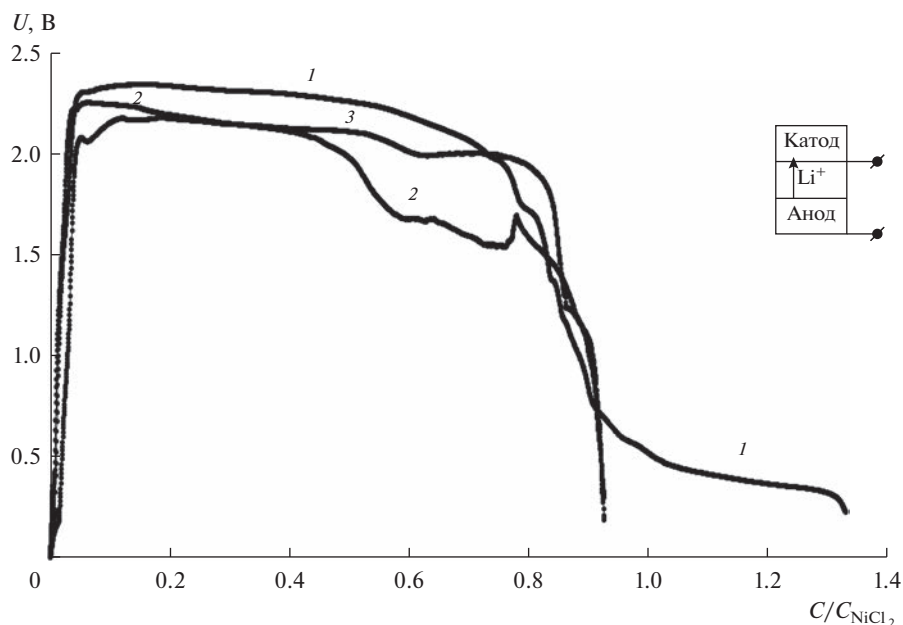


Рис. 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ с различными катодами: 1 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (10 мас. %); 2 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %); 3 – NiCl_2 . Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 550^\circ\text{C}$. Врезка: схема конструкции элемента ТХИТ.

длительность которой определяется количеством оксида молибдена в составе исходной катодной смеси. Мы полагаем, что данная ступень соответствует восстановлению молибдатов лития до металлического молибдена. При более высокой плотности тока, разрядное плато разбивается на две ступени с разностью в напряжении $0.25\text{--}0.3 \text{ В}$ (рис. 3). Оптимальным соотношением компонентов катодной смеси для рассматриваемых условий разряда ТХИТ является $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (10 мас. %).

Состав продуктов восстановления катодной смеси определяли методом РФА. На дифрактограммах образцов с отбором электрической емкости менее $0.9 C_{\text{NiCl}_2}$, присутствуют линии, относящиеся к галогенидам переходных металлов исходной катодной смеси, хлориду лития, металлическому Ni и Co, а также линии, которые мы относим к соединениям на основе молибдатов лития (рис. 4). Вследствие малой интенсивности последних линий, их однозначная идентификация в составе многофазного образца не возможна. При разрядах ТХИТ с отбором емкости более $0.9 C_{\text{NiCl}_2}$, на дифрактограммах полностью отсутствуют линии исходных компонентов катодной смеси. На данном этапе разряда происходит восстановление молибдата лития до металлического молибдена, о чем свидетельствуют линии оксида лития и молибдена на дифрактограммах соответствующих образцов.

Исследование морфологии продуктов катодной реакции смесей $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$ показало, что введение оксидной добавки позволяет снизить рыхлость образцов, вызванную присутствием фторида кобальта. Для сравнения, на рис. 5 представлены микрофотографии продуктов восстановления хлорида никеля и его смесей, полученные при идентичных условиях разряда. Во всех случаях восстановленные металлы формируют дендритную матрицу. Образование более плотных осадков снижает вероятность

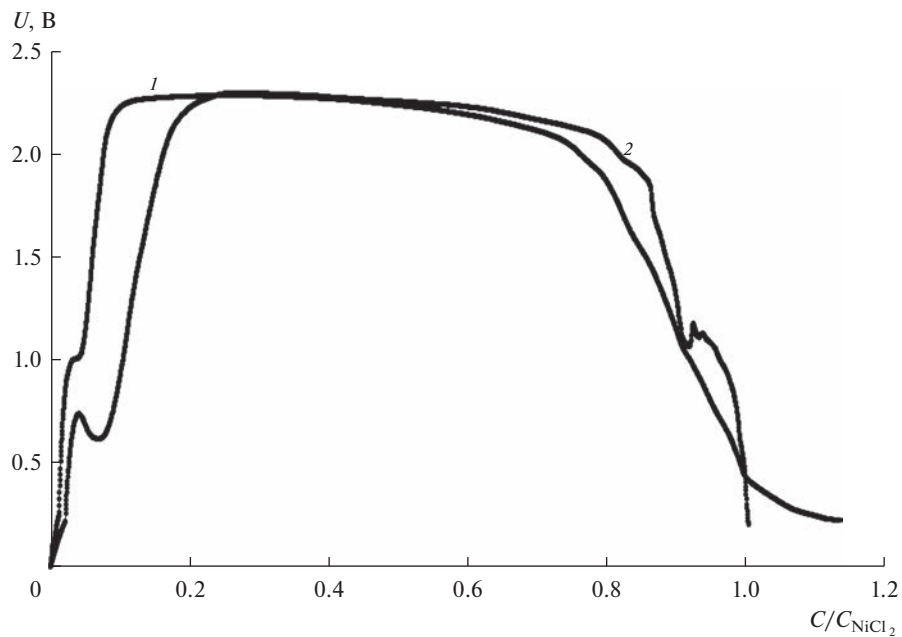


Рис. 2. Разрядные кривые элементов ТХИТ с различными катодами: 1 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (10 мас. %); 2 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %). Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 470^\circ\text{C}$.

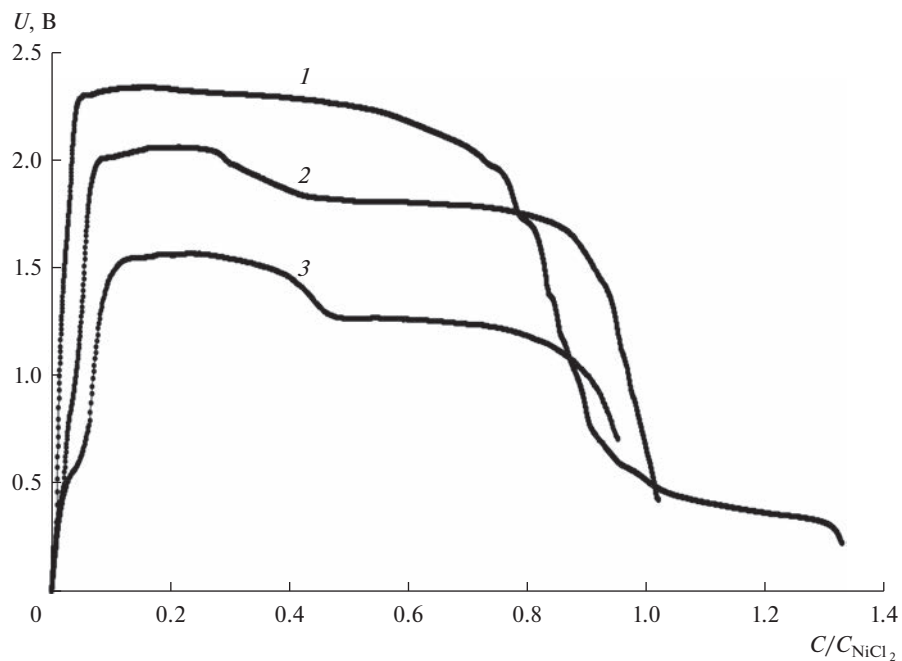


Рис. 3. Разрядные кривые элементов ТХИТ $\text{Li--B/NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (10 мас. %), снятые при различных плотностях тока разряда: 1 – 0.5; 2 – 1; 3 – $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. $T_{\text{разр}} = 550^\circ\text{C}$.

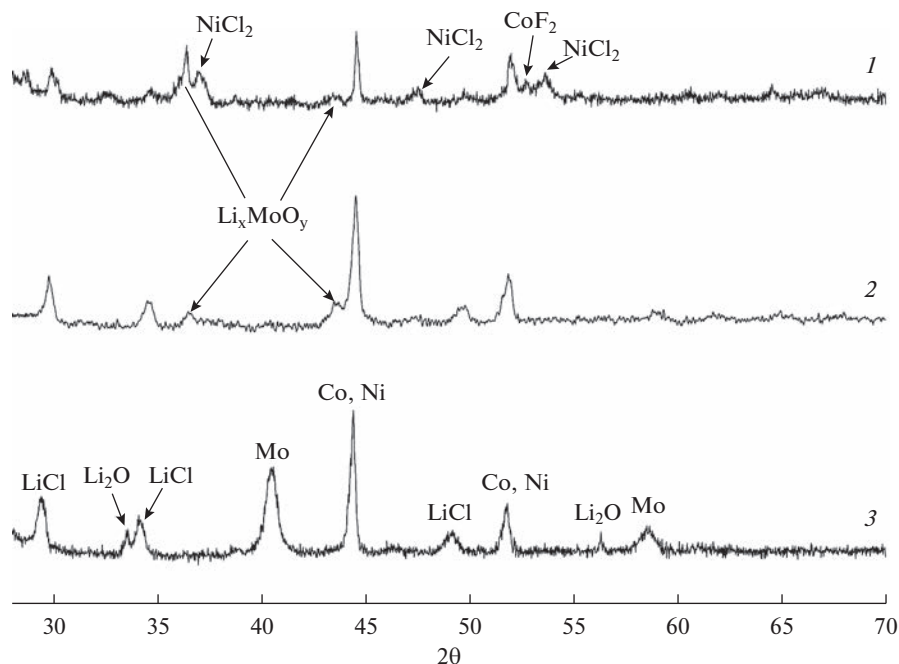


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов восстановления катодных смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (10 мас. %) при различном отборе емкости: 1 – $0.25C_{\text{NiCl}_2}$; 2 – $0.9C_{\text{NiCl}_2}$; 3 – $1.3C_{\text{NiCl}_2}$. Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 470^\circ\text{C}$.

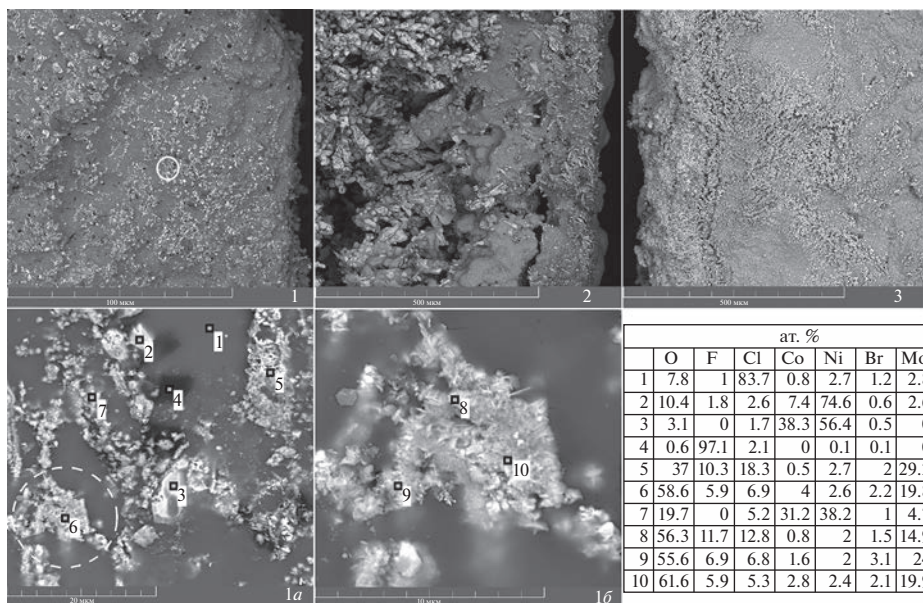


Рис. 5. СЭМ поперечного среза продуктов катодной реакции элементов ТХИТ, полученных при максимальном отборе электрической емкости плотностью тока $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 470^\circ\text{C}$: 1, 1а и 1б – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %)– MoO_3 (20 мас. %) при разном увеличении; 2 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %); 3 – NiCl_2 .

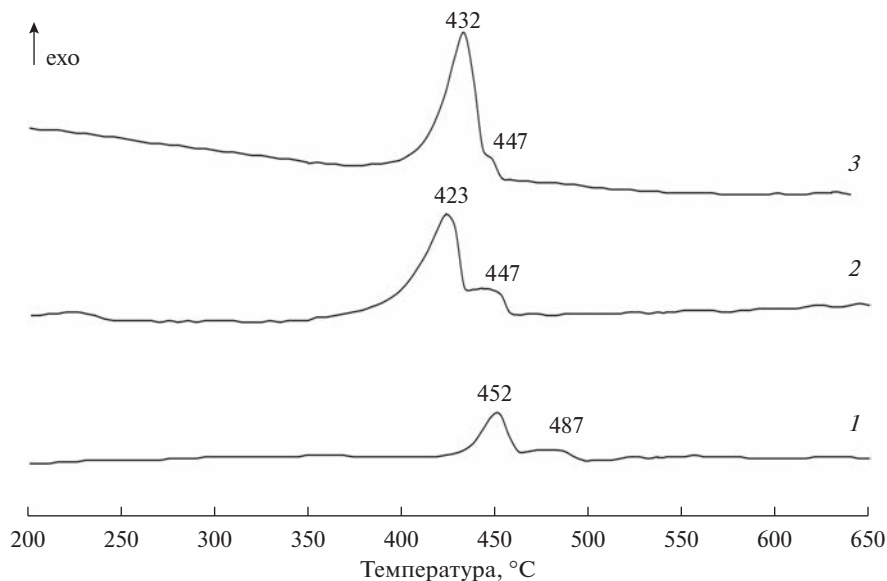


Рис. 6. ДСК кривые продуктов восстановления различных катодов элементов ТХИТ, полученных при максимальном отборе электрической емкости: 1 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %); 2 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %) --MoO_3 (10 мас. %); 3 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %) --MoO_3 (30 мас. %). Условия разряда элементов ТХИТ: плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 500^\circ\text{C}$.

разрыва дендритной матрицы, что способствует формированию стабильного разрядного плато. Образцы тройной катодной смеси содержат два вида дендритов. Более крупные из них, формируются в результате восстановления галогенидов переходных металлов, и представляет собой интерметаллиды никеля и кобальта (рис. 5, спектры 2 и 3). Второй вид дендритов имеет игольчатую форму и содержит, преимущественно, атомы молибдена и кислорода в соотношении 1 : 3. Так как данные РФА свидетельствуют о восстановлении оксида молибдена (рис. 4, дифрактограмма 3), мы относим данные образования к металлическому молибдену, покрытому окисной пленкой на основе оксида лития. Энергодисперсионный анализ солевой фракции показал, что в ее составе преобладают галогениды лития (рис. 5, спектры 1 и 4). Присутствие небольшого количества атомов бром обусловлено диффузией бромида лития из сепаратора в процессе разряда элемента ТХИТ.

Результаты СТА продуктов восстановления смесей $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$, с варьированием оксидного компонента от 0 до 30 мас. %, показали, что при максимальном отборе емкости, увеличение содержания MoO_3 в исходном составе катода до 10 мас. %, ведет к смещению пика на кривых ДСК в область более низких температур. Дальнейший рост концентрации оксида молибдена ведет к повышению температуры плавления солевой фракции, входящей в состав продуктов восстановления катода. Мы полагаем, что это обусловлено растворением в галогенидах лития оксида лития с образованием эвтектического состава.

В процессе разряда элемента ТХИТ, характер ДСК кривых продуктов восстановления катодных смесей меняется, в зависимости от величины отбора электрической емкости (рис. 7). При отборе емкости менее $0.4C_{\text{NiCl}_2}$, на ДСК кривых фиксируется два пика (рис. 7, кривая 1). Высокотемпературный пик (605°C) соответствует плавлению

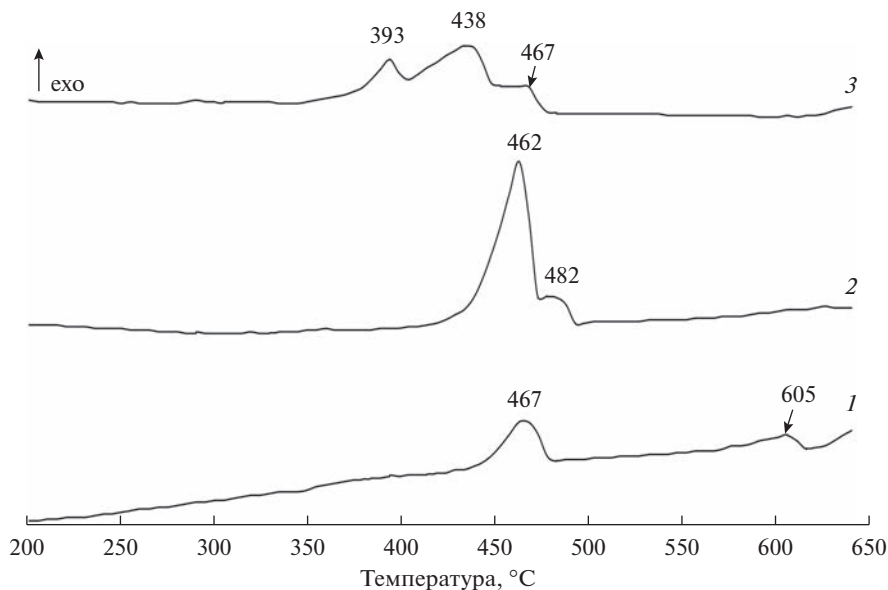


Рис. 7. ДСК кривые продуктов восстановления катодной смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (30 мас. %) при различном отборе емкости: 1 – $0.25C_{\text{NiCl}_2}$; 2 – $0.9C_{\text{NiCl}_2}$; 3 – $1.3C_{\text{NiCl}_2}$. Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 500^\circ\text{C}$.

хлорида лития, образующегося в процессе восстановления хлорида никеля. Данный пик исчезает при дальнейшем отборе емкости. Очевидно, это обусловлено началом восстановления фторида кобальта в приэлектродном слое, обедненном по NiCl_2 . Низкотемпературный пик (467°C), мы относим к температуре плавления смеси на основе галогенидов лития, входящих в состав сепаратора и диффундирующих в катод в процессе разряда элемента ТХИТ. В интервале отбора емкости $0.4\text{--}1.0C_{\text{NiCl}_2}$, идет совместное восстановление хлорида никеля и фторида кобальта, которое на ДСК кривых характеризуется сдвоенным пиком (рис. 7, кривая 2). Данные экзоэффекты соответствуют совместному плавлению тройной смеси галогенидов лития LiF--LiCl--LiBr и эвтектики двойной системы LiF--LiCl , в которых растворены галогениды переходных металлов. При отборе емкости более $1.0C_{\text{NiCl}_2}$, начинается восстановление MoO_3 , сопровождающееся смещением сдвоенного пика в область более низких температур и образованием эвтектики системы $\text{LiF--LiCl--LiBr--Li}_2\text{MoO}_4$ с температурой плавления 393.6°C (рис. 7, кривая 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ, содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$. Установлено, что введение оксида молибдена позволяет стабилизировать разрядное плато и повысить напряжение разряда при температурах $550\text{--}600^\circ\text{C}$. Данный эффект обусловлен электрическими и каталитическими свойствами молибдатов лития, образующихся в процессе взаимодействия оксида молибдена с продуктами восстановления катода. При более низких температурах разряда, добавка MoO_3 не оказывает существенного влияния на характе-

ристики элемента ТХИТ. Оптимальным составом катодной смеси для рассматриваемых режимов работы элементов ТХИТ является $\text{NiCl}_2\text{—CoF}_2$ (15 мас. %)— MoO_3 (10 мас. %). Разрядное плато формируется восстановлением галогенидов переходных металлов исходной катодной смеси до металлов Ni и Co. Процесс восстановления протекает по двухэлектронному механизму, в среде расплава на основе галогенидов и молибдатов лития. Максимальная емкость разрядного плато составляет $0.33 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology Part IIIa: FeS_2 cathode material // *J. Power Sources*. 2008. **177**. P. 595–609.
2. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // *J. Power Sources*. 2004. **136**. P. 240–245.
3. Nelson P.A. Advanced high-temperature batteries // *J. Power Sources*. 1990. **29**. P. 565–577.
4. Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // *J. Power Sources*. 2003. **115**. P. 360–366.
5. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // *J. Power Sources*. 2006. **160**. P. 1456–1464.
6. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // *J. Power Sources*. 2008. **178**. P. 456–466.
7. Masset P.J. Thermal stability of FeS_2 cathode material in “thermal” batteries: effect of dissolved oxides in molten salt electrolytes // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P. 596–602.
8. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium(III) chloride in a thermal battery // *Russian Metallurgy*. 2017. № 8. P. 655–659.
9. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium(III) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 201–204.
10. Volkova O.V., Zakharov V.V., Plaksin S.V., Il'ina E.A., Pankratov A.A. Electroreduction of cobalt(II) chloride and cobalt(II) fluoride mixtures in a thermally activated chemical current source // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 159–164.
11. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
12. Волкова О.В., Захаров В.В., Ильина Е.А., Антонов Б.Д., Панкратов А.А. Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и фторида кобальта(II) в термоактивируемом химическом источнике тока // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 418–429.
13. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E.A., Pankratov A.A. Electroreduction of nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride mixtures in a heat activated battery // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 118–128.
14. Волкова О.В., Захаров В.В., Вовкотруб Э.Г., Плаксин С.В., Першина С.В. Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и оксида молибдена(VI) в термоактивируемом химическом источнике тока // *Расплавы*. 2019. № 5. С. 411–422.
15. Волкова О.В., Захаров В.В., Першина С.В., Антонов Б.Д., Вахромеева А.Е. Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и оксида вольфрама(VI) в термоактивируемом химическом источнике тока // *Расплавы*. 2021. № 6. С. 647–655.
16. Барнашов С.А., Елисеев А.И., Щеткин Н.М., Загайнов В.А., Королева И.В., Радеева Е.В., Бондаренко А.И. и др. Тепловая батарея. Патент РФ № 2369944, 2007.
17. Захаров В.В. и др. Способ изготовления литий-борного композита и реактор. Патент РФ № 2395603, 2010.

ELECTROREDUCTION OF NICKEL(II) CHLORIDE, COBALT(II) FLUORIDE AND MOLYBDENUM(VI) OXIDE MIXTURES IN A HEAT ACTIVATED BATTERY

O. V. Volkova¹, V. V. Zakharov¹, S. V. Pershina¹, B. D. Antonov¹, A. A. Pankratov¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

The discharge characteristics of the elements of a thermally activated chemical current source (HAB) containing $\text{NiCl}_2\text{—CoF}_2\text{—MoO}_3$ mixtures as a positive electrode are investigated. It is established that molybdenum oxide stabilizes the discharge plateau and increases

the discharge voltage at temperatures above 530°C. The discharge curve has a stepwise character. The number of steps of the discharge curve is determined by the operating conditions of HAB. The low-voltage stage (less than 0.4 V) corresponds to the reduction of lithium molybdates, which are formed by the interaction of molybdenum oxide with the reduction products of transition metal halides. A study of the cathode reduction products by the methods of XRD, STA and SEM was carried out. It is established that during the discharge of the HAB element, the initial components of the cathode mixture are restored to metals that form a dendritic matrix. The DSC curves of the salt fraction formed during electrochemical reactions have a number of thermal effects corresponding to the temperatures of joint melting of a triple mixture of lithium halides LiF–LiCl–LiBr and eutectic dual systems LiF–LiCl, LiCl–Li₂O, in which transition metal halides and lithium molybdates are dissolved.

Keywords: heat activated battery, cathode, cobalt fluoride, nickel chloride, molybdenum oxide

REFERENCES

1. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology Part IIIa: FeS₂ cathode material // *J. Power Sources*. 2008. **177**. P. 595–609.
2. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // *J. Power Sources*. 2004. **136**. P. 240–245.
3. Nelson P.A. Advanced high-temperature batteries // *J. Power Sources*. 1990. **29**. P. 565–577.
4. Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // *J. Power Sources*. 2003. **115**. P. 360–366.
5. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // *J. Power Sources*. 2006. **160**. P. 1456–1464.
6. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // *J. Power Sources*. 2008. **178**. P. 456–466.
7. Masset P.J. Thermal stability of FeS₂ cathode material in “thermal” batteries: effect of dissolved oxides in molten salt electrolytes // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P. 596–602.
8. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium(III) chloride in a thermal battery // *Russian Metallurgy*. 2017. № 8. P. 655–659.
9. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium(III) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 201–204.
10. Volkova O.V., Zakharov V.V., Plaksin S.V., Il'ina E.A., Pankratov A.A. Electroreduction of cobalt(II) chloride and cobalt(II) fluoride mixtures in a thermally activated chemical current source // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 159–164.
11. Baraboshkin A. N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrysstaliation from melt salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
12. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E.A., Antonov B.D., Pankratov A.A. Elektrovosstanovleniye smesey khlorda nikelya(II) i florida kobalta(II) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of mixtures of nickel(II) chloride and Cobalt(II) Fluoride in a thermoactivated chemical current source] // *Rasplavy*. 2022. № 4. P. 418–429. [In Russian].
13. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E.A., Pankratov A.A. Electroreduction of nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride mixtures in a heat activated battery // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 118–128.
14. Volkova O.V., Zakharov V.V., Vovkotrub E.G., Plaksin S.V., Pershina S.V. Elektrovosstanovleniye smesey khlorda nikelya(II) i oksida molibdena(VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of nickel(II) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a heat activated battery] // *Rasplavy*. 2019. № 5. P. 411–422. [In Russian].
15. Volkova O.V., Zakharov V.V., Pershina S.V., Antonov B.D., Vakhromeeva A.E. Elektrovosstanovleniye smesey khlorda nikelya(II) i oksida volframa(VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of nickel(II) chloride and tungsten(VI) oxide mixtures in a heat activated battery] // *Rasplavy*. 2021. № 6. P. 647–655. [In Russian].
16. Barnashov S.A., Eliseev A.I., Shchetkin N.M., Zagaynov V.A., Koroleva I.V., Radetskaya E.V., Bondarenko A.I. Teplovaya batareya [Thermal battery]. RF patent № 2 369 944, 2007. [In Russian].
17. Zakharov V.V. Sposob izgotovleniya litiy-bornogo kompozita i reaktor [Method of manufacturing lithium-boron composite and reactor]. RF patent № 2 395 603, 2010. [In Russian].